

THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS ET DES MELANGES

LES DIAGRAMMES DE PHASE

Cours de 1^{ère} Année Master Chimie

ALLAL FARIDA

MAITRE DE CONFERENCE A L'UNIVERSITE DE LAGHOUAT

Table des matières

Chapitre I : Notions fondamentales sur les solutions et les mélanges	6
I.1. Solutions et les mélanges	6
I.2. Traitement thermodynamique des mélanges	8
I.2.1. Grandeurs molaires partielles	8
I.2.2. Propriétés des grandeurs molaires partielles	8
I.2.3. Le potentiel chimique	10
I.2.4. Les équilibres multiphasiques	11
I.2.5. Relation de Gibbs-Duhem	12
I.3. Traitement thermodynamique des solutions	12
I.3.1. Grandeur molaire apparente	12
I.3.2. Grandeur molaire partielle	12
I.3.3. Dilution infinie	12
I.4. Les échelles de composition dans les solutions	13
I.5. Fugacité	14
I.5.1. Fugacité d'un gaz	14
I.5.2. Fugacité d'un liquide	14
I.5.3. Influence de la température et de la pression sur la fugacité d'un liquide	14
a) Influence de la température	14
b) Influence de la pression	15
I.5.4. Fugacité dans un mélange	15
I.5.5. Fugacité et équilibre multiphasique	16
I.5.7.1. Fugacité d'un gaz	17
I.5.7.2. Fugacité d'un liquide	17
Exercices d'application	18
Chapitre II : Les diagrammes de phases	22
II.1. Définition	22
II.2. Phases et constituants	22
II.3. Règle des phases ou variance	23
II.4. Diagrammes de phases	23
II.4.1. Construction d'un diagramme de phases	23
II.4.2. Lois de Raoult et de Henry	25
II.5. Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur	
II.5.1. Equilibre liquide-vapeur d'un système binaire idéal. Miscibilité totale à l'état liquide	25
II.5.1.1. Diagramme isotherme	26
II.5.1.2. Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de rosée. Lecture du diagramme	27
II.5.1.3. Diagramme d'équilibre isobare	28
II.5.1.4. Lecture du diagramme	28
II.5.1.5. Théorème des moments chimiques	28

II.5.1.6. Potentiel chimique du constituant A_i pour un mélange binaire idéal	30
II.5.2. Equilibre liquide-vapeur d'un système binaire réel avec miscibilité totale en phase liquide	31
II.5.2.1. Ecart à l'idéalité : Diagramme isotherme $P(x)$ à la température T	31
II.5.2.2. Activités des constituants A_i pour les solutions réelles	31 34
II.5.2.3. Diagramme isobare ou isotherme non idéal	
II.5.3. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur non idéal avec miscibilité partielle en phase liquide	37
II.5.4. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur non idéal avec non miscibilité en phase liquide	37
II.6. Diagrammes d'équilibre liquide-solide des mélanges binaires	39
II.6.1. Introduction	39
II.6.2. Equations des courbes de liquidus et de solidus	
II.6.3. Règles de miscibilité à l'état solide	40
II.6.4. Cas des mélanges binaires avec miscibilité totale à l'état solide	41
II.6.5. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide	43
II.6.5.1. Diagramme avec formation d'un mélange eutectique	43
II.6.5.2. Diagrammes avec point eutectoïde	45
II.6.5.3. Diagramme avec formation d'un mélange péritectique	46
II.6.5.4. Diagrammes avec point péritectoïde	47
II.6.5.5. Diagrammes à composés définis	47
Exercices d'application	49
Chapitre III : Les grandeurs d'excès et les modèles thermodynamiques	58
III.1. Les grandeurs d'excès	58
III.2. Les modèles thermodynamiques d'estimation des coefficients d'activité	
III.2.1. Les modèles d'interactions physiques	59
III.2.1.1 Les modèles semi prédictifs	59
III.2.1.1.1. Modèle de solutions régulières	59
III.2.1.1.3 Théorie de Flory et Huggins	59
III.2.1.1.4 Les Modèles de composition locale	62
III.2.1.2 Les modèles prédictifs de contribution de groupes	63
III.2.2. Les modèles d'interactions chimiques	67
III.2.2.1. Les modèles de solvation	71
III.2.2.1.1. Modèle de Kamlet, Taft et al	71
III.2.2.1.2. Modèle LSER	72
III.2.2.2. Les modèles des solutions associées	73
Exercices d'application	75 79

Correction des exercices	82
Bibliographie	101

Liste des figures

Figure II.1 : Pressions de vapeur totale et partielle : Cas d'une solution idéale.....	24
Figure II.2 : Pressions de vapeur totale et partielle : Cas d'un mélange réel	24
Figure II.3 : Construction d'un diagramme de phase.....	28
Figure II.4 : Activités des solutions réelles.....	32
Figure II.5 : Construction d'un diagramme isobare eau-méthanol.....	34
Figure II.6 : Diagrammes binaires isobare et isotherme eau-ammoniac.....	35
Figure II.7 : Diagrammes binaires isobares avec présence d'un azéotrope	36
Figure II.8: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur non idéal avec miscibilité partielle en phase liquide.....	37
Figure II.9: Diagramme binaire et analyse thermique d'un mélange avec miscibilité nulle à l'état liquide.....	38
Figure II.10: Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale en phase solide.....	42
Figure II.11: Diagramme d'équilibre liquide-solide à miscibilité partielle : cas de l'alliage Pb-Sn.....	44
Figure II.12: Construction d'un diagramme d'équilibre de phase.....	45
Figure II.13 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du mélange binaire Fe-C.....	46
Figure II.14: Diagramme d'équilibre de phase binaire Ag-Pt présentant une réaction péritectique.....	47
Figure II.15: Diagramme de phase du système binaire CaO-TiO ₂ avec la présence de composé défini à fusion congruente (CaO,TiO ₂).....	48
Figure II.16: Diagramme de phase du système binaire Mg-Ni avec la présence de composé défini à fusion non congruente (Mg ₂ Ni).....	48

Avant- propos

La thermodynamique des solutions et des mélanges étudie les propriétés énergétiques des systèmes multiconstituants. C'est la science qui gouverne les échanges d'énergie entre les systèmes siège d'une transformation physique ou chimique et le milieu extérieur. Elle trouve ses applications dans la conception et la modélisation des procédés chimiques, nécessitant la connaissance précise des propriétés thermodynamiques des corps pur et des mélanges.

La thermodynamique des solutions et des mélanges est l'une des disciplines fondamentales de la chimie des solutions qui traite des réactions acido-basiques, d'oxydo-réduction, des équilibres de solubilité et de complexation.

Cet ouvrage porte sur la compréhension des diagrammes de phase des systèmes binaires. Il est destiné aux étudiants de 1^{ère} Année Master organique et inorganique du département des sciences de la matière de l'université de Laghouat. Il représente un outil de travail efficace pour les étudiants préparant un Master en chimie organique, inorganique, analytique, chimie physique et génie chimique.

Cet ouvrage comporte trois chapitres.

Le premier chapitre rappelle certaines définitions et relations de bases, comme les échelles de composition et leurs formules de conversion : fraction molaire, molalité, molarité, fraction massique. La fugacité, le potentiel chimique, l'activité sont aussi présentés dans ce chapitre.

Au chapitre II, nous présentons les diagrammes de phases binaires liquide-vapeur et liquide-solide.

Le chapitre III comporte les grandeurs d'excès et les modèles thermodynamiques des coefficients d'activité.

Cet ouvrage se termine par les solutions des exercices évoqués dans les chapitres précédents.

Chapitre I: Notions fondamentales sur les solutions et les mélanges

I.1. Les solutions et les mélanges

Une solution peut être liquide ou solide. On distingue le solvant : composé majoritaire et le soluté : composé minoritaire. Le solvant est généralement un composé pur. Il peut être aussi formé par un mélange de composition déterminée.

Dans les solutions, nous constatons deux échelles de composition :

Fraction molaire x_s du solvant

Molalité m_i , molarité c_i ou fraction molaire x_i pour les solutés.

Un mélange peut être liquide, solide ou gazeux. Les solutions non ioniques sont presque toujours traitées comme des mélanges.

Le traitement thermodynamique des mélanges est plus simple. L'échelle de composition est la fraction molaire. L'état de référence du potentiel chimique de tous les constituants est le corps pur.

I.2. Traitement thermodynamique des mélanges

I.2.1. Grandeurs molaires partielles

Considérons une fonction d'état extensive d'un système thermo élastique (échange réversible de l'énergie élastique avec le milieu extérieur). La grandeur Z peut être le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S . Les fonctions d'état extensives dépendent aussi de la composition. Les variables les plus utilisées en chimie sont la température et la pression. L'échelle de composition est le nombre de mole de chaque constituant n_j , d'où :

$$Z = Z(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots)$$

La grandeur molaire partielle Z_j relative au constituant j et associée à la propriété extensive Z est la dérivé partielle de Z par rapport au nombre de moles n_j , à température et pression constantes :

$$z_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq j}$$

A température et pression constantes, les grandeurs extensives obéissent à la relation suivante :

$$Z_{T,P}(\lambda n_1 \dots \lambda n_j \dots) = \lambda Z_{T,P}(n_1, \dots n_j)$$

Exemple

Soit un mélange contenant n_1 et n_2 moles des constituants 1 et 2. Quand on double la quantité de matière, le volume est doublé.

$$V_{T,P}(2n_1, 2n_2) = 2V_{T,P}(n_1, n_2)$$

Du point de vue mathématique, les grandeurs extensives sont des fonctions homogènes d'ordre 1 par rapport à la quantité de matière. L'application de l'identité d'Euler qui régit ces fonctions donne :

$$Z_{T,P}[n_1, \dots n_j] = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_i \neq 1} + \dots n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq j}$$

Soit encore :

$$Z_{T,P} = \sum_j n_j Z_j$$

A température et pression constante, une grandeur d'état extensive est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière. La relation précédente appelle deux remarques :

Les grandeurs molaires partielles sont différentes des propriétés molaires des corps purs. Ainsi, le volume d'un mélange de différentes espèces n'est pas identique à la

somme des volumes des corps purs qu'il contient :

$$V_{T,P} = \sum_j n_j v_j \neq \sum_j n_j v_j^*$$

Les grandeurs molaires des corps purs ne dépendent que de la température et de la pression, mais les grandeurs molaires partielles dépendent de la composition.

$$Z_j^* = Z_j^*(T, P)$$

$$Z_j = Z_j(T, P, n_1 \dots \dots n_j \dots \dots)$$

I.2.2. Propriétés des grandeurs molaires partielles

Voici quelques exemples pour un système évoluant à x constante.

Enthalpie $H = U + PV \leftrightarrow h_j = u_j + Pv_j$

Energie libre $A = U - TS \leftrightarrow a_j = u_j - Ts_j$

Enthalpie libre $G = H - TS \leftrightarrow g_j = h_j - Ts_j$

La différentielle de l'enthalpie libre est donnée par :

$$dG = Vdp - SdT \leftrightarrow dg_j = v_j dP - s_j dT$$

D'où : $\left(\frac{\partial g_j}{\partial P}\right)_{T, n_j} = v_j$ $\left(\frac{\partial g_j}{\partial T}\right)_{P, n_j} = -s_j$

Relation de Gibbs-Helmholtz : $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2}$ et $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_j}{T}\right)\right]_{P, n_j} = -\frac{h_j}{T^2}$

Relation de maxwell : $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et $\left(\frac{\partial s_j}{\partial P}\right)_{T, n_j} = -\left(\frac{\partial v_{vj}}{\partial T}\right)_{P, n_j}$

I.2.3. Le potentiel chimique

Le potentiel chimique est la grandeur sur laquelle repose la description thermodynamique des systèmes multicomposants.

Soit un système thermoélastique fermé à la température T et à la pression P,

n'échangeant avec le milieu extérieur que de l'énergie mécanique et de la chaleur.

$$dU = -PdV + TdS + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} dn_j$$

A volume et entropie constants, la variation d'énergie interne est la somme des contributions de chaque constituant, soit :

$$d_{S,V}U = \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} dn_j$$

Le facteur de proportionnalité est μ_j :

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}}$$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive qui s'exprime en J/mol, il dépend de la température, de la pression et de la composition.

L'enthalpie libre joue un rôle majeur dans l'étude des équilibres chimiques. Sa différentielle est :

$$\begin{aligned} dG &= d(U + PV - TS) \\ &= -PdV + TdS + SdT - TdS - SdT + PdV + VdP + \sum_j \mu_j dn_j \end{aligned}$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$$

L'expression de la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des variables T, P et la composition x est exprimée aussi par :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} dn_j$$

La composition terme à terme des deux formes de la différentielle dG met en évidence

l'identité du potentiel chimique avec l'enthalpie libre molaire partielle g_j .

$$\mu_j = g_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

L'application de l'identité d'Euler à l'enthalpie libre donne :

$$G_{T,P} = \sum_j n_j g_j$$

L'enthalpie libre d'un mélange à température et pression constantes est la somme pondérée par la quantité de matière du potentiel chimique de chaque constituant.

Comme pour l'enthalpie libre, le potentiel chimique apparaît dans les différentielles des deux autres fonctions énergétiques fondamentales, à savoir, l'enthalpie H et l'énergie de Helmholtz A .

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP + \sum_j h_j dn_j$$

$$dA = d(U - TS) = -SdT - PdV + \sum_j a_j dn_j$$

Le potentiel chimique s'identifie aux quatre dérivés suivantes :

$$g_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_{i \neq j}}$$

1.2.4. Les équilibres multiphasiques

Soit un système fermé multiphasique sans réaction chimique. A l'équilibre thermodynamique, chaque constituant j est présent dans les diverses phases $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \phi$. Il peut y avoir plusieurs phases solides et liquides mais il n'y a qu'une seule phase gazeuse. Le système évolue à température et pression constantes. L'enthalpie libre est minimale à l'équilibre, soit :

$$dG_{T,P} = \sum_j g_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_j g_j^\beta dn_j^\beta + \sum_j g_j^\gamma dn_j^\gamma + \dots \dots \dots \sum_j g_j^\varphi dn_j^\varphi = 0$$

On considère à présent, l'évolution du système à T et V constants, l'énergie libre est minimale à l'équilibre et elle est donnée par l'expression :

$$dA_{T,V} = \sum_j g_j^\alpha dn_j^\alpha + \sum_j g_j^\beta dn_j^\beta + \sum_j g_j^\gamma dn_j^\gamma + \dots \dots \dots \sum_j g_j^\varphi dn_j^\varphi = 0$$

En conclusion, dans un système fermé multiphasique, le potentiel chimique de chaque constituant est le même dans chaque phase.

1.2.5. Relation de Gibbs-Duhem

Pour un système fermé évoluant à température et pression constantes, l'expression d'une grandeur extensive est telle que :

$$Z_{T,P} = \sum_j n_j z_j$$

D'où la dérivé dZ est :

$$dZ_{T,P} = \sum_j n_j dz_j + \sum_j dn_j z_j$$

Cette différentielle est aussi par définition égale à :

$$dZ_{T,P} = \sum_j dn_j z_j$$

Ces deux expressions ne sont compatibles que si :

$$[\sum_j n_j dz_j]_{T,P} = 0$$

C'est la relation de Gibbs-Duhem. Elle est utile dans le cas des mélanges binaires.

I.3. Traitement thermodynamique des solutions

I.3.1. Grandeur molaire apparente

Dans une solution, la contribution du solvant à une grandeur d'état correspond par convention, à ses propriétés à l'état pur. Les contributions spécifiques des solutés prennent en compte la totalité des grandeurs de mélange. Ces informations conduisent à l'expression suivante d'une grandeur d'état extensive :

$$Z = n_s z_s^* + \sum_i n_i \varphi_i$$

Les grandeurs molaires φ_i associées aux solutés sont les grandeurs molaires apparentes, ces grandeurs sont très sensibles à toute variation de composition. Leur évolution permet une détermination précise des grandeurs molaires partielles.

I.3.2. Grandeur molaire partielle

Pour une solution binaire ne contenant qu'un seul soluté :

$$Z = n_s z_s^* + n_i \varphi_i$$

La dérivation de Z par rapport au nombre de moles de soluté permet d'accéder à l'expression de la grandeur molaire partielle du soluté :

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_s} = \varphi_i + n_i \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_s} = \varphi_i + \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial \ln n_i} \right)_{T,P,n_s}$$

I.3.3. Dilution infinie

L'état de dilution infinie d'une solution, noté par ∞ , est obtenue par extrapolation de ses propriétés, lorsque la fraction molaire du solvant tend vers 1.

$$Z_i^\infty = \lim_{Z_s \rightarrow 1} Z_i$$

I.4. Les échelles de composition dans les solutions

- **La molalité** : est la quantité de soluté par unité de masse de solvant.

$$m_i(\text{mol/Kg}) = \frac{n_i}{n_s M_s}$$

- **Concentration molaire volumique** : est la quantité de soluté par unité de volume de solution.

$$C_i(\text{mol/m}^3) = \frac{n_i}{V}$$

La concentration molaire volumique et la molarité c_i (mol/L) sont liées par la relation :

$$C_i = c_i * 1000$$

- **Les fractions molaires** du soluté et du solvant sont des grandeurs sans dimensions, elles s'expriment par :

$$x_i = \frac{n_i}{n_s + \sum_i n_i} \quad \text{et} \quad x_i = \frac{n_s}{n_s + \sum_i n_i}$$

- **La fraction massique** w_i est le quotient de la masse de soluté par la masse de solution. Elle est directement reliée au pourcentage massique par :

$$W_i \% = 100w_i$$

I.5. Fugacité

La fugacité est une grandeur positive de même dimension que la pression, définie de manière identique dans chaque état de la matière, gazeux, liquide ou solide. Elle dépend de la température et de la pression.

La fugacité d'un gaz parfait se confond à la pression. Celle d'un liquide à pression modérée peut souvent être assimilée à la pression de vapeur saturante, à la même température.

Dans un mélange gazeux, P_j est la pression partielle du constituant j . Dans un mélange gazeux idéal, la fugacité s'identifie à la pression partielle :

$$f_j^{gp} = P_j = y_j P$$

Où P est la pression totale et y_j est la fraction molaire du constituant j en phase gazeuse.

Dans un mélange liquide ou solide, P_j représente la pression de vapeur du constituant j dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase condensée.

1.5.1. Fugacité d'un gaz

La différentielle isotherme du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à la température T et à la pression P est proportionnelle à la différentielle logarithmique de la pression :

$$dg_T^{gp} = V^{gp} dP = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P$$

Par analogie avec le gaz parfait, la différentielle isotherme du potentiel chimique d'un gaz réel est proportionnelle à la différentielle logarithmique de sa fugacité f^g :

$$dg_T^g = V^g dP = \frac{RT}{Pf} df^g = RT d \ln f^g$$

Quand la pression tend vers 0, les gaz réels tendent vers l'état parfait. La fugacité d'un gaz parfait est donc identique à la pression :

$$f^{gP} = P$$

1.5.2. Fugacité d'un liquide

La fugacité d'un liquide de volume molaire v est définie comme celle d'un gaz à partir de la différentielle isotherme du potentiel chimique :

$$dg_T = V dP = RT d \ln f$$

1.5.3. Influence de la température et de la pression sur la fugacité d'un liquide

a) Influence de la température

L'intégration de l'équation précédente entre une pression suffisamment faible, pour que la substance soit considérée comme une vapeur parfaite et la fugacité effective conduit à la relation :

$$g = g^{gp} + RT \ln \frac{f}{p}$$

$$\frac{g - g^{gp}}{T} = R \ln \frac{f}{p}$$

La dérivation par rapport à T des deux membres de cette dernière équation conduit à la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g}{T} \right)_p \right] = - \frac{h}{T^2}$$

b) Influence de la pression

L'influence de la pression sur la fugacité est donnée par l'expression :

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{v}{RT}$$

Contrairement aux gaz, la pression a un effet relativement faible sur les phases condensées.

D'où

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = - \frac{h - h^{gp}}{RT^2} = \frac{L_v}{RT^2}$$

Où L_v est la chaleur latente de vaporisation d'un liquide ou de sublimation d'un solide.

1.5.4. Fugacité dans un mélange

La fugacité d'un constituant dans un mélange d'état physique quelconque est définie à partir de la variation isotherme du potentiel chimique :

$$d_T g_j = v_j dP = RT \ln f_j$$

Avec la condition limite :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\phi_i = \frac{f_i}{P} = 1 \right)$$

Où Φ_i est le coefficient de fugacité du constituant j .

L'intégration de l'équation précédente donne l'expression générale du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange, soit :

$$g_j = g_j^{\text{ref}} + RT \ln \left(\frac{f_j}{f_j^{\text{ref}}} \right)$$

et :

$$f_j = f_j^{\text{ref}} \exp \left(\frac{g_j - g_j^{\text{ref}}}{RT} \right)$$

La fugacité est une propriété intrinsèque d'un constituant, directement liée à son potentiel chimique. Elle dépend de la température, de la pression et de la composition du liquide et de la vapeur.

1.5.5. Fugacité et équilibre multiphasique

L'égalité des potentiels chimiques

$$g_j^\alpha = g_j^\beta = \dots \dots g_j^\varphi$$

implique celle des fugacités :

$$f_j^\alpha = f_j^\beta = \dots \dots f_j^\varphi$$

1.5.6. Calcul de la fugacité d'un fluide pur

Soit un fluide pur liquide ou gazeux. Par soustraction des dérivés logarithmique de la pression, on obtient la différentielle logarithmique du coefficient de fugacité ϕ_i , soit :

$$d \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

I.5.7.1. Fugacité d'un gaz

On se place à une pression suffisamment faible pour que le fluide soit dans l'état de vapeur condensée. L'intégration de l'équation précédente entre $P=0$ à une pression effective, conduit aux expressions des coefficients de fugacité et de la fugacité de la vapeur :

$$\phi^{\text{gaz}} = \exp \int_0^P \left(\frac{v^{\text{gaz}}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

$$f^{\text{gaz}} = P \exp \int_0^P \left(\frac{v^{\text{gaz}}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

I.5.7.2. Fugacité d'un liquide

La fugacité à l'état de vapeur condensable est donnée par l'équation ci-dessus. Cependant, lorsque l'équilibre liquide-vapeur s'établit, les fugacités du liquide et de la vapeur étant égales, la fugacité du liquide bouillant est donc :

$$f^* = P^* \exp \int_0^{P^*} \left(\frac{v^{\text{gaz}}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

Où f^* et P^* représentent respectivement, la fugacité du liquide bouillant et sa pression de vapeur saturante.

Si la vapeur est parfaite, la fugacité du liquide bouillant est égale à sa pression de vapeur saturante.

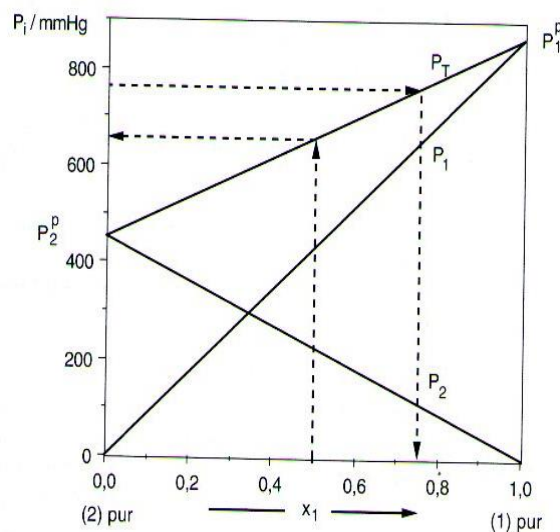
Exercices d'application

Exercice 1

- 1- Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange liquide idéal.
- 2- On considère le mélange liquide, supposé idéal, de 900 g d'eau et 80 g de méthanol à la température de 20 °C. Les pressions de vapeur saturante de l'eau et du méthanol sont respectivement de 18 et 94 mmHg à 20 °C. Déterminer :
 - a- La pression totale du mélange gazeux.
 - b- La fraction molaire des constituants dans la phase gazeuse. Conclure.

Exercice 2

La figure ci-dessous représente les variations des pressions partielles P_1 et P_2 et de pression totale P d'un mélange liquide de tétrachlorure d'étain SnCl_4 (noté A_1) et de tétrachlorure de carbone CCl_4 (noté A_2), en fonction de la composition du tétrachlorure de carbone, $x(\text{CCl}_4)$, dans le liquide à 20°C.



1. Soient P_1^* et P_2^* les pressions de vapeur saturante de SnCl_4 et CCl_4

respectivement à la température T. Quelles relations existe-t-il entre P_1 , P_2 , P_1^* et P_2^* ?

2. En supposant que la phase gazeuse en équilibre avec le mélange liquide peut être considérée comme parfaite et que les volumes molaires partiels v_i^* des liquides purs sont négligeables devant ceux des gaz, montrer que le mélange considéré est un mélange idéal.

Exercice 3

1. On considère un mélange réel à déviation positive.

a. Tracer l'allure du diagramme donnant les pressions partielles dans la vapeur en fonction de la fraction molaire x_2 .

b. Pour un constituant, en faisant référence au constituant pur, montrer que :

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^* x_i}$$

c. Pour un constituant, en faisant référence à l'état infiniment dilué de la solution, montrer que :

$$\gamma_{i,x} = \frac{P_i}{k_i x_i}$$

Exercice 4

Le bromure d'éthyle $C_2H_4Br_2$ (1) et le 1,2-dibromopropane(2) forment une série de solutions idéales dans tout le domaine de composition.

A 85°C, les tensions de vapeur des deux liquides purs sont respectivement 173 et 127 mmHg.

a) Représenter sur le même graphe les variations de P_1 , P_2 et P_T , respectivement, pressions partielles de (1), de (2) et pression totale, en fonction de x_1 , composition de (1) dans la phase liquide à 85°C.

- b) Si 10 g de (1) sont dissous dans 80 g de (2), calculer la pression totale au-dessus de la solution à 85°C. on admettra que la composition de la phase liquide n'est pas modifiée par la formation de la phase vapeur, c'est-à-dire que le volume de la phase vapeur est très faible. C=12 ; H=1 ; Br=80.
- c) Calculer la composition de la phase vapeur en équilibre avec la solution précédente.

On prendra y_1 , la composition de (1) en phase gazeuse.

Exercice 5

Le mélange de dichlorobenzène (1) et de bromobenzène(2) se comporte de manière idéale dans tout le domaine de composition. Les tensions de vapeur des constituants purs à 137 °C sont respectivement de 863 et 453 mmHg.

- Exprimer P_1 , P_2 et P_T , respectivement pressions partielles de (1), de (2) et pression totale en fonction de x_1 , fraction molaire de (1) dans la solution liquide à 137°C.
- Représenter sur le même graphe P_1 , P_2 et P_T en fonction de x_1 .
- Déterminer :
 - La composition du mélange liquide qui a un point d'ébullition normal à 137°C (ébullition sous $P_T=1\text{atm}$).
 - La composition de la vapeur en équilibre avec ce mélange liquide à son point d'ébullition).
 - La composition de la vapeur et la pression totale au-dessus d'une solution à 137 °C contenant un nombre égal de moles de chlorobenzène et de bromobenzène en phase liquide.

Exercice 6

On considère les solutions eau (1) + méthyl-2-9-propanol (2) à 30°C. On donne :

x_2	1.000	0.960	0.925	0.865	0.802	0.700
P_2/mmHg	56.9	54.8	53.0	50.1	48.1	46.75

x_2	0.656	0.382	0.274	0.202	0.0508	0.018
$P_2/\text{ mmHg}$	43.4	36.6	35.0	33.4	28.4	15.2

1. Tracer la courbe $P_2=f(x_2)$. Présente-t-elle un écart positif ou négatif par rapport à la loi des solutions idéales ?
2. Calculer l'activité de (2) en prenant comme état de référence le constituant (2) pur à 30 °C.
3. Calculer l'activité de (2) en prenant comme état de référence le constituant (2) pur à 30 °C dans une solution hypothétique qui suivrait la loi de Henry.

Chapitre II : Les diagrammes de phase

II.1.Définition

Les équilibres entre phases se traduisent par l'égalité des potentiels chimiques des différentes phases en équilibre, entre outre, le potentiel chimique d'un constituant est le même dans toutes les phases en équilibre, soit :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \dots \dots \mu_i^\phi$$

II.2. Phases et constituants

Un constituant peut être :

- Un atome quelconque du tableau périodique ;
- Une molécule stable telle que, les oxydes, les carbures et les silicates.

Une phase peut être liquide, solide (cristal ou amorphe) ou gazeuse.

Les phases solides sont répertoriées par $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ou par la composition A_xB_y .

II.3. Règle des phases ou variance

On appelle variance d'un système le nombre de variables intensives qu'il faut fixer pour déterminer l'état d'un système chimique.

Pour un système multi composé et multiphasique, composé de N_c constituants et de N_{ph} en présence, le degré de liberté ou la variance V est égale à :

$$V = 2 + N_{ph}(N_c - 1) - N_c(N_{ph} - 1)$$

$$V = 2 + N_c - N_{ph} = 2 + C - \phi$$

Exemples :

- ✓ La pression est fixée, le système est formé de deux constituants et une seule phase. La variance est : $V=1+2-1=2$ (les variables intensives qu'il faut fixer sont la température et la composition)
- ✓ La pression est fixée, le système est formé de deux constituants et deux phases. La variance est dans ce cas égale à 1 (La température est fixée et les compositions dans les deux phases sont déterminées).
- ✓ La pression est fixée, le système est formé de deux constituants et de trois phases. La variance est nulle. C'est un invariant.

II.4. Diagrammes de phases

Les diagrammes de phases décrivent un système à l'équilibre. Ils permettent de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre les unes avec les autres. Ils sont utilisés en métallurgie, en céramique, plus souvent pour les polymères.

II.4.1. Construction d'un diagramme de phases

Les courbes du diagramme de phases déterminent :

- les limites de domaines dans lesquels peuvent exister des phases ;
- la composition et les proportions de ces différentes phases.

II.4.2. Lois de Raoult et de Henry

Considérons deux systèmes chimiques distincts A_1 et A_2 , réparties dans deux phases, l'une est liquide et l'autre est gazeuse en équilibre. Deux équations traduisent ces équilibres :

$$A_1(\text{liq}) = A_1(\text{vap}) \quad \text{et} \quad A_2(\text{liq}) = A_2(\text{vap})$$

A une température donnée, les pressions partielles des constituants en phase gazeuse sont représentées en fonction de la composition de la phase liquide par les courbes suivantes :

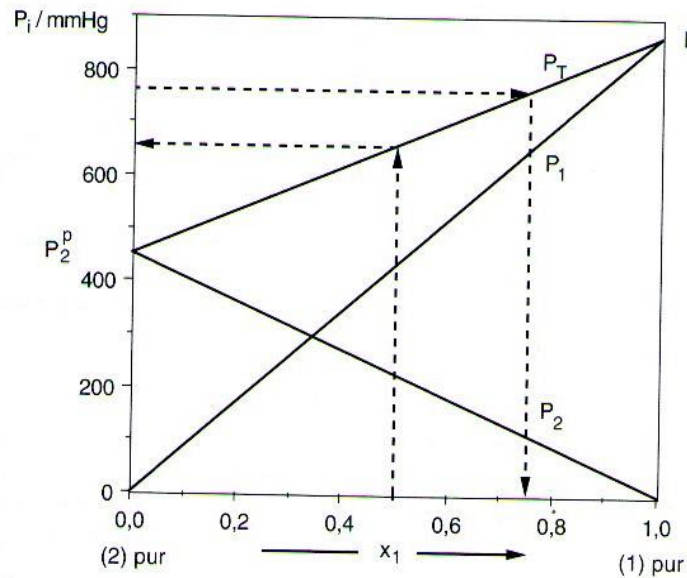


Figure II.1 : Pressions de vapeur totale et partielle : Cas d'une solution idéale

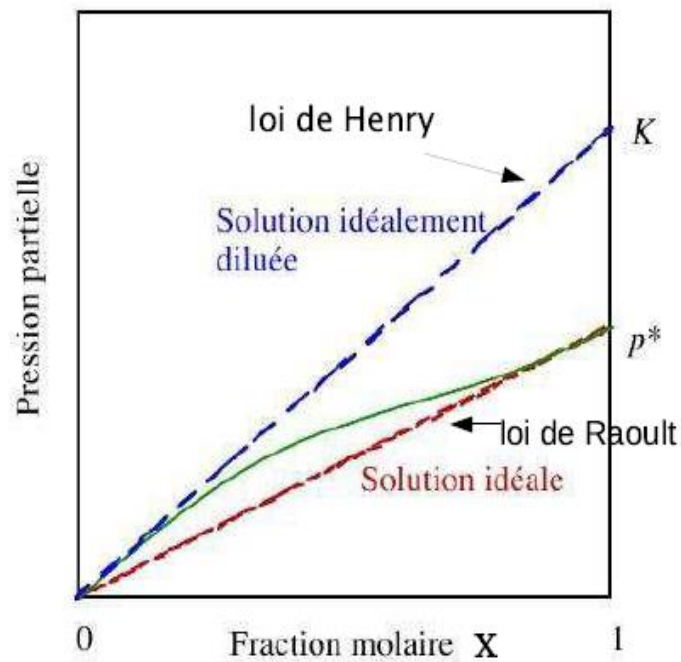


Figure II.2 : Pressions de vapeur totale et partielle : Cas d'un mélange réel

Cas 1 : Mélange idéal : dans ce cas, les deux courbes $P_i=f(x_i)$ sont des droites. Un tel mélange est idéal. Les constituants vérifiant pour toute composition, la loi de Raoult :

$$P_i = x_i P_i^*$$

Où P_i^* est la pression de vapeur saturante du constituant i pur.

De tels mélanges sont obtenus avec des constituants de structures voisines.

Cas 2 : mélange réel : dans le cas des mélanges réels, on observe un fort écart à l'idéalité. Les courbes n'étant désormais plus des droites. Ces écarts sont obtenus lorsque les mélanges sont constitués de composés aux structures différentes. Les fortes interactions entre les molécules sont responsables d'effets thermiques et volumiques lors du mélange et de l'écart à l'idéalité.

Néanmoins, à très faible concentration, le soluté obéit à la loi de Henry :

$$P_i = x_i^L k_i$$

k_i est la constante de Henry, homogène à une pression.

Si $k > P_i^*$: la déviation est positive et les interactions dans les molécules pures sont plus importantes.

Si $k < P_i^*$: la déviation est négative et les interactions dans le mélange sont plus importantes que dans les molécules pures.

II.5. Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur

II.5.1. Equilibre liquide-vapeur d'un système binaire idéal. Miscibilité totale à l'état liquide

L'étude de l'équilibre liquide-vapeur d'un système binaire de deux corps purs A_1 et A_2 , supposé miscibles en toutes proportions à l'état liquide, prend en considération les grandeurs suivantes :

x_i^V : fraction molaire de A_i dans la vapeur ;

x_i^L : fraction molaire de A_i dans le liquide ;

P_i : pression partielle de A_i dans la vapeur ;

$P_{si}(T)$: pression de vapeur saturante de A_i à la température ;

μ_i^V : potentiel chimique de A_i dans la vapeur ;

μ_i^L : potentiel chimique de A_i dans le liquide.

Le système est divariant ($v=2$), il doit exister pour une température donnée, une relation entre la pression et la composition des deux constituants dans le liquide d'une part, et dans la vapeur d'autre part.

Solution idéale : loi de Raoult

Une solution liquide est dite idéale si, le potentiel chimique de chaque constituant est de la forme :

$$\mu_i^L = \mu_i^{0L} + RT \ln x_i^L$$

L'expression du potentiel chimique dans la phase vapeur est :

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

Nous distinguons deux types de diagrammes : isotherme et isobare.

II.5.1.1. Diagramme isotherme

Le diagramme est obtenu en représentant P_T , P_1^* , P_2^* en fonction de x_i^L ou x_i^V , on obtient deux courbes encadrant un domaine :

➤ Une courbe d'ébullition, qui donne $P_{\text{totale}} = f(x_i^L)$. Cette courbe est une droite qui s'obtient à partir de la loi de Raoult :

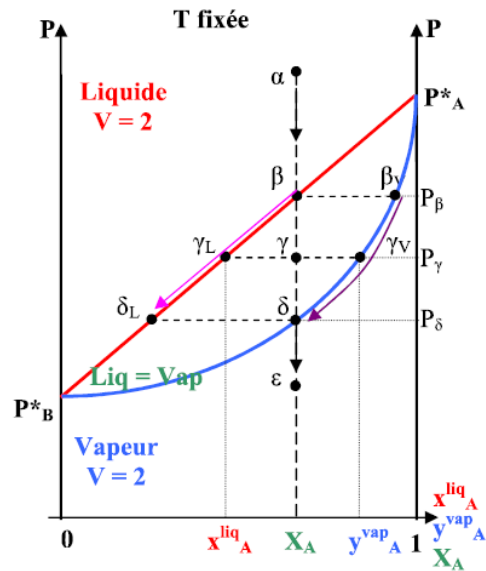
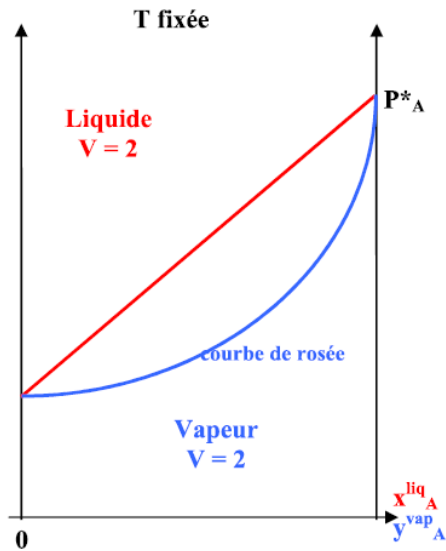
$$P_T = P_1^*(x_1^L) + P_2^*(1 - (x_1^L))$$

Soit :

$$P_T = P_2^* + x_1^L(P_1^* - P_2^*)$$

➤ Une courbe de rosée sous d'une forme d'hyperbole, donnant $P_{\text{totale}} = f(x_i^V)$ et déduite de la loi de Dalton :

$$x_1^V = \frac{P_1^*}{P_1^* - P_2^*} * \frac{P_T - P_2^*}{P_T}$$



II.5.1.2. Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de rosée.

Lecture du diagramme

Etudions la compression isotherme d'un mélange gazeux A-B.

Le point représentatif du système est ε.

- ✓ De ε à δ : le point représentatif du système se déplace sur la verticale d'abscisse X_A. Le système reste monophasé et la composition du système n'évolue pas.
- ✓ En δ : la 1^{ère} goutte de liquide apparaît, sa fraction molaire en A est donnée par le point δ. La fraction molaire en A de la vapeur est : $x_A^V = y_A^V = X_A$.
- ✓ De δ à β : on poursuit la compression, le système est diphasé. Au cours de cette étape, la quantité de liquide augmente au détriment de la quantité de gaz. Le liquide et la vapeur s'enrichissent en A, qui est le composé le plus volatil, donc celui qui sera liquéfié le plus difficilement.
- ✓ De β à α : le système est monophasé liquide, sa composition n'évolue plus, le point représentatif se déplaçant sur la verticale d'abscisse X_A. La composition est la même que celle de la vapeur initiale.

II.5.1.3. Diagramme d'équilibre isobare

Lorsque la température varie, le fuseau formé par les courbes de rosée et d'ébullition engendre une surface en forme de tube. La courbe d'ébullition est au-dessous de la courbe de rosée.

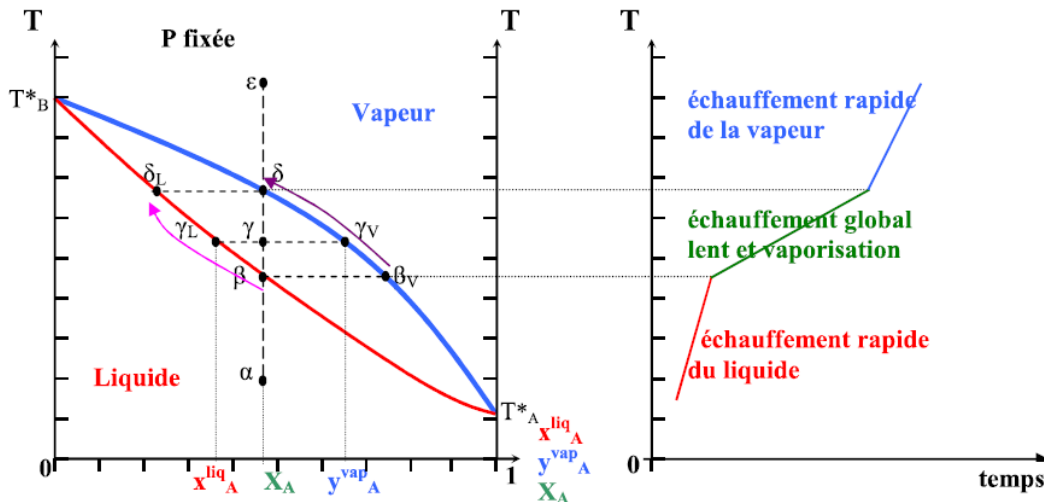


Figure II.3 : Construction d'un diagramme de phase. a)- Diagramme d'équilibre de phase binaire avec miscibilité totale à l'état solide. b) Courbe d'analyse thermique.

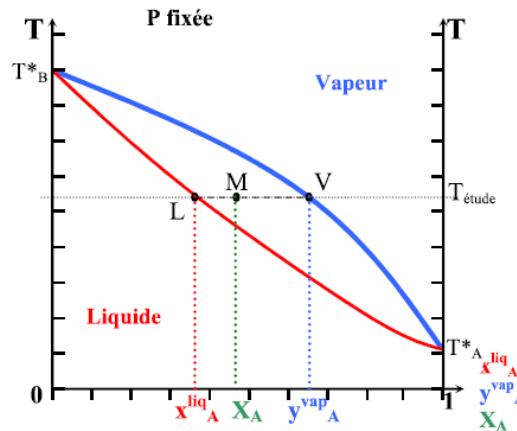
II.5.1.4. Lecture du diagramme

- ✓ Partant du point α dans le domaine du liquide (basse température) supposé initialement pauvre en A. En augmentant la température, le liquide se met à bouillir au point β (apparition de la 1^{ère} bulle de la vapeur) appartenant à la courbe d'ébullition. Cette première bulle a la composition $(X_{\beta})_v$, donc plus riche en constituant le plus volatil (A).
- ✓ En poursuivant le chauffage, le point figuratif se trouvera dans la zone biphasée (L+V).
- ✓ La vaporisation du liquide sera terminée quand la composition de la phase vapeur sera la même que celle du liquide de départ (point δ).

II.5.1.5. Théorème des moments chimiques

Le but pratique du théorème des moments chimiques est la connaissance du

rapport des nombres de moles de liquide et de vapeur en équilibre pour une certaine température.



Considérons le point M appartenant au fuseau délimité par les deux courbes de rosée et d'ébullition. Il se trouve donc, dans le système biphasé. Ce mélange a été obtenu par chauffage du mélange liquide initial, de composition X_A .

Initialement : $(n_A)_0 = (x_A^L)_0(n_L)_0$ et $(n_B)_0 = (x_B^L)_0(n_L)_0$

Où $(n_L)_0$: nombre de moles total de liquide (1+2)

A T_M : le système biphasé comporte : n_L moles de liquide et n_V moles de vapeur, sachant que :

$$n_L + n_V = (n_L)_0$$

En phase liquide et vapeur, les nombres de moles du constituant A sont donnés par :

$$n_A^L = x_A^L n_L \text{ et } n_A^V = x_A^V n_V$$

Par conservation de la matière pour A, on obtient :

$$n_A^L + n_A^V = (n_A)_0 = (x_A^L)_0(n_L)_0 = (x_A^L)_0(n_L + n_V)$$

$$x_A^L n_L + x_A^V n_V = (x_A^L)_0(n_L + n_V)$$

$$[x_A^V - (x_A^L)_0]n_V = [(x_A^L)_0 - x_A^L]n_L$$

D'où :

$$\frac{n_V}{n_L} = \frac{[(x_A^L)_0 - x_A^V]}{[x_A^V - (x_A^L)_0]} = \frac{ML}{VM}$$

II.5.1.6. Potentiel chimique du constituant A_i pour un mélange binaire idéal.

Soit l'équilibre physico-chimique suivant :

Solution liquide binaire idéale : $(A_1(L) + A_2(L)) \rightleftharpoons$ Vapeur saturante
(mélange de deux gaz parfaits)

Cet équilibre se traduit par l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases, soit :

$$\mu_i^L = \mu_i^V$$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0V}(T, P) + RT \ln \frac{P_i}{P^0} = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \frac{x_i^L P_i^*}{P^0}$$

Où μ_i^{0V} est le potentiel chimique de référence

Pour une solution liquide idéale, le potentiel chimique s'écrit :

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

μ_i^{0L} est le potentiel chimique de référence du constituant A_i pur à la température et à la pression de référence. Cependant, la pression a peu d'influence sur le potentiel chimique de la phase condensée, puisque : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_{M_i}$ (volume molaire partiel faible) et on peut prendre :

$$\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T)$$

La loi de Raoult se donne donc de la forme :

$$(\mu_i^0)_L + RT \ln x_i^L = (\mu_i^0)_V + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

II.5.2. Equilibre liquide-vapeur d'un système binaire réel avec miscibilité totale en phase liquide

Nous considérons les solutions liquides binaires dont les propriétés s'écartent des solutions idéales.

II.5.2.1. Ecart à l'idéalité : Diagramme isotherme P(x) à la température T

Pour de très nombreux mélanges liquides, les lois de Raoult ne sont plus suivies sur un grand domaine de fraction molaire. Les potentiels chimiques vont admettre donc, des expressions plus compliquées.

Pour les solutions diluées, on pourra retrouver des expressions simplifiées, d'où la loi de Raoult pourra être vérifiée dans ce domaine : $x_i^L \rightarrow 0$.

Nous introduisons nécessairement la notion d'activité a_i à la place de la composition x_i .

Pour $(A_i)_L$: $\mu_i^L = \mu_i^{*L} + RT \ln a_i$ avec $a_i = \gamma_i x_i$

A l'équilibre physico-chimique de A_i : $\mu_i^L = \mu_i^V$

$$\mu_i^{*L} + RT \ln a_i = \mu_i^{*V} + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$$

Où μ_i^{*L} et μ_i^{*V} sont les états de référence du constituant pur A_i .

II.5.2.2. Activités des constituants A_i pour les solutions réelles

1. Au voisinage de $x_i=1$, le constituant A_i est considéré comme étant le solvant, ce qui permet d'exprimer l'égalité des potentiels chimique dans les deux phases comme suit :

$$\mu_i^{0L} + RT \ln a_i = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$$

Avec : $P_i = x_i^V P_T$ (relation de Dalton)

Si le constituant A_i est considéré comme seul dans la phase liquide : $a_i=1$ et $P_i=P_i^*$

$$\mu_i^{0V} + RT \ln \frac{P_i^*}{P^0} = \mu_i^{0L} + RT \ln 1$$

D'où : $a_i = \frac{P_i}{P_i^*}$

Cette expression permet la détermination de l'activité du constituant A_i par des mesures des pressions partielles P_i et de la pression de vapeur saturante P_i^* .

❖ Quand $x_i^L \rightarrow 1$, la loi de Raoult est vérifiée, donc $\gamma_i \rightarrow 1$ et $a_i = x_i^L$

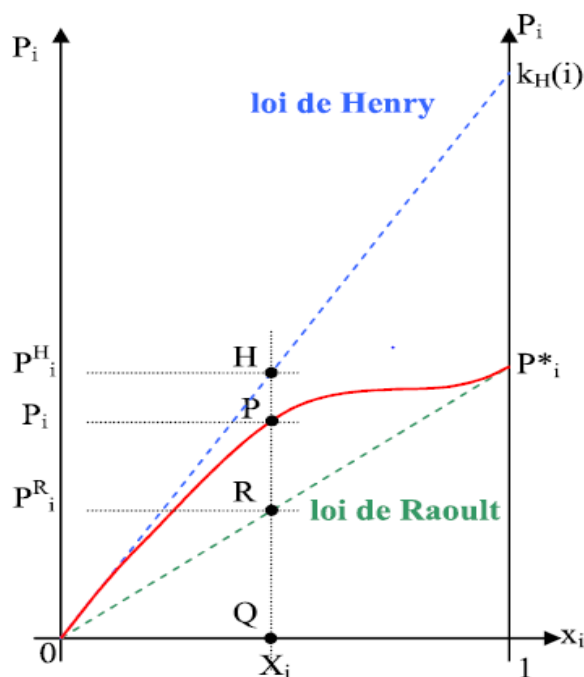


Figure II.4 : Activités des solutions réelles

En conclusion :

$$\mu_i^L = \mu_i^{0L} + RT \ln a_i = \mu_i^{0L} + RT \ln \gamma_i x_i$$

2. Au voisinage de $x_i \rightarrow 0$, le constituant A_i est considéré comme étant le soluté, la solution est donc réelle et diluée.

Nous pouvons observer sur le diagramme de la figure II.4, que la pression partielle réelle P_i de A_i à l'état de soluté s'écarte fortement de la pression prévue par Raoult.

Pour $x_i \ll 1$, on admet la loi linéaire : $(P_i)_{\text{réelle}} = k_{H,i} x_i^L$

Où $k_{H,i}$ est la constante de Henry, elle est homogène à une pression.

La loi de Henry peut être appliquée dans le domaine de composition : $0 < x_i^L < 0,15$

- Quand $k_{H,i} > P_i^*$: La déviation par rapport à la loi de Raoult est positive.
- Quand $k_{H,i} < P_i^*$: La déviation par rapport à la loi de Raoult est négative.

Le potentiel chimique pour le soluté A_i quand $x_i^L \rightarrow 0$ s'écrit :

$$\mu_i^L = \mu_i^{0L} + RT \ln a_i = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Et

$$\mu_i^V = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{k_{H,i} x_i^L}{P^0}$$

D'où :

$$\mu_i^L = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{k_{H,i}}{P^0} + RT \ln x_i^L = \mu_i^{*L} + RT \ln x_i^L$$

Avec μ_i^{*L} : potentiel chimique de référence à l'état standard quand $x_i^L \rightarrow 0$.

- **Forme générale du potentiel chimique dans une solution réelle**

Soit : a_i : l'activité de A_i dans la solution, la référence étant le corps pur ;

a_i^∞ : l'activité de A_i dans la solution, la référence étant la solution infiniment diluée.

Pour l'activité :

$$a_i \rightarrow P_i = a_i P_i^* = \gamma_i x_i P_i^*$$

$$a_i^\infty \rightarrow P_i = a_{i,\infty}' P_i^* = \gamma_i^\infty x_i k_{H,i}$$

Pour le potentiel chimique en phase vapeur :

$$\mu_i^V = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{P_i^*}{P^0} + RT \ln a_i$$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{k_{H,i}}{p^0} + RT \ln a'_{i,\infty}$$

En phase liquide :

$$\mu_i^L = \mu_i^{0L} + RT \ln a_i$$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0V} + RT \ln a'_{i,\infty}$$

II.5.2.3. Diagramme isobare ou isotherme non idéal

En première approximation, nous pouvons assimiler la phase vapeur à un gaz parfait, mais la solution n'étant pas idéale. Les pressions partielles dans la phase vapeur ne sont pas proportionnelles aux fractions molaires dans la phase liquide.

L'équilibre liquide-vapeur est considéré comme un équilibre statique, obtenu lorsque le nombre des molécules de chaque corps qui traversent par unité de temps, un élément de la surface de séparation du liquide vers la vapeur est égale au nombre de ces molécules, qui traversent de la vapeur vers le liquide.

Deux morphologies sont possibles :

- ✓ Le diagramme se déforme faiblement (le fuseau s'élargit).
- ✓ Il apparaît un point azéotropique Z.

Exemple 1 : Mélange quasi-idéal eau(1) + méthanol (2)

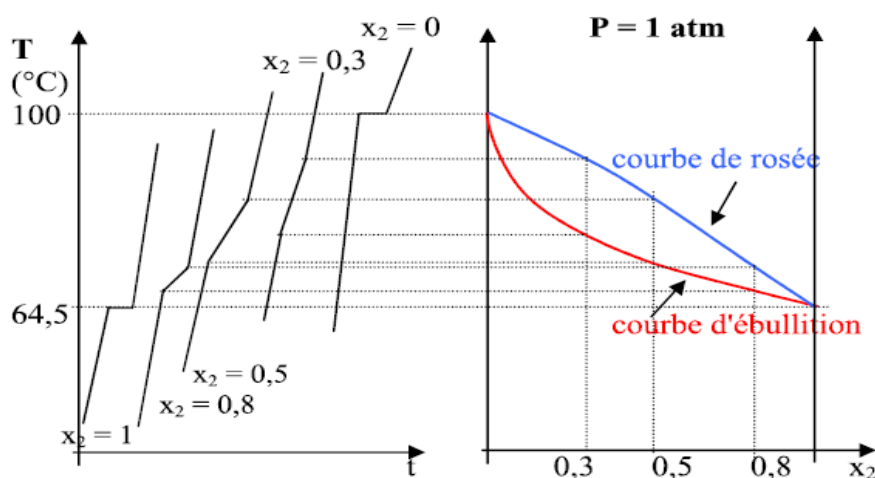


Figure II.5 : Construction d'un diagramme isobare eau-méthanol

Exemple 2 : Mélange eau (1) + ammoniac (2)

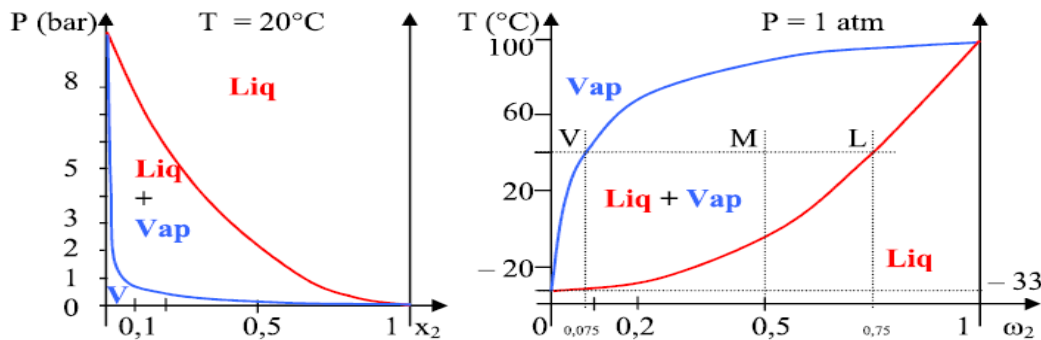


Figure II.6 : Diagrammes binaires isobare et isotherme eau-ammoniac

b) Mélanges réels avec la formation d'un azéotrope

Le phénomène d'azéotropie apparaît lorsque la courbe température en fonction de la composition (à pression constante) du système présente un extremum.

Dans le cas de solutions non idéales, les courbes d'ébullition et de rosée sont modifiées. A T constante et pour de forts écarts positifs à l'idéalité, la courbe de pression de vapeur totale passe par un maximum. La température varie en sens inverse de la pression de vapeur : un maximum de pression de vapeur est associé à un minimum de température d'ébullition.

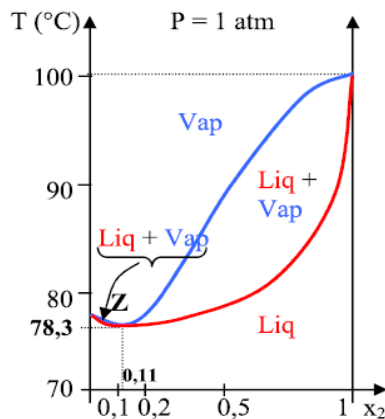
Pour des écarts négatifs à l'idéalité, il se produit un azéotrope à minimum de pression de vapeur et à maximum de température d'ébullition. La composition azéotropique est la même pour le liquide et pour la vapeur : $x_i = y_i$.

Comme $x_i = y_i$ on a $\gamma_i(az) = P_i/P_i^* x_i = P_i/P_i^* y_i$ et comme $y_i = P_i/P_T$ d'où :

$$\gamma_i(az) = P_T/P_i^*$$

Un azéotrope est un mélange liquide homogène de deux constituants qui bout à température constante ; la vapeur et le liquide ont alors la même composition.

Non idéal avec azéotrope minimum
éthanol (1) - eau (2)



Non idéal avec azéotrope maximum
chloroforme (1) - acétone (2)

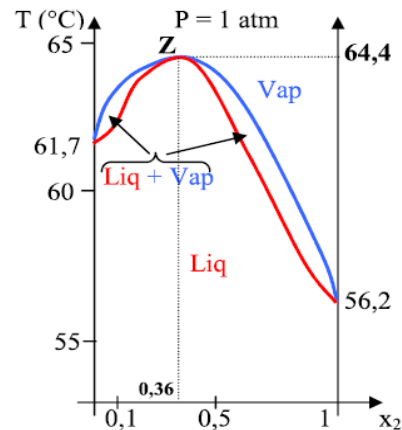


Figure II.7 : Diagrammes binaires isobares avec présence d'un azéotrope minimum : mélange éthanol-eau et d'un azéotrope positif : mélange chloroforme-acétone

- Cas de la déviation positive (homoazéotropie positive) :

$$P_{\text{totale}} (\text{mélange réel non idéal}) > P_{\text{idéale}} \text{ prévue par Raoult}$$

- Cas de la déviation négative (homoazéotropie négative) :

$$P_{\text{totale}} (\text{mélange réel non idéal}) < P_{\text{idéale}} \text{ prévue par Raoult}$$

c) Théorème de GIBBS-KONOVALOV. Point azéotrope :

Mélange azéotrope.

- Un extremum de pression totale P_T à température constante entraîne l'égalité des compositions des phases liquide et vapeur :

$$x_i^L = x_i^V$$

- Si le diagramme isotherme présente un azéotrope maximal dit positif, le diagramme isobare présente un minimum et inversement.
- Un mélange azéotrope se comporte comme un corps pur.
- Tous les mélanges tels que $x_i \neq x_Z$ sont zéotropes.
-

II.5.3. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur non idéal avec miscibilité partielle en phase liquide.

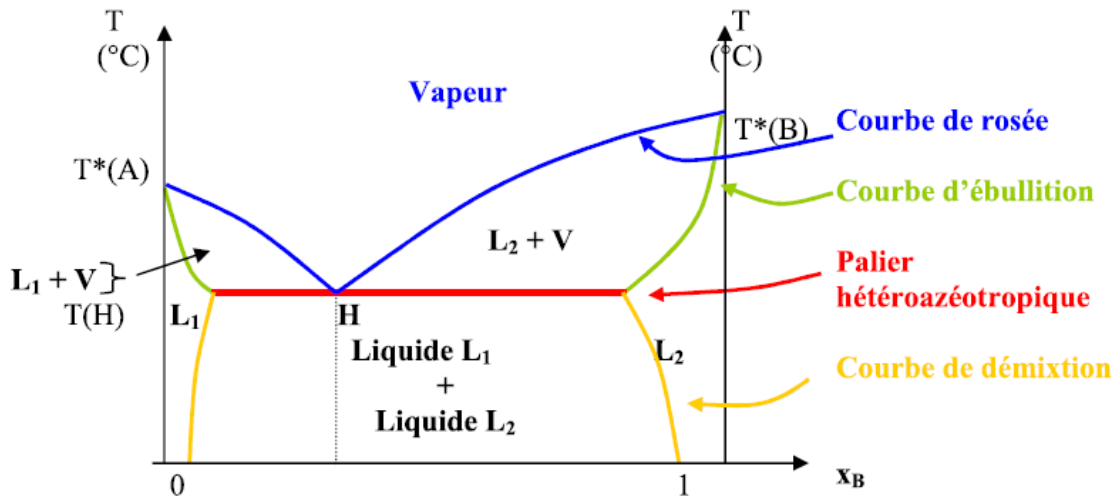


Figure II.8: Diagramme d'équilibre liquide-vapeur non idéal avec miscibilité partielle en phase liquide

II.5.4. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur non idéal avec non miscibilité en phase liquide.

Lorsque les deux liquides sont non miscibles, chaque liquide est pur dans sa phase. Par conséquent et qu'au changement d'état, si on part d'un mélange de deux liquides, on aura deux phases liquides et une phase gazeuse, soit une variance $v=1$. Le diagramme binaire ainsi construit, présente un hétéroazéotrope comme le montre la figure ci-dessous :

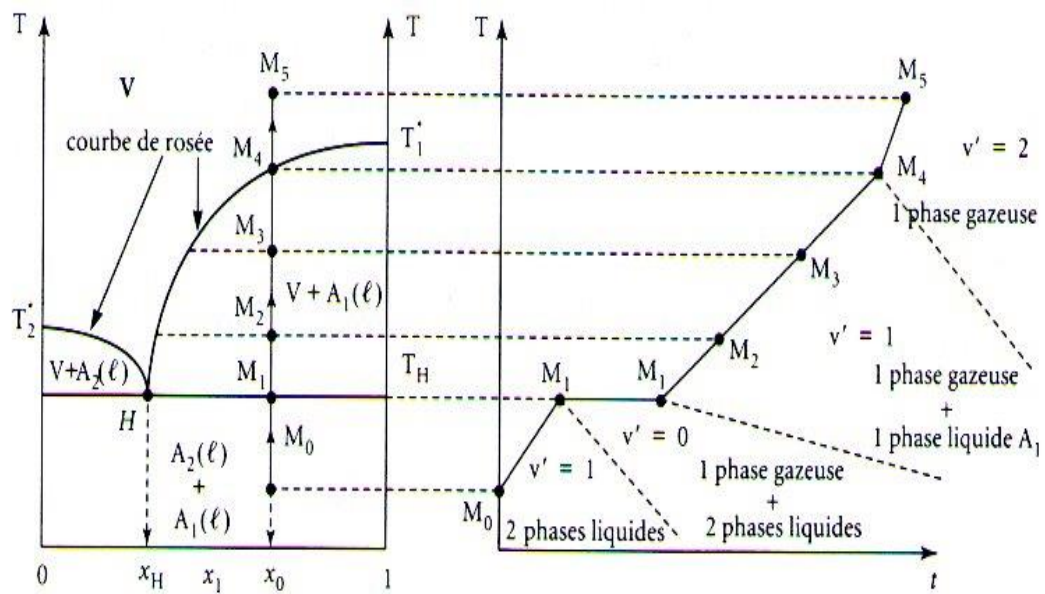


Figure II.9: Diagramme binaire et analyse thermique d'un mélange avec miscibilité nulle à l'état liquide

II.6. Diagrammes d'équilibre liquide-solide des mélanges binaires

II.6.1. Introduction

Un diagramme de phases permet de prédire, pour un mélange donné, la constitution des phases en présence, en équilibre, les unes avec les autres. Deux facteurs physiques ont une influence sur la nature et la composition des phases présente :

1. La température qui joue un rôle important dans les modifications des propriétés mécaniques des solides.
2. La pression qui est habituellement négligée dans les systèmes condensés.

Les équilibres liquide-solide jouent un rôle très important en chimie, ils établissent l'existence de phases et ils en précisent les conditions et les champs d'existence, ils sont à la base de nombreuses méthodes de traitement, de préparation, de séparation et de purification.

Le calcul des équilibres de phase des systèmes binaires est basé sur le concept de potentiel chimique.

A l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant sont, comme la température et la pression, égaux dans toutes les phases en présence.

La solubilité ne dépend pas uniquement du coefficient d'activité du soluté, qui est fonction des forces intermoléculaires entre le soluté et le solvant, mais aussi de la fugacité de l'état standard et de la fugacité du solide pur.

L'équation de l'équilibre s'écrit sous la forme :

$$f_2[\text{solide pur}] = f_2(\text{soluté en solution liquide}) = \gamma_2 x_2 f_2^0$$

Où : x_2 est la solubilité (composition) du soluté dans le solvant.

γ_2 est le coefficient d'activité de la phase liquide.

f_2^0 est la fugacité à l'état standard.

D'après l'équation (II.1) :

$$x_2 = f_2(\text{solide pur})/\gamma_2 f_2^0$$

Ainsi, la solubilité dépend du rapport des fugacités comme le montre l'équation précédente.

Le choix de l'état standard est arbitraire. Il est défini comme étant le liquide sous refroidi à la température de la solution.

II.6.2. Equations des courbes de liquidus et de solidus

Equation de liquidus : $T = f(x_i^L)$

Equation de solidus : $T = f(x_i^S)$

A l'état solide, A et B sont non miscibles, d'où le potentiel chimique :

$$\mu_A^S = \mu_B^S = \mu_i^S = (\mu_i^{0S})_T$$

La solution liquide est supposée parfaite, donc nous avons pour le constituant i :

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

A l'équilibre, les potentiels chimiques dans les différentes phases sont égaux, ainsi :

$$\mu_i^S = \mu_i^L = (\mu_i^{0S})_T = \mu_i^{0L}(T) + RT \ln x_i^L$$

Or pour : $A_i(\text{Solide}) \rightarrow A_i(\text{liquide})$, nous avons la variation de l'enthalpie libre :

$$\Delta G_{T_{\text{fusion}}}^0 = \mu_i^{0L} - \mu_i^{0S} = -RT \ln x_i^L$$

En appliquant la relation de Gibbs-Helmholtz, il vient :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G_i^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H_{\text{fusion}(i)}^0}{T^2} = -R \left[\frac{d \ln(x_i^L)}{dT} \right]$$

D'où :

$$\ln(x_i^L) = \frac{(\Delta H_{\text{fusion}}^0)_i}{R} \left[\frac{1}{(T_{\text{fusion}})_i} - \frac{1}{T} \right]$$

L'équation précédente est applicable pour les deux constituants du mélange binaire,

soit :

$$\ln(x_1^L) = \frac{(\Delta H_{\text{fusion}}^0)_1}{R} \left[\frac{1}{(T_{\text{fusion}})_1} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\ln(x_2^L) = \frac{(\Delta H_{\text{fusion}}^0)_2}{R} \left[\frac{1}{(T_{\text{fusion}})_2} - \frac{1}{T} \right]$$

La courbe solidus correspond à :

$x_1^S = 1$ et $x_2^S = 0$ pour le constituant A

$x_2^S = 1$ et $x_1^S = 0$ pour le constituant B

Pour une solution liquide réelle, les équations deviennent :

$$\ln(\gamma_1 x_1^L) = \frac{(\Delta H_{\text{fusion}}^0)_1}{R} \left[\frac{1}{(T_{\text{fusion}})_1} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\ln(\gamma_2 x_2^L) = \frac{(\Delta H_{\text{fusion}}^0)_2}{R} \left[\frac{1}{(T_{\text{fusion}})_2} - \frac{1}{T} \right]$$

II.6.3. Règles de miscibilité à l'état solide

Pour que deux solides soient totalement miscibles à l'état solide, ils doivent avoir une analogie suffisante :

- Même structure cristalline ;
- Des rayons atomiques voisins ;
- Des valences égales ;
- Des électronégativités semblables.

II.6.4. Cas des mélanges binaires avec miscibilité totale à l'état solide

Il y a solubilité totale réciproque, aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide. A l'état solide, on obtient une solution solide unique par miscibilité totale.

Il faut que les deux constituants du mélange binaire possèdent le même type cristallographique et des mailles pratiquement de même volume. Ce type de

diagramme se rencontre rarement en pratique.

Exemple : [Cu, Ni], [Ag, Au], [Au, Pt], [Sn, Bi], [Sb, Bi]

a) Diagramme isobare :

Prenons le cas du binaire Cuivre-Nickel (figure II.9)

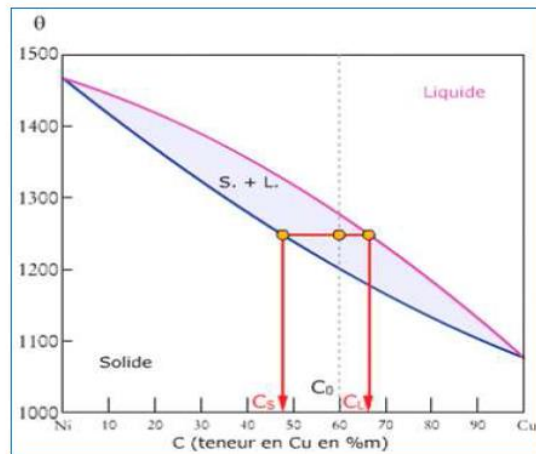


Figure II.10: Diagramme Ni-Cu à miscibilité totale en phase solide

Le diagramme comporte deux courbes :

- Le liquidus : c'est la courbe de cristallisation. Elle donne la température de cristallisation commençante quand on refroidit le liquide (apparition des premiers cristaux de solution solide).
- Le solidus : c'est la courbe de fusion. Elle donne la température de fusion commençante d'une solution solide que l'on chauffe (apparition des premières gouttes de phase liquide).

Si l'une des règles n'est pas respectée, on parle de miscibilité partielle à l'état solide entre A et B. En effet, l'addition des atomes de B dans A, ou réciproquement, entraîne une distorsion du réseau des atomes de A et l'augmentation de l'énergie interne du système. Les lois de la thermodynamique conduisent alors le mélange à se séparer en deux phases, l'une riche en A, l'autre riche en B ou à former des composés intermédiaires définis A_xB_y .

II.6.5. Diagramme à miscibilité partielle à l'état solide

Dans ce type de diagrammes, deux sortes de solutions solidus peuvent être observées :

- α : solution solide primaire de B dans A (riche en A)

- β : solution solide primaire de A dans B (riche en B).

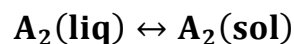
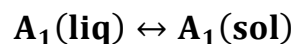
Les deux fuseaux de solidification se raccordent dans la région centrale du diagramme, avec l'apparition d'un point d'équilibre invariant entre une phase liquide commune et deux phases solides. On distingue deux types de diagrammes qui dépendent de la température caractéristique du point triple remarquable, par rapport aux températures de fusion des constituants purs.

II.6.5.1. Diagramme avec formation d'un mélange eutectique

Caractéristiques de l'eutectique

- L'eutectique est caractérisé par la réaction : $L \leftrightarrow A_{\text{sol}} + B_{\text{sol}}$.
- A la solidification, une phase liquide unique donne lieu à deux phases solides.
- La composition de l'eutectique est fixe.
- La température de l'eutectique est plus basse que la température de fusion des deux corps purs.

Les équilibres physiques suivants sont engendrés :



Avec une variance: $V=2+1-\phi$. La pression intervient peu sur ces phases condensées.

Si deux solides A et B sont en équilibre avec le liquide, $V=0$, nous avons un point triple, défini à une température et à une composition bien déterminées : c'est l'eutectique symbolisé par E.

En conclusion :

Les diagrammes à eutectique sont caractérisés par la présence d'une zone de démixtion

et de deux fuseaux de solidification se raccordant en un point eutectique E (figure II.10).

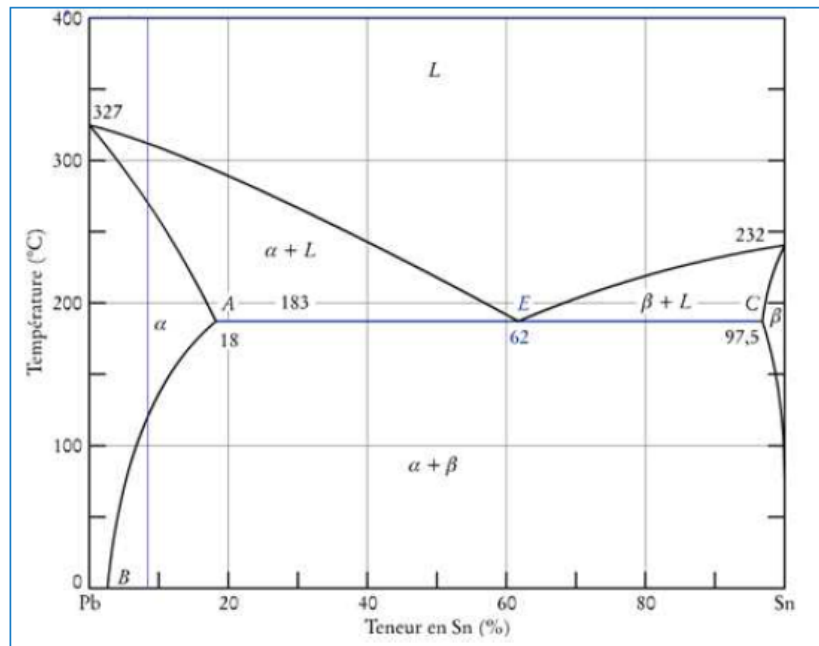


Figure II.11: Diagramme d'équilibre liquide-solide à miscibilité partielle: cas de l'alliage Pb-Sn

La courbe AB de la figure représente la limite de solubilité de l'étain dans le plomb et la courbe CD celle du plomb dans l'étain. Ces deux courbes constituent les lignes de solvus. La solubilité d'un élément dans l'autre varie avec la température. Ainsi, la solubilité de l'étain dans le plomb passe de 18% à 183°C à 2% à la température ambiante.

Diagramme thermique de cristallisation

D'après la figure ci-dessous, nous constatons que ces équilibres à deux phases forment deux groupes : le premier est celui d'une solution liquide en équilibre avec une solution solide riche en A. Il lui correspond le liquidus $\theta_{FA}E$ et le solidus $\theta_{FA}I$. Le point I représente la solution solide limite à 80% de A et 20% de B .

Le second est celui des solutions liquides en équilibre avec une solution solide riche en B. Il lui correspond le liquidus $\theta_{FB}E$ et le solidus $\theta_{FB}J$. Le point J représente la solution solide limite à environ 80% de B et 20% de A .

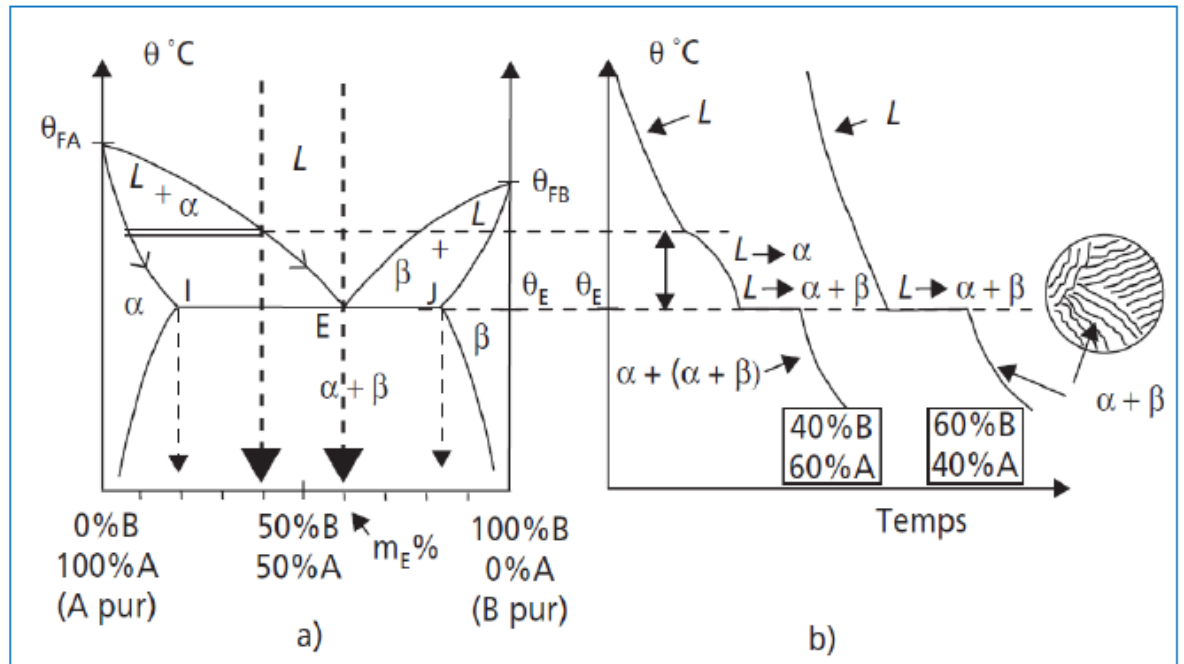


Figure II.12: Construction d'un diagramme d'équilibre de phase. a)- Diagramme d'équilibre de phase binaire A-B présentant une réaction eutectique. b)- Courbes d'analyse thermique d'un mélange quelconque et du mélange eutectique

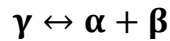
L'analyse thermique du diagramme de la figure permet de suivre le refroidissement du mélange liquide en fonction du temps. Cependant :

Le refroidissement d'un liquide à 40% en B passe par les étapes suivantes :

- Refroidissement jusqu'à l'apparition des premiers cristaux de A pur.
- Cristallisation à température variable de A, pendant que le liquide s'enrichit en B.
- En poursuivant le refroidissement, on atteint la température de l'eutectique T_E , correspondant à l'apparition de la deuxième phase solide. Les cristaux de A et de B se forment simultanément à une température constante T_E .
- A $T \ll T_E$, la dernière goutte du liquide cristallise, donnant naissance aux deux solides A et B, séparés en deux phases.

II.6.5.2. Diagrammes avec point eutectoïde

Le mécanisme de la transformation eutectoïde se traduit par la transformation d'une phase solide en deux nouvelles phases solides selon l'équilibre :



Le diagramme de phase Fer-carbone γ est un exemple de cette transformation.

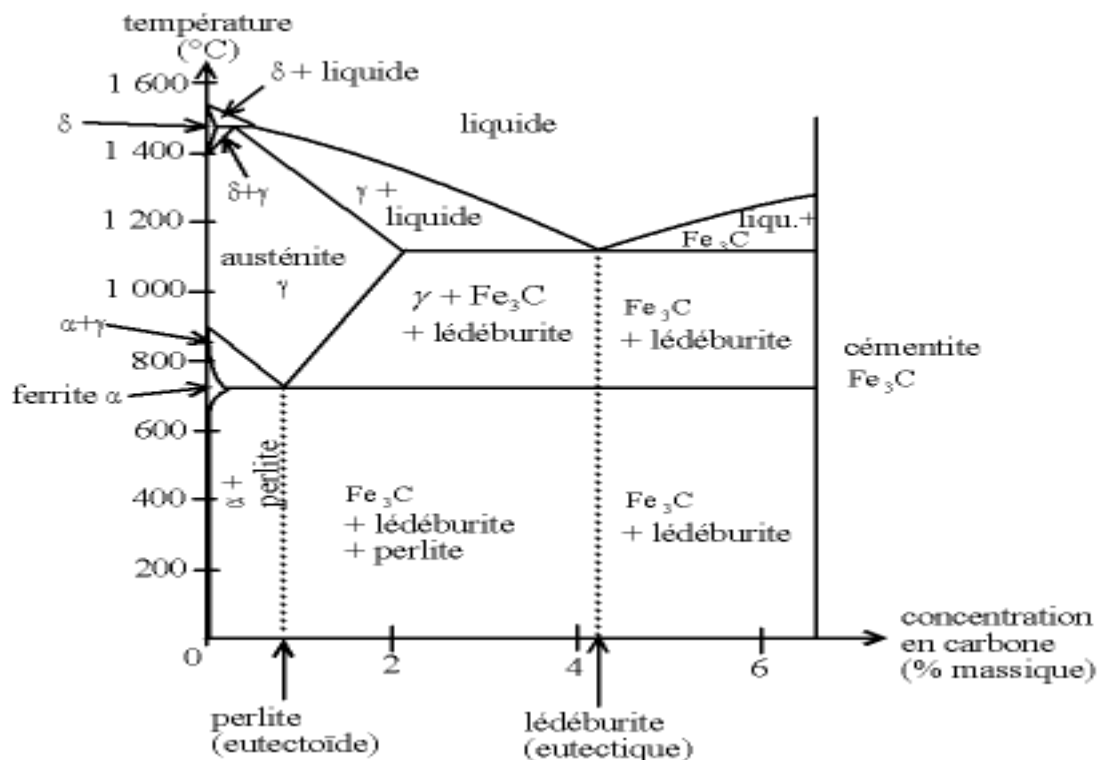


Figure II.13 : Diagramme d'équilibre liquide-solide du mélange binaire Fe-C

II.6.5.3. Diagramme avec formation d'un mélange péritectique

Dans une transformation péritectique, une phase liquide et une phase solide se transforment en une seule phase solide de composition définie.

La transformation péritectique est caractérisée par :

- l'équilibre : $L + \alpha \leftrightarrow \beta$
- En solidification, une nouvelle phase prend naissance.
- La composition du péritectique est fixe.
- La température du péritectique est entre les températures de fusion des deux corps purs.

La figure représente le diagramme d'équilibre liquide-solide de l'alliage Pb-Pt.

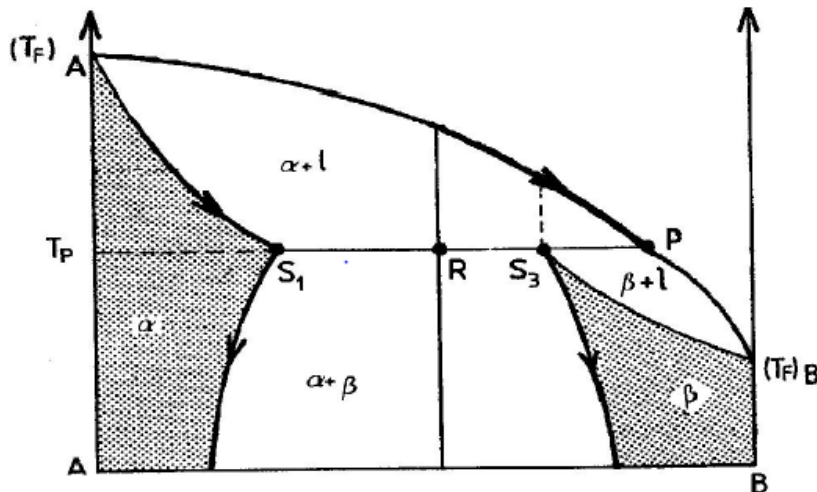


Figure II.14: Diagramme d'équilibre de phase binaire Ag-Pt présentant une réaction péritectique

II.6.5.4. Diagrammes avec point péritectoïde

Le mécanisme de la transformation péritectoïde ressemble à la transformation péritectique, mais au cours de cette transformation solide, deux phases solides se transforment en une nouvelle phase solide selon l'équilibre : $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$

II.6.5.5. Diagrammes à composés définis

Il est possible que les corps A et B forment à l'état solide, un solide stœchiométrique de formule A_mB_n . Deux situations sont possibles :

1. Composés définis à fusion congruente

A des proportions particulières, A et B réagissent entre eux pour former un composé défini A_mB_n . Ceci se manifeste sur le diagramme par la formation d'une ligne droite verticale, partant de la composition correspondante au composé défini.

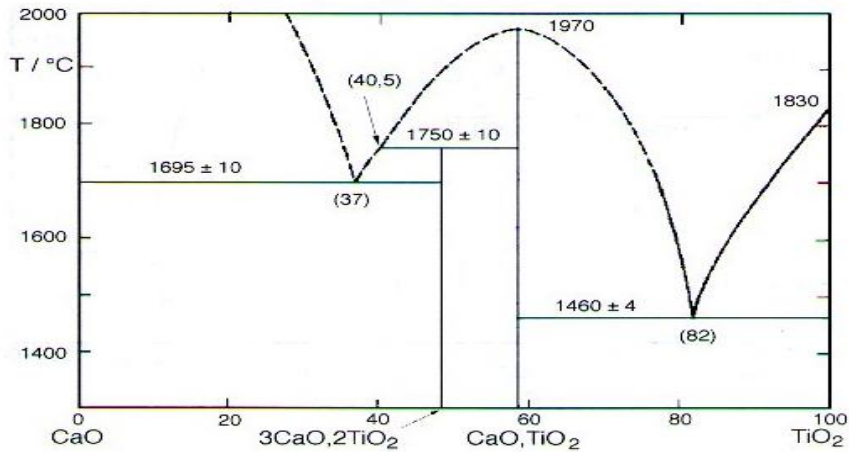


Figure II.15: Diagramme de phase du système binaire CaO-TiO₂ avec la présence de composé défini à fusion congruente (CaO,TiO₂)

2. Composés définis à fusion non congruente

Les composés définis formés à des proportions bien déterminées se décomposent avant d'atteindre leur point de fusion théorique.

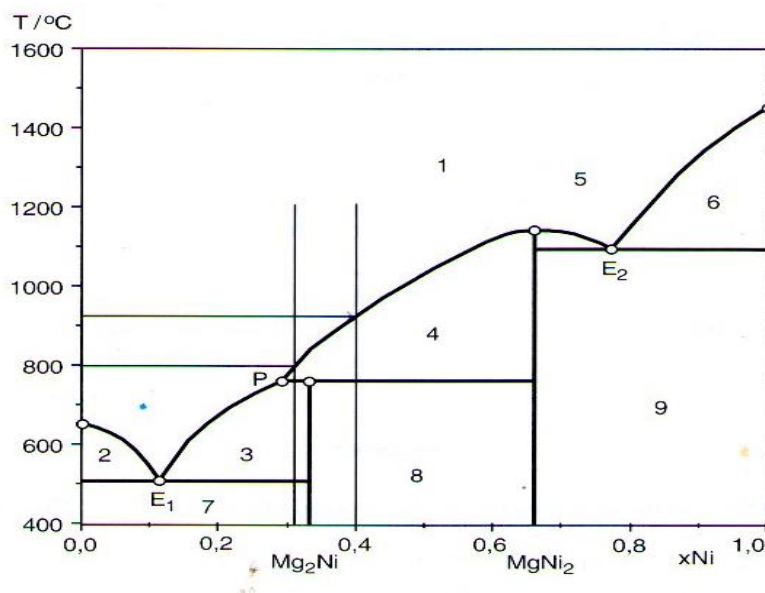


Figure II.16: Diagramme de phase du système binaire Mg-Ni avec la présence de composé défini à fusion non congruente (Mg₂Ni)

Exercices d'application

Exercice 1

Les pressions partielles des mélanges d'eau (1) et de propanol (2), mesurées à 25°C, sont représentées en fonction de la fraction molaire x_2 de propanol dans le tableau suivant :

x_2	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95	1
P_2/mmHg	0.0	5.05	10.8	12.7	13.6	14.2	15.5	17.8	19.4	20.8	21.8
P_1/mmHg	23.8	23.5	23.2	22.7	21.8	21.7	19.9	13.4	8.1	4.2	0.0

1)- Tracer le diagramme donnant :

-La variation de la pression totale P_T en fonction de x_2 ;

-Les variations des pressions de vapeur P_1 et $P_2 = f(x_2)$;

Commenter ces diagrammes.

2)- a) discuter l'allure des courbes précédentes :

-au voisinage de $x_2=0$; - au voisinage de $x_2=1$.

b)- calculer les coefficients d'activité γ_1 et γ_2 , des constituants des mélanges pour $x_2=0.2$, référés aux constituants purs.

c) calculer les coefficients d'activité $\gamma_1^\infty, \gamma_2^\infty$ des constituants pour $x_2=0.2$, référés aux constituants infiniment dilués.

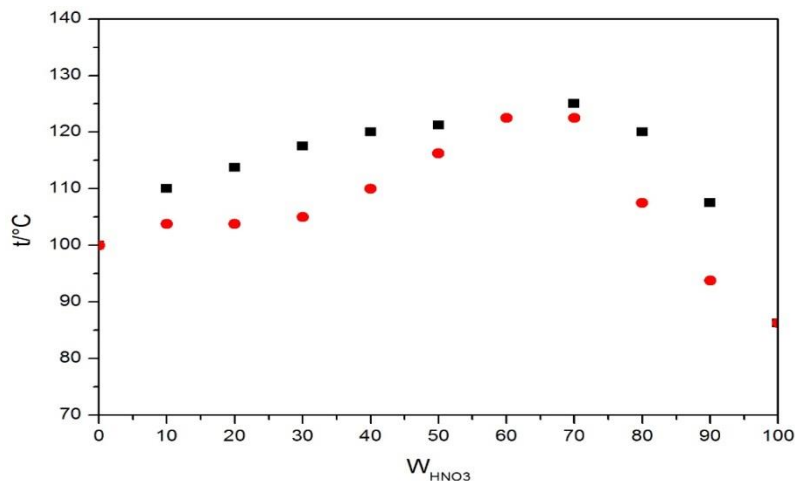
3)- On évapore à 25°C, un mélange correspondant à une fraction molaire en propanol de 0.90 jusqu'à ce que la composition du liquide soit égale à 0.95. Déterminer la composition de la vapeur au cours de cette opération.

Exercice 2

a) Le diagramme d'ébullition du système (acide nitrique, eau) sous pression normale ($P=1.013$

bar) est donné par le graphique suivant, sur lequel on a porté en abscisse, de gauche à

droite, la fraction massique W_{HNO_3} du mélange en acide nitrique.



A quelles phases correspondent les divers domaines plans du diagramme ?

Comment se nomment les deux courbes ?

Comment s'appelle le mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du maximum ?

Quelle propriété possède un tel mélange ?

b) Les opérations effectuées au cours de la suite du problème seront pratiquées sous une pression de 1.013 bar.

Un échantillon du mélange obtenu par la préparation industrielle de l'acide nitrique est constitué, en tout de 4 moles ; il comporte $n_1=0.3$ mole d'acide nitrique.

Calculer la fraction massique globale W_{HNO_3} en acide nitrique et montrer qu'à la température $t_i=100^\circ\text{C}$ le système est homogène liquide.

Masses molaires : Acide nitrique : $M_1=63$ g/mol ; Eau : $M_2=18$ g/mol

A quelle température t faut-il porter l'échantillon pour qu'il commence à bouillir ?

c) En opérant en système fermé, on chauffe le système jusqu'à la température $t'=110^\circ\text{C}$.

Lorsque le diagramme comporte en abscisse une fraction massique, la règle des moments chimiques s'applique aux masses des deux phases (alors que si l'on porte en

abscisse une fraction molaire, la règle s'applique aux quantités de matière des phases).

Quelles sont à la température t' , la masse m'_L de la phase liquide et sa fraction massique $W_{\text{HNO}_3}^L$ en acide nitrique ?

Exercice 3

1)- a) Construire, à l'aide des renseignements suivants, le diagramme d'équilibre solide-liquide du mélange naphthalène - α -naphtol, réalisé sous une pression de 760 mmHg de mercure.

Le tableau ci-dessous donne la température du début de cristallisation de la phase liquide, homogène, au cours du refroidissement, pour divers mélanges ; les compositions sont exprimées en fractions molaires de naphthalène.

Température de début de cristallisation/°C	Composition du mélange exprimée en fraction molaire de naphthalène
86	0.25
68	0.50
71	0.75

-Température de fusion du naphthalène pur : 80°C

-Température de fusion de l' α -naphtol pur : 96°C

-Température de fusion du mélange eutectique : 61°C

-Composition molaire du mélange eutectique : naphthalène 60%, α -naphtol 40%

-Masse molaire du naphthalène : 128 g/mol

-Masse molaire de l' α -naphtol : 144 g/mol

b) Préciser pour chaque domaine du diagramme, la nature des phases présentes.

2)- On refroidit lentement 50 grammes d'un mélange liquide, initialement pris à 100°C, constitué de 40 g de l' α -naphtol et de 10 g de naphthalène.

a) A quelle température, lue sur le diagramme, apparaissent les premiers cristaux ? Quelle est leur nature ?

b) Donner l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange (courbe donnant la température du mélange en fonction du temps).

c) Calculer en utilisant le diagramme, la masse de chacune des phases :

-Lorsque le mélange est refroidi à 75°C

4 – Indiquer le type d'alliage contenant 0.8% de carbone ?

a) Quelle est la première phase solide qui apparaît à cette température ?

b) Quelle est la température de début de fusion de cet alliage ?

5- Indiquer la nature des différentes phases de chaque domaine du diagramme.

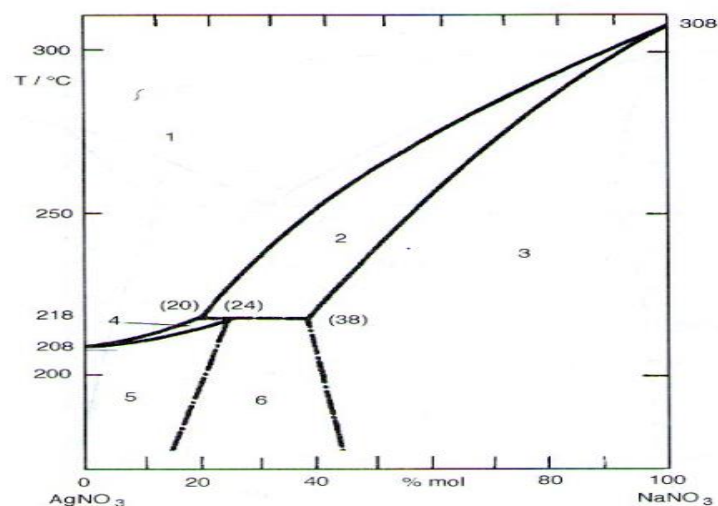
6- À quelle température la solubilité du carbone dans le fer est-elle maximale dans la phase γ ?

7- Quel est le pourcentage maximum de carbone dans la ferrite α ?

8- A $722\text{-}\epsilon^\circ\text{C}$, quelles sont les proportions des phases formées par un alliage à 1% de carbone ?

Exercice 5

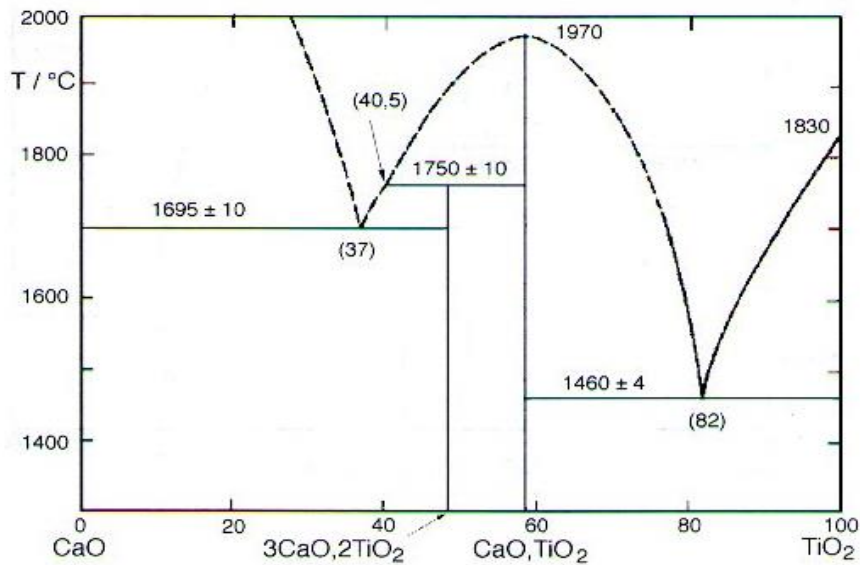
Soit le diagramme binaire $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ à P constante.



1. Indiquer la nature des phases qui se trouvent dans les domaines notés 1 à 6.
2. Décrire ce qui se passe lorsqu'on refroidit les binaires respectivement à 22.30 et 60% mol de NaNO_3 . Donner pour chacun l'allure des thermogrammes de refroidissement et indique pour chaque portion, la nature des phases en présence ainsi que l'évolution de leur composition, les réactions s'il y a lieu.

Exercice 6

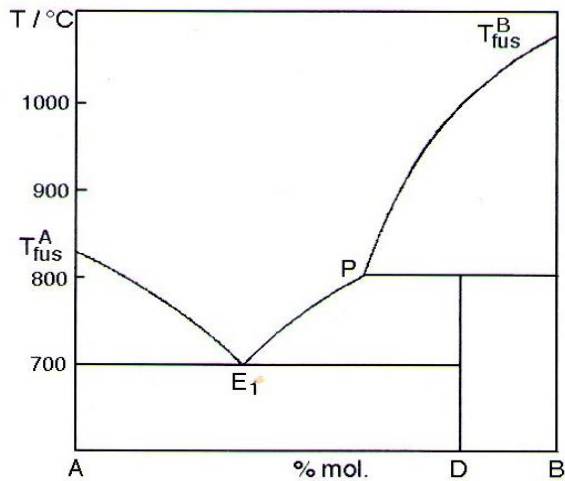
Soit le diagramme binaire CaO-TiO₂ à P const.



1. Indiquer la nature des phases qui se trouvent dans les domaines notés 1 à 9.
2. Décrire ce qui se passe lorsqu'on refroidit les binaires respectivement à 45.55 et 70% pond. De TiO₂.
3. Donner pour chacun l'allure des thermogrammes de refroidissement et indiquer pour chaque portion, les phases en présence ainsi que l'évolution de leur composition, les réactions s'il y a lieu.
4. Indiquer approximativement pour le binaire à 45% la composition des phases en présence et leur quantité respective à 1800, 1733 et 1600°C.

Exercice 7

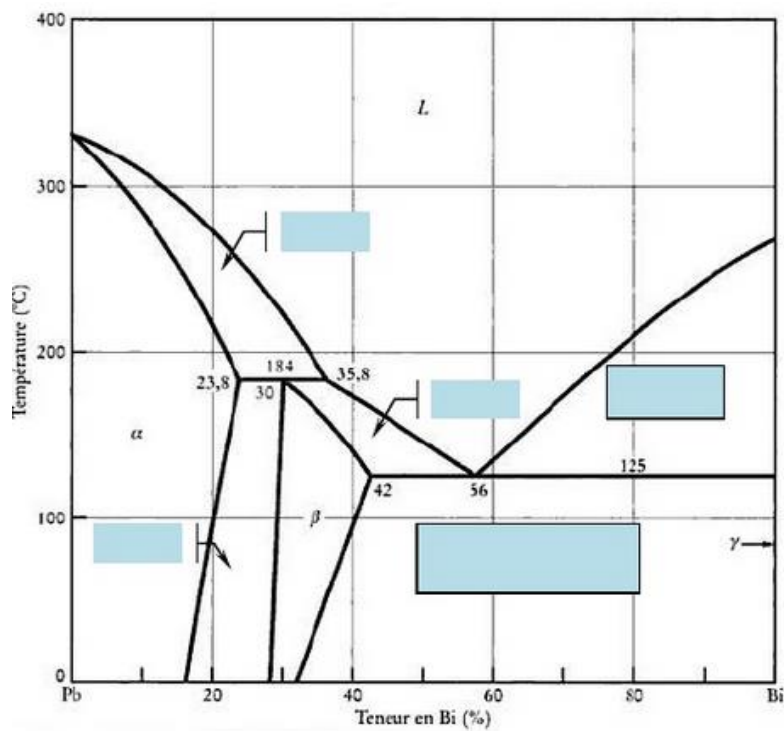
On considère le binaire A-B à P const. représenté ci-après :



- 1) Indiquer les phases présentes dans les différentes régions du diagramme.
- 2) Décrire le refroidissement d'un mélange binaire liquide à 70% mol de B.
Représenter le thermogramme.
- 3) Donner la formule du composé D.

Exercice 8

Ci-dessous le diagramme d'équilibre binaire plomb-bismuth (Pb-Bi)



1. Sur le diagramme Pb-Bi compléter et calculer la variance pour chaque domaine.

2. Donner le nom et les coordonnées des réactions isothermes du diagramme.
3. Déterminer la composition chimique des deux phases en équilibre à $T=126^{\circ}\text{C}$ pour l'alliage à 80% Bi.
4. Estimer les fractions massiques des phases en équilibre présentes à $T=126^{\circ}\text{C}$, pour un alliage de 80%-masse Bi.
5. Pour l'alliage de 50%-masse Bi, quelle est la température au-dessus de laquelle l'alliage est entièrement liquide ?
6. Pour le même alliage, à partir de quelle température sera-t-il complètement solidifié ?
7. Soit l'alliage eutectique.
 - a. Quelle est sa composition chimique ?
 - b. Quelles sont les phases présentes à 95°C ?
 - c. Quelle est la composition chimique de chacune de ces phases ?
 - d. Estimer la fraction massique de chacune de ces phases.
- 8) Cocher la bonne réponse :

Le diagramme d'équilibre binaire Pb-Bi est :

A miscibilité totale à l'état liquide.

A miscibilité partielle à l'état solide.

Non miscible à l'état solide.

- 9) Tracer les courbes d'analyse thermiques pour les alliages de composition 10%, 20%, 30% et 56% en % Bi, à partir de la température de 350°C jusqu'à la température ambiante.

Exercice 9

On se propose de tracer le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, sous une pression de 1 atm. Pour cela on dispose des données expérimentales récapitulées dans le tableau suivant :

Fraction massique en HNO_3	0	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.66	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	1
$T^{\circ}\text{C}$	100	101	102	103	105	109	115	120	123	120	114	105	99	93	88	83
$T^{\circ}\text{C}$	100	106	109	112	116	118	120	122	123	122	120	117	112	105	96	83
	100								123							83

1. Tracer le diagramme de phase du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$.
2. Indiquer pour chaque domaine les phases en présence (sur le diagramme).
3. Indiquer sur la figure la courbe de rosée.
4. Comment s'appelle le mélange dont la composition correspond à la température maximale ?
5. On considère un nouveau mélange M obtenu lors de la préparation de l'acide nitrique. Il est constitué au total de 100 moles et sa fraction molaire en HNO_3 est $x_{\text{HNO}_3}=0.11$.
 - a. Montrer que la masse totale de ce mélange M est égale à 2295 g.
 - b. Calculer la fraction massique en HNO_3 de ce mélange M.
6. A quelle température, ce mélange M commence à bouillir ?
7. Ce mélange M est maintenu à 109°C .
 - a. Donner la fraction massique des phases en présence.
 - b. Calculer alors les masses de chacune des phases.

Chapitre III: Les grandeurs d'excès et les modèles thermodynamiques

III.1. Les grandeurs d'excès

Les grandeurs d'excès représentent une grande importance en thermodynamique, aussi bien en théorie qu'en pratique. Elles sont utilisées dans la conception des procédés de séparation et constituent un test pour le développement des théories des mélanges liquides.

Les grandeurs d'excès permettent de prévoir la nature et l'intensité des interactions moléculaires mises en jeu, et qui résultent de la combinaison des différentes contributions énergétiques.

Les grandeurs d'excès sont des propriétés extensives, permettant de décrire les écarts à l'idéalité, dont le signe et l'intensité dépendent des interactions entre les différents constituants du mélange.

Une déviation positive est due à la rupture des structures associée en des fragments ou des molécules.

Une déviation négative est due aux interactions physiques, chimiques ou géométriques.

Ceci permet de définir le volume d'excès, l'enthalpie d'excès, l'enthalpie libre d'excès et l'entropie d'excès :

$$V^E = V - V^{id}$$

$$H^E = H - H^{id}$$

$$G^E = G - G^{id}$$

$$S^E = S - S^{id}$$

Il existe entre ces grandeurs extensives, des relations entre les propriétés thermodynamiques dont elles dérivent, par exemple :

$$G^E = H^E - TS^E$$

$$G^E = A^E + PV^E$$

Aux propriétés thermodynamiques correspondent des grandeurs molaires partielles ;

en particulier le potentiel chimique d'excès donné par l'équation:

$$\mu_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i - \mu_i^{\text{id}}$$

En raison des difficultés rencontrées dans les mesures expérimentales des systèmes à multicomposants, des équations semi-empiriques et empiriques sont développées afin d'estimer les grandeurs d'excès des systèmes à multicomposants.

III.2. Les modèles thermodynamiques d'estimation des coefficients d'activité

Les écarts à l'idéalité sont dus à des interactions moléculaires de courte et de longue portée. Ces déviations sont estimées par des grandeurs d'excès (volume d'excès, enthalpie d'excès, entropie d'excès, enthalpie libre d'excès), en sommant toutes les contributions.

Les coefficients d'activité des espèces i dans les solutions aqueuses ne peuvent être estimés qu'à partir des modèles qui prennent en compte toutes les interactions que ce soit physique ou chimique.

III.2.1 Les modèles d'interactions physiques

Différents modèles d'interactions physiques ont été développés pour estimer l'enthalpie

libre d'excès et les coefficients d'activité, dans des mélanges liquides non idéaux, en fonction de la composition et de la température.

Les modèles d'interactions physiques se divisent en deux catégories : les modèles semi prédictifs et les modèles prédictifs.

III.2.1.1. Les modèles semi prédictifs

III.2.1.1.1. Le modèle des solutions régulières

a) Modèle de Van Laar

Van Laar, proposa un modèle très simple, il considéra un mélange binaire constitué de n_1 moles du liquide 1 et n_2 moles du liquide 2. Le mélange se fait à température et pression constantes. Il applique dans son modèle l'équation d'état de Van Der Waals pour prédire les propriétés volumétriques des corps purs et des mélanges, en s'appuyant sur les approximations suivantes :

- $V^E = 0$
- $S^E = 0$

Ainsi à pression constante :

$$g^E = U^E + PV^E - TS^E$$

Il en résulte d'après les approximations de Van Laar :

$$g^E = U^E$$

Selon le modèle de Van Laar, l'énergie libre est représentée par l'expression suivante :

$$g^E = \frac{x_1 x_2 b_1 b_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \left(\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right)^2$$

Une représentation mathématique particulière de l'équation précédente permet de tirer les expressions ci-dessous:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left[1 + \frac{A' x_1}{B' x_2} \right]^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left[1 + \frac{B' x_2}{A' x_1} \right]^2}$$

$$A' = \frac{b_1}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2$$

$$B' = \frac{b_2}{RT} \left[\frac{\sqrt{a_1}}{b_1} - \frac{\sqrt{a_2}}{b_2} \right]^2$$

Les équations de Van Laar, relient le coefficient d'activité à la température, la composition et les propriétés des constituants purs (a_1 , b_1) et (a_2 , b_2).

Deux caractéristiques importantes sont déduites des équations de Van Laar :

1. Le logarithme des coefficients d'activité est inversement proportionnel à la température.
2. Selon la théorie de Van Laar, les coefficients d'activité de chaque constituant sont supérieurs à 1. Cette théorie prévoit toujours des déviations positives à l'idéalité.

b) Théorie de Scatchard Hildebrand

Scatchard et Hildebrand ont supposé que la théorie de Van Laar peut être améliorée, si elle sera libérée des approximations de l'équation de Van der Waals ; cela peut être réalisé par la définition d'un paramètre C selon :

$$C = \frac{\Delta U_{\text{vap}}}{V^L}$$

Où ΔU_{vap} est l'énergie de vaporisation. Le paramètre C est appelé « densité de l'énergie cohésive »

Afin de compléter leur théorie, Scatchard et Hildebrand ont supposé que le mélange des constituants se fait sans entropie d'excès ($S^E = 0$) à température et pression constantes ($V^E = 0$), en d'autres termes $g^E = U^E$.

Ainsi, selon cette théorie, les coefficients d'activité sont définis par :

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \Phi_2^2 [\delta_1 - \delta_2]^2$$

$$RT \ln \gamma_2 = v_2 \Phi_1^2 [\delta_1 - \delta_2]^2$$

Où Φ_i désigne la fraction volumique du constituant i :

$$\Phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j}$$

δ est appelé paramètre de solubilité, il est donné par l'expression :

$$\delta_i = C_i^{1/2} = \left[\frac{\Delta U_{\text{vap},i}}{v} \right]^{1/2}$$

Les équations correspondent à une solution régulière, celle-ci présente une déviation positive à l'idéalité.

Les paramètres de solubilité δ_1 et δ_2 dépendent de la température, cependant, leur différence est souvent presque indépendante de la température.

La théorie de Scatchard Hildebrand permet une meilleure représentation des coefficients d'activité pour les solutions contenant des composés non polaires et pour lesquelles l'écart à l'idéalité est faible.

Les modèles de solutions régulières (Van Laar, Scatchard Hildebrand ...) restent non applicables à des mélanges contenant des composés polaires, des polymères ou des associations par liaison hydrogène.

III.2.1.1.2. Théorie de Flory et Huggins

Selon Flory et Huggins, les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique et correspondent aux possibilités de répartition des molécules de polymère dans un réseau tridimensionnel. Une molécule polymérique est assimilée à une chaîne contenant un grand nombre de segments de même dimension, chaque segment occupe un site dans le réseau.

Si on a n_1 moles du solvant, n_2 moles de polymères et m segments, le nombre total de sites est $(n_1 + mn_2)N_A$

Les fractions volumiques du solvant et du polymère sont données par :

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + mn_2} \quad \text{et} \quad \phi_2 = \frac{mn_2}{n_1 + mn_2}$$

Flory et Huggins ont montré que, si le polymère amorphe et le solvant sont mélangés sans aucun effet thermique (comportement athermique), la variation de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange sont données par l'expression suivante :

$$-\Delta G_{\text{mélange}}/RT = \Delta S_{\text{mélange}}/R = -n_1 \ln \phi_1 - n_2 \ln \phi_2$$

L'expression de Flory et Huggins conduit à :

$$\frac{S^E}{R} = -x_1 \ln \left[1 - \phi_2 \left(1 - \frac{1}{m} \right) \right] - x_2 \ln [m - \phi_2(m - 1)]$$

Par conséquent, le modèle de Flory et Huggins prévoit des déviations négatives à l'idéalité pour une solution athermique :

$$G^E/RT = H^E/RT - S^E/R = 0 - S^E/R < 0$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2$$

Le résultat théorique de Flory et Huggins peut être appliqué sur les solutions non athermiques, si et seulement si, un terme semi-empirique est impliqué dans l'expression de la chaleur de mélange, ce dernier tient compte des interactions énergétiques entre les constituants du mélange :

$$\frac{\Delta G_{\text{mélange}}}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 (n_1 + m n_2)$$

Où χ est le paramètre d'interaction de Flory, il est lié aux énergies d'interactions moléculaires par le paramètre d'inter-échange w_{12} :

$$\chi = \frac{Z(2\varepsilon_{21} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22})}{2kT} = \frac{w_{12}}{kT}$$

Le modèle de Flory et Huggins peut être rapproché de la théorie des solutions régulières en écrivant :

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Où v_1 est le volume molaire du solvant, δ_1 et δ_2 les paramètres de solubilité du solvant et du polymère.

III.2.1.1.3. Les modèles de compositions locales

1. Modèle de Wilson

Depuis son introduction en 1964, l'équation de Wilson a reçu une grande attention, étant donné son habilité de s'adapter aux systèmes non idéaux mais miscibles.

Le modèle semi-théorique de Wilson est fondé sur le concept de la fraction volumique locale, où sont incorporés les effets dus à la différence des tailles des molécules dans la solution, et sur la théorie de Flory Huggins. Il ne nécessite que deux paramètres ajustables par système binaire, s'applique correctement aux mélanges totalement miscibles et aux équilibres liquide-vapeur.

L'expression du coefficient d'activité s'écrit comme suit :

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}}$$

Les paramètres d'interaction binaires sont définis comme suit:

$$\Lambda = \frac{v_j^{0L}}{v_i^{0L}} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$$

$$\lambda_{ii} = \lambda_{jj} = 1$$

λ_{ij} est le terme d'énergie d'interaction déterminé empiriquement. Il caractérise les interactions entre les molécules « i » et « j »

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H v_i - RT)$$

$\Delta H v_i$ étant l'enthalpie de vaporisation du constituant pur « i » à une température donnée T et β un facteur de proportionnalité.

v_i^{0L} représente le volume molaire du liquide du constituant pur i.

La formulation de Wilson s'écrit comme suit :

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^0 + \Lambda_{ij}^T T$$

Cette formulation permet de déterminer les paramètres d'interactions dépendants de la température.

Λ_{ij}^0 , Λ_{ij}^T étant les coefficients d'interactions binaires.

En raison de sa formulation, le modèle de Wilson ne permet pas de représenter les systèmes binaires qui forment une démixtion.

2. Modèle de NRTL (Non-Random Two Liquid)

Le modèle NRTL (Non-Random Two Liquid), équation développée par Renon et Prausnitz est également fondé sur le concept de composition locale, mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson, de pouvoir représenter les équilibres liquide-liquide.

En effet, le modèle NRTL introduit le concept de composition locale, basé sur l'hypothèse de la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule i . Ce modèle de coefficient d'activité peut être appliqué aux systèmes miscibles, ainsi qu'aux systèmes partiellement miscibles. Le calcul du coefficient d'activité est donné par l'équation :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left[\frac{\sum_k^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right]$$

Le paramètre d'interaction τ_{ij} du mélange binaire i, j est définie par la relation suivante:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$$

Où g_{ij} représente un paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction entre les molécules i et j .

Avec :

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0$$

$$g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T (T - 273.15)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T (T - 273.15)$$

C_{ij}^0 , C_{ij}^T , α_{ij}^0 et α_{ij}^T étant des paramètres d'interaction binaires.

L'expression de G_{ij} s'écrit comme suit :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij})$$

Avec : $G_{ii} = G_{jj} = 1$

Tout comme l'équation de Wilson, le modèle NRTL présente une propriété importante, seuls les paramètres des systèmes binaires sont utilisés pour représenter les mélanges à multicomposants.

Le modèle NRTL nécessite trois paramètres par système binaire, dépendants de la température.

3. Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical), proposé par Abrams, Prausnitz et Anderson est fondé sur le concept de composition locale ; il est développé sur une base théorique de thermodynamique statistique, fournie par le modèle du réseau quasi chimique de Guggenheim.

Le modèle UNIQUAC nécessite deux paramètres ajustables τ_{ij} et τ_{ji} par binaire.

L'expression du coefficient d'activité, fait apparaître deux termes : Un terme combinatoire et un autre résiduel.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Comb}} + \ln \gamma_i^{\text{Rés}}$$

$$\ln \gamma_i^{\text{Rés}} = q_i - q_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right] - q_i \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}}$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

Z : le nombre de coordination, il est fixé à 10, x_i : la fraction molaire de constituant i , ϕ_i : la fraction de volume du constituant i , θ_i : la fraction de surface du constituant i .

L'expression de τ_{ij} s'écrit comme suit :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij}-u_{jj}}{RT}\right)$$

Avec $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j}$$

r_i et q_i sont respectivement des paramètres de volume et de surface du constituant i , ils sont calculés additivement par la méthode de Bondi. Quant aux paramètres d'interaction τ_{ij} , ils sont évalués par corrélations de données expérimentales.

La formulation étant :

$$\Delta u_{ij} = (u_{ij} - u_{ii})^0 + (u_{ij} - u_{ii})^T \cdot T$$

III.2.1.1.4. Les modèles prédictifs de contribution de groupes

D'une manière générale, le coefficient d'activité est donné par une relation de la forme :

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln \gamma_i^* + \sum_s \nu_{si} (\ln \Gamma_s - \ln \Gamma_s^{(i)})$$

Où γ_i^* représente la contribution combinatoire, Γ_s est le coefficient d'activité du groupe s , et ν_{si} est le nombre de groupes sur la molécule i .

On distingue plusieurs approches selon l'expression de Γ_s .

Où γ_i^* représente la contribution combinatoire, Γ_s est le coefficient d'activité du groupe s , et ν_{si} est le nombre de groupes sur la molécule i .

On distingue plusieurs approches selon l'expression de Γ_s .

1. Modèle UNIFAC (Universal Functions Activity Coefficient)

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la prédiction des coefficients d'activité de la phase liquide des systèmes à multiconstituants.

Le modèle UNIFAC reprend les bases du modèle UNIQUAC et utilise le concept de contribution de groupes.

Le coefficient d'activité du composant i dans un mélange à multiconstituants, comme dans le modèle UNIQUAC, est séparé en deux termes : un terme combinatoire associé aux différences de taille et de forme moléculaire et un terme résiduel, émanant des interactions entre groupements structuraux moléculaires.

Le coefficient d'activité est donné par :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Comb}} + \ln \gamma_i^{\text{Rés}}$$

Plusieurs versions ont été proposées, selon les expressions du coefficient d'activité du terme combinatoire et celui du terme résiduel

a) UNIFAC original

La partie combinatoire du modèle est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{Comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j$$

Où ϕ_i , θ_i , r_i et q_i sont respectivement : la fraction volumique, la fraction de surface, le volume relatif et la surface relative du constituant i ; ils sont définis par :

$$\phi_i = x_i r_i / \sum_j x_j r_j$$

$$\theta_i = q_i x_i / \sum_j x_j q_j$$

$$r_i = \sum_k v_{ki} R_k$$

$$q_i = \sum_k v_{ki} Q_k$$

Où k est le nombre total de groupes qui constituent la molécule, $v_{k,i}$ est le nombre de

groupes de type k dans la molécules i.

Le terme résiduel est exprimé par l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{Rés}} = v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i})$$

Où Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k et $\Gamma_{k,i}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k, dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i.

Le logarithme népérien du coefficient d'activité du groupe k, que ce soit dans le mélange ou dans le corps pur i est donné par :

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln \sum_m \theta_m^g \Psi_{mk}] - \sum_m \frac{\theta_m^g \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n^g \Psi_{nm}}$$

La fraction de surface du groupe m est calculée de la même façon que θ_i :

$$\theta_m^g = X_m^g Q_m / \sum_n Q_n X_n^g$$

Où X_m^g est la fraction molaire du groupe m dans le mélange.

$$X_m^g = \sum_j x_j v_{jk} / \sum_j x_j v_j$$

Ψ_{nm} : le paramètre d'interaction entre les groupes n et m.

$$\Psi_{nm} = \exp(-(U_{nm} - U_{mm}/RT)) = \exp(-a_{nm}/T)$$

Où U_{nm} est l'énergie d'interaction entre les groupes n et m.

a_{nm} : paramètre d'interaction évalué à partir des résultats expérimentaux.

Avec : $a_{m,n} \neq a_{n,m}$

b) UNIFAC modifié

Le modèle UNIFAC original présente des insuffisances pour ce qui est des effets de proximité, ou des mélanges contenant des isomères, ou une bonne estimation des

coefficients d'activité à dilution infinie, ou des équilibres liquide-liquide ou des enthalpies de mélanges. Pour relever ces insuffisances dues principalement, aux paramètres d'interaction pris indépendants de la température, différentes modifications ont été proposées. Elles sont principalement de deux types :

- Modification de la partie combinatoire et en particulier la fraction volumique Q_i , afin de mieux estimer les coefficients d'activité à dilution infinie.
- Prise en considération de la variation des paramètres d'interaction binaire entre groupes $a_{m,n}$ en fonction de la température.

✓ **UNIFAC modifié (version Lyngby)**

Le terme combinatoire est donné par l'expression suivante:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{w_i}{x_i} + 1 - \frac{w_i}{x_i}$$

$$w_i = \frac{r_i^p x_i}{\sum_j r_j^p x_j}$$

L'exposant p est relatif au paramètre du volume r_i de la molécule ; il a été fixé à la valeur de 2/3.

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k$$

La partie résiduelle est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{Rés}} = \sum v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i)$$

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NG} \Theta_m \Psi_{m,k} \right) - \frac{\sum_{m=1}^{NG} (\Theta_m \Psi_{k,m})}{(\sum_n \Theta_n \Psi_{n,m})} \right]$$

Le paramètre d'interaction dépend de la température et s'exprime comme suit :

$$\Psi_{n,m} = \exp \left[-\frac{A_{n,m}}{T} \right]$$

Avec : $A_{n,m} = a_{n,m} + b_{n,m}(T - T_0) + c_{n,m} \left(T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + T - T_0 \right)$

Où T_0 est la température de référence, prise arbitrairement égale à 298.15 K.

$a_{n,m}$; $b_{n,m}$ et $c_{n,m}$ sont les paramètres d'interaction.

✓ UNIFAC modifié (version Gmehling)

Dans cette version, le terme combinatoire est décrit par l'expression ci-dessous :

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = 1 - \phi_i + \ln \phi_i - 5q_i [1 - (\phi_i/\theta_i) + \ln(\phi_i/\theta_i)]$$

Avec $\theta_i = r_i^{3/4} / \sum_j x_j r_j^{3/4}$ et $\phi_i = r_i / \sum_j x_j r_j$

Par contre, l'expression d'activité du groupe est la même que celle décrite dans la version originale. La dépendance des paramètres d'interaction avec la température est donnée par l'expression suivante :

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-a_{nm}/T\right)$$

$$a_{nm} = a1_{nm} + a2_{nm}T + a3_{nm}T^2$$

III.2.2. Les modèles d'interactions chimiques

Les modèles d'interaction physique décrivent la non idéalité des solutions en terme de forces intermoléculaires physiques non spécifiques. Les coefficients d'activité estimés par ces modèles sont reliés à des paramètres physiques (taille des molécules). Néanmoins, les écarts à l'idéalité peuvent encore exister malgré leurs estimations par le biais de ces modèles. Ces déviations résultent des réactions chimiques qui sont de deux types : les réactions d'association et de solvation.

III.2.2.1. Les modèles de solvation

L'étude thermodynamique de la solvation d'un couple soluté-solvant implique la décomposition de l'énergie libre totale mise en jeu, en terme de contributions correspondant aux interactions de différentes natures.

Cette approche a conduit au développement de relations linéaires (LFER Linear Free Energy Relationships), comportant des paramètres chimiques ou physico-chimiques, capables de quantifier les variations de l'énergie libre lors des changements d'état d'un

système.

III.2.2.1.1. Modèle de Kamlet, Taft et al

Le concept LFER développé par Kamlet, Taft et al a été utilisé pour expliquer les effets du solvant sur les propriétés spectroscopiques de solutés, les vitesses des réactions, les équilibres chimiques, et sur les phénomènes de rétention en chromatographie.

Les paramètres introduits dans leurs modèles sont dits, paramètres « solvatochromiques » et sont déterminés à partir des propriétés physiques connues de la substance, afin d'aboutir à l'énergie de solvation.

Cette approche a permis de prévoir la solubilité et le coefficient de partage.

La solvation d'une molécule de soluté est composée de trois étapes :

- Formation de la cavité dans le solvant de volume égal à celui de la molécule du

soluté. L'énergie libre correspondante est $(\Delta G^{solv})_{cav}$, elle est donnée par l'expression suivante :

$$(\Delta G^{solv})_{cav} = A\delta_1^2 \frac{V_2}{100}$$

Où V_2 est le volume molaire du soluté, δ_1 est le paramètre de solubilité d'Hildebrand et A est une constante.

- Réorganisation des molécules du solvant autour de la cavité et réorganisation

conformationnelle du soluté à l'intérieur de la cavité. L'énergie libre correspondante est $(\Delta G^{solv})_{réorg}$. Ce terme n'est pas pris en considération, en raison de sa faible valeur.

- Interaction de Keesom et Debye entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant $(\Delta G^{solv})_{DP}$ et la formation d'une liaison hydrogène correspondant à $(\Delta G^{solv})_{HB}$.

$(\Delta G^{solv})_{DP}$ peut être calculée par l'expression :

$$(\Delta G^{solv})_{DP} = B. \pi_1^*. \pi_2^*$$

Où π_1^* et π_2^* sont respectivement les paramètres solvatochromiques de

dipolarité/polarisabilité des molécules de solvant et de la molécule de soluté. B est une constante.

La formation d'une liaison hydrogène est accompagnée d'une variation d'énergie de Gibbs, donnée par :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{HB}} = C\alpha_1\beta_2 + D\alpha_2\beta_1$$

Où α_1 et α_2 représentent respectivement la capacité du solvant et du soluté à former une liaison hydrogène, β_1 et β_2 sont respectivement les paramètres exprimant l'habilité du solvant et du soluté à accepter une liaison hydrogène.

Selon Taft et al [19,20], l'énergie libre de solvation est égale à :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{total}} = (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{cav}} + (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{réorg}} + (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{DP}} + (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{HB}}$$

Le modèle LFER de Taft et al s'écrit alors :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{total}} = A\delta_1^2 \frac{V_2}{100} + B.\pi_1^*.\pi_2^* + C\alpha_1\beta_2 + D\alpha_2\beta_1$$

III.2.2.1.2. Modèle LSER

Afin de quantifier les interactions intermoléculaires soluté-solvant, Abraham et ses collaborateurs ont développé le modèle de solvation, permettant ainsi, la corrélation des propriétés thermodynamiques.

L'équation générale de solvation utilisée par Abraham et al est donnée par :

$$\log SP = c + eE + sS + aA + bB + lL$$

Où SP est un paramètre de solvation. SP peut être le volume de rétention net par gramme de support imprégné de la phase stationnaire V_N^* ou le coefficient de partage gaz-liquide du soluté K_L dans la phase stationnaire.

E représente l'excès de réfraction molaire, il a été défini comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un n-alcane ayant le même volume de McGowan:

$$E = MR(\text{soluté}) - MR(\text{alcane ayant le même volume } V_x)$$

Où MR est la réfraction molaire définie par la relation de Lorentz-Lorenz :

$$MR = V_x \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2}$$

η est l'indice de réfraction d'un liquide à 20 °C.

V_x est le volume de McGowan, dont l'unité est $\text{Cm}^3\text{mol}^{-1}/10$.

S caractérise la polarisabilité des molécules

Le paramètre L, qui correspond au logarithme décimal du coefficient de solubilité d'Ostwald pour un soluté dans le n-hexadécane à 25°C L^{16}

$$\log L^{16} = \frac{\text{concentration du soluté dans le n – hexadécane}}{\text{concentration du soluté dans la phase gazeuse}}$$

Ce paramètre est mesurable par IGC et correspond au coefficient de partage gaz-liquide d'un soluté injecté dans une colonne contenant l'hexadécane comme phase stationnaire.

L^{16} est utilisé pour caractériser l'énergie de Gibbs de formation de cavité et les interactions de dispersion soluté-solvant.

Le modèle d'Abraham basé sur des descripteurs mesurables expérimentalement est utilisé pour déterminer les paramètres LSER des liquides ioniques c, e, s, a, b et l.

e représente la contribution des interactions du liquide ionique avec les liaisons π ou les électrons n du soluté.

s représente la contribution des interactions de type dipôle-dipôle ou dipôle induit-dipôle.

a caractérise la basicité du liquide ionique.

b caractérise l'acidité du liquide ionique.

l représente la capacité du liquide ionique à séparer une série de composés issue d'une même famille.

La détermination des paramètres LSER des liquides ioniques se fait par l'injection de n sondes de référence afin d'obtenir n équations de type :

$$\log K_L = c + eE + sS + aA + bB + lL$$

Les constantes c, e, s, a, b et l sont déterminées par régression linéaire multiple.

III.2.2.2. Les modèles des solutions associées

Définition :

Nous avons vu de systèmes dont la chaleur de mélange était :

- Soit négligeable : solution athermique
- Soit du même ordre que l'énergie d'agitation thermique : solution régulière

Considérons maintenant des classes de solutions dans lesquelles la chaleur de mélange atteint des valeurs beaucoup plus fortes (de l'ordre 5000 cal/mol).

Exemple: solution contenant de l'acide acétique sous une forme dimère (établissement de la liaison hydrogène).

L'interaction entre les deux molécules formant le dimère aura donc modifiée l'état de rotation et de vibration de chacune d'elles.

D'une manière générale, Nous pourrions classer les molécules en deux catégories:

1. Celles dont l'état de rotation ou de vibration n'est pas modifié : monomolécules.
2. Celles dont l'état de vibration ou de rotation est au contraire, modifié par la présence de molécules voisines. Ces molécules sont associées et forment des complexes associés.

Propriétés thermodynamiques des solutions associées

Soit une solution (A+B), supposons qu'il existe dans cette solution des complexes A_γ formés par γ monomolécules A, des complexes B_γ et enfin des complexes A_iB_j , résultant de l'association de i molécules de A et j molécules de B.

Soient n_{A_γ} , n_{B_γ} , $n_{A_iB_j}$ le nombre de moles de ces complexes.

On aura:

$$n_A = \sum_{\gamma} \gamma n_{A_\gamma} + \sum_i \sum_j i n_{A_iB_j}$$

$$\mathbf{n}_B = \sum_{\gamma} \gamma \mathbf{n}_{B\gamma} + \sum_i \sum_j \mathbf{j} \mathbf{n}_{A_i B_j}$$

Dans le cas où A seul est associé, les équations précédentes se réduisent en:

$$\mathbf{n}_A = \sum_{\gamma} \gamma \mathbf{n}_{A\gamma}$$

De même, si à côté des monomolécules, il existe seulement des complexes AB, on aura:

$$\mathbf{n}_A = \mathbf{n}_{A_1} + \mathbf{n}_{AB}$$

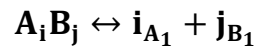
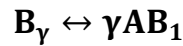
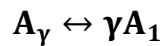
$$\mathbf{n}_B = \mathbf{n}_{B_1} + \mathbf{n}_{AB}$$

Désignons par: $\left\{ \begin{matrix} \mu_{A\gamma} \\ \mu_{B\gamma} \\ \mu_{A_i B_j} \end{matrix} \right\}$ Potentiels chimiques des différents complexes en solution.

$\left\{ \begin{matrix} \mu_A \\ \mu_B \end{matrix} \right\}$ Potentiels chimiques macroscopiques des constituants A et B.

Proposons-nous de trouver un lien entre les potentiels chimiques macroscopiques et les potentiels chimiques des complexes.

Exprimons d'abord que les différents complexes sont en équilibre les uns avec les autres, ainsi qu'avec les monomolécules A1 et B1. Considérons les réactions:



Les potentiels chimiques sont donnés par les expressions :

$$\left\{ \begin{matrix} \mu_{A\gamma} = \gamma \mu_{A_1} \\ \mu_{B\gamma} = \gamma \mu_{B_1} \\ \mu_{A_i B_j} = i \mu_{A_1} + j \mu_{B_1} \end{matrix} \right\}$$

A T et P constantes, écrivons la différentielle totale de G dans le système associé,

considéré comme un mélange de différents complexes, on aura en tenant compte des systèmes d'équations ci-dessus :

$$dG = \sum \mu_{A_j} dn_{A_j} + \sum \mu_{B_j} dn_{B_j} + \sum_i \sum_j \mu_{A_i B_j} dn_{A_i B_j} = \sum \gamma \mu_{A_1} dn_{A_1} + \sum \gamma \mu_{B_1} dn_{B_1} + \sum_i \sum_j (i \mu_{A_1} + j \mu_{B_1}) dn_{A_i B_j}$$

$$dG = \mu_{A_1} dn_{A_1} + \mu_{B_1} dn_{B_1}$$

A T et P constantes pour un mélange binaire :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

On pourra conclure d'après les équations précédentes que :

$$\mu_A = \mu_{A_1}$$

$$\mu_B = \mu_{B_1}$$

Les potentiels chimiques macroscopiques sont donc égaux aux potentiels chimiques de monomolécules.

Considérons la solution formée par les monomolécules et les complexes et notons qu'entre ces différentes espèces moléculaires toute interaction pouvant conduire à une association est exclue par définition. Il en résulte que le système monomolécules-complexes doit s'approcher d'un système idéal.

En négligeant les écarts à l'idéalité qui pourraient apparaître du fait des différences de dimensions et de formes des particules, nous sommes ainsi conduit au modèle d'une solution idéale associée. Dans une telle solution, les potentiels chimiques des monomolécules sont de la forme :

$$\mu_{A_1} = \mu_{A_1}^*(T, P) + RT \ln N_{A_1}$$

$$\mu_{B_1} = \mu_{B_1}^*(T, P) + RT \ln N_{B_1}$$

Où N_{A_1} et N_{B_1} sont les titres effectifs des monomolécules A et B c'est-à-dire :

$$N_{A1} = \frac{n_{A1}}{\sum n_{A_i} + \sum n_{B_j} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j}}$$

$$\gamma_A = \frac{N_{A1}}{N_A} \exp \frac{\mu_{A1}^* - \mu_A}{RT}$$

$$\gamma_B = \frac{N_{B1}}{N_B} \exp \frac{\mu_{B1}^* - \mu_B}{RT}$$

$$N_{B1} = \frac{n_{B1}}{\sum n_{A_i} + \sum n_{B_j} + \sum_i \sum_j n_{A_i B_j}}$$

Donc :

$$\mu_A^*(T, P) + RT \ln N_A f_A = \mu_{A1}^*(T, P) + RT \ln N_{A1}$$

$$\mu_B^*(T, P) + RT \ln N_B f_B = \mu_{B1}^*(T, P) + RT \ln N_{B1}$$

D'où :

Dans le système de référence symétrique :

$$N_A \rightarrow 1, \gamma_A \rightarrow 1$$

Cas où seules les molécules d'un des deux constituants, soit A, sont associées entre elles

Il est plus avantageux d'utiliser comme système de référence une solution très diluée de A dans B.

En effet, si $N_A \rightarrow 0$, $\gamma_A \rightarrow 1$

Il en résulte que : $\gamma_A = \frac{N_{A1}}{N_A}$

D'autre part, lorsque $N_B \rightarrow 1$, $\gamma_A \rightarrow 1$ et $N_{B1} \rightarrow 1$, donc :

$$\gamma_B = \frac{N_{B1}}{N_B}$$

Exercices d'application

Exercice 1

Les températures d'ébullition de six mélanges de pentane (1) et d'hexane (2) en fonction de la composition des phases liquide et vapeur sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

T _{eb} (°C)	68,2	63,1	54,5	47,5	41,2	35,6
x ₁	0	0,108	0,310	0,522	0,747	1
y ₁	0	0,231	0,539	0,750	0,897	1

Le binaire est traité comme un mélange.

1. Calculer la pression partielle du pentane P₁ dans chaque mélange. Quelle est la pression partielle qu'aurait le pentane si le mélange est idéal ? Calculer l'écart relatif entre les deux valeurs : $\frac{P_1 - P_1^{id}}{P_1^{id}}$ (en %).
2. Le mélange peut être représenté par les équations des solutions régulières :
 $\ln \gamma_1 = ax_2^2$ et $\ln \gamma_2 = ax_1^2$
 Calculer $\ln \gamma_1$ pour chaque mélange. En déduire la valeur moyenne du paramètre a, supposé indépendant de la température.
3. Calculer la pression partielle Pireg donnée par le modèle. Quel est l'écart relatif entre P₁ et Pireg : $\frac{P_1 - P_1^{reg}}{P_1^{id}}$ (en %).

On donne la pression de vapeur saturante du pentane:

$$\log_{10} P_1^*(\text{mmHg}) = 6,87715 - \frac{1075,78}{T_{\text{eb}} + 233,205}$$

Exercice 2

L'enthalpie libre molaire d'excès du mélange méthanol (1) – trichloroéthylène (2) dépend des titres molaires selon la réaction caractéristique des mélanges strictement réguliers :

$$G^E = w x_1 x_2$$

1. Etablir les relations donnant les potentiels chimiques d'excès du méthanol et du trichloroéthylène en fonction de la composition du mélange.
2. Etablir l'expression de l'enthalpie molaire d'excès H^E en fonction de la composition. Donner également l'expression de l'enthalpie molaire de mélange H^M .
3. Quelle est la valeur de l'entropie molaire d'excès ?
4. Que peut-on dire de l'entropie molaire de mélange ?
5. Donner l'expression de l'enthalpie libre molaire de mélange G^M .
6. Le mélange méthanol-trichloroéthylène présente un azéotrope. Démontrer qu'à la composition azéotropique d'un mélange à température donnée, la relation suivante relie les pressions de vapeur des corps purs aux coefficients d'activité en phase liquide :

$$[\gamma_1 P_1^* = \delta_2 P_2^*]_{az}$$

7. Calculer la composition de l'azéotrope et la pression d'équilibre P_{eq} à 330 K et à 350 K.

Données: $w=5391 \text{ J.mol}^{-1}$

Pressions de vapeur saturante du méthanol et du trichloroéthylène:

$$\ln P_1^*(\text{mmHg}) = 20,741 - \frac{4765,5765}{T}$$

$$\ln P_2^*(\text{mmHg}) = 17,71426 - \frac{3986,9220}{T}$$

Exercice 3

Dans un mélange binaire liquide, le coefficient d'activité rationnel du constituant 1 est lié à la fraction molaire du constituant 2 par la relation :

$$\ln \gamma_1 = \frac{w}{RT} x_2^2$$

W est une constante indépendante de la température.

1. A partir de l'équation de Gibbs-Duhem, trouver la relation liant le coefficient d'activité γ_2 à la fraction molaire x_1 .
2. On étudie l'équilibre liquide-vapeur du système. Le coefficient d'activité γ_1 du constituant 1 dans la phase liquide obéit à l'équation précédente. On désigne par P_1 et P_2 les pressions partielles des deux constituants dans la phase vapeur, supposée parfaite, à l'équilibre avec le liquide à la température T. P_1^* et P_2^* sont les pressions de vapeur saturante de 1 et 2 à la même température. Ecrire les relations liant P_1 et P_2 aux fractions molaires x_1 et x_2 du liquide, aux coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et aux pressions de vapeur saturante P_1^* et P_2^* .
3. L'enthalpie libre molaire partielle d'excès g_1^E du chlorure d'argent dans le mélange de sels fondus AgCl-LiCl est liée à la fraction molaire x_1 par la loi suivante à 700°C.

x_1	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
g_1^E (J.mol ⁻¹)	7110	4301	2195	790	88

Montrer que ce mélange obéit à la relation (1) et donner la valeur de w. Calculer

γ_1 et γ_2 pour les diverses compositions du tableau.

Correction des exercices

CHAPITRE I

Exercice 1

1. Pour un constituant dans un mélange liquide idéal : $\mu_i(T, P, l) = \mu_i^*(T, P, l) + RT \ln x_i$
2. a. Les masses molaires de l'eau et du méthanol valent : $M(H_2O)=18$ g/mol et $M(CH_3OH)=32$ g/mol. Les nombres de moles d'eau et du méthanol valent donc respectivement : $n(H_2O)=50$ mol et $n(CH_3OH)=2.5$ mol. D'où les fractions molaires : $x_{H_2O}^l = 0.95$ et $x_{CH_3OH}^l = 0.48$

D'après la loi de Raoult applicable dans le cas de mélanges idéaux, les pressions partielles des vapeurs qui surmontent le mélange liquide sont : $P_{H_2O} = x_{H_2O}^l P_{H_2O}^* = 17.1$ mmHg et $P_{CH_3OH} = x_{CH_3OH}^l P_{CH_3OH}^* = 4.5$ mmHg

La pression totale de la vapeur vaut donc : $P_T = P_{H_2O} + P_{CH_3OH} = 21.6$ mmHg.

b. Les pressions partielles sont reliées à la pression totale par l'expression : $P_i = x_i^v P_T$

Donc : $x_{H_2O}^v = 0.792$ et $x_{CH_3OH}^v = 0.208$

La vapeur est donc plus riche en méthanol que le liquide, le méthanol étant le constituant le plus volatil.

Exercice 2

1. La pression totale est égale à la somme des pressions partielles : $P = P_1 + P_2$

D'après le diagramme, si P_i^* est la pression de vapeur saturante du constituant i :

$$P_2 = P_2^* x(CCl_4) \text{ et } P_1 = P_1^* x(SnCl_4) = P_1^* (1 - x(CCl_4))$$

2. Chacun des constituants du mélange vérifie donc la loi de Raoult.

Pour chaque constituant i, l'équilibre entre le liquide et sa vapeur se traduit par l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_i(T, P, v) = \mu_i(T, P, l)$.

Pour B_i gazeux, les vapeurs sont supposées parfaites : $\mu_i(T, P, v) = \mu_i^0(T, v) + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^0}\right)$

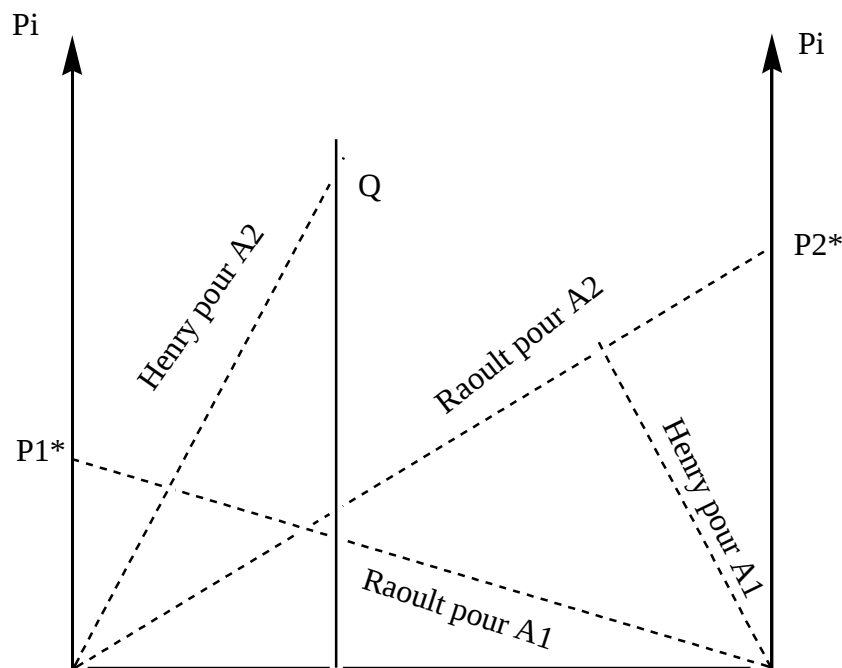
Pour B_i liquide, en utilisant les résultats expérimentaux étudiés dans la première question :

$$\mu_i(T, P, l) = \mu_i(T, P, v) = \mu_i^0(T, v) + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^0}\right) = \mu_i^0(T, v) + RT \ln\left(\frac{P_i^*}{p^0}\right) + RT \ln x_i$$

Si le composé A_i est pur dans les conditions standard, on a :

$$\mu_i^0(T, l) = \mu_i^0(T, v) + RT \ln\left(\frac{P_i^*}{p^0}\right) \text{ donc : } \mu_i(T, P, l) = \mu_i^0(T, l) + RT \ln x_i$$

Exercice 3



b. En convention mélange : $\mu_i(T, l) = \mu_i^0(T, l) + RT \ln a_i$

En supposant les vapeurs parfaites : $\mu_i(T, v) = \mu_i^0(T, v) + RT \ln\left(\frac{P_i}{p^0}\right)$

En écrivant l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre, on obtient :

$$\mu_i^0(T, l) + RT \ln a_i = \mu_i^0(T, v) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

Le coefficient d'activité γ_i a pour expression : $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$

$$\frac{P_i}{a_i P^0} = \frac{P_i}{\gamma_i x_i P^0} = \exp \left[\frac{\mu_i^0(T, l) - \mu_i^0(T, v)}{RT} \right]$$

Si l'on rapproche du constituant pur :

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{P_i}{\gamma_i x_i P^0} = \frac{P_i^*}{P^0}$$

Après identification, $P_i = \gamma_i x_i P_i^*$ et on obtient finalement : $\gamma_i = P_i / P_i^* x_i$

c. Si l'on fait référence à l'état infiniment dilué de la solution, l'expression du potentiel chimique est : $\mu_i(T, l) = \mu_{i,x,\infty}^0(T, l) + RT \ln a_i$

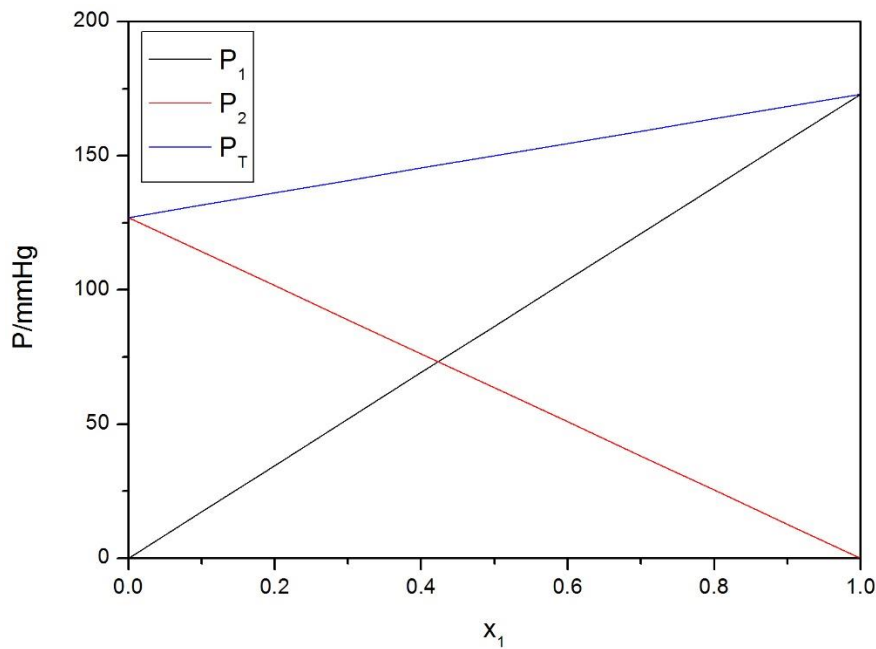
$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{P_i}{\gamma_i x_i P^0} = \frac{k_i}{P^0} \text{ on accède à } \gamma_i = \frac{P_i}{x_i k_i}$$

Exercice 4

- a. Les solutions étant idéales. L'état de référence pour chacun est le corps pur liquide à T sous sa pression de vapeur saturante, soit $a_1 = \frac{P_1}{P_1^{pur}}$, $a_2 = \frac{P_2}{P_2^{pur}}$. De plus, $a_1 = x_1$, $a_2 = x_2$. On en déduit :

$$P_1 = x_1 P_1^{pur}, P_2 = x_2 P_2^{pur} \text{ et } P_T = P_1 + P_2 = x_1 (P_1^{pur} - P_2^{pur}) + P_2^{pur}$$

D'où le graphe:



b). $M(1)=180 \text{ g/mol}$, $M(2)=202 \text{ g/mol}$

donc $x_1=0.1184$

$$P_T=0.1184(173-127)+127=132.45 \text{ mmHg}$$

c). Nous appliquons la loi de Dalton à la phase gazeuse, soit $y_1 = \frac{P_1}{P_T}$

On a alors $y_1=0.1546$ et $y_2=1-y_1=0.8454$

d) Si $n_1^{vap} = n_2^{vap}$, $y_1 = y_2$ et $P_1 = P_2$

$$x_1 P_1^{pur} = (1 - x_1) P_2^{pur}$$

D'où $x_1=0.4233$ et $x_2=0.5767$

Exercice 5

La solution (1)-(2) étant idéale, on a

$$a_1 = x_1 = \frac{P_1}{P_1^{pur}}$$

a_1 est l'activité de (1) dans la solution liquide, l'état de référence étant le corps (1) pur liquide à 137°C . x_1 est le titre molaire (composition) de (1) dans la phase liquide. P_1

est la pression partielle de (1) dans la phase gazeuse en équilibre avec la solution à 137 °C.

P_1 est la pression de vapeur saturante de (1) à 137 °C.

De même :

$$a_2 = x_2 = \frac{P_2}{P_2^p} \quad \text{soit, } P_2 = x_2 P_2^{pur} = (1 - x_1) P_2^{pur}$$

$$\text{On en déduit, } P_T = P_1 + P_2 = x_1(P_1^{pur} - P_2^{pur}) + P_2^{pur}$$

$$x_1=0 \quad P_1=0 \quad P_2=P_2^{pur}=P_T$$

$$x_1=1 \quad P_1=P_1^{pur}=P_T \quad P_2=0$$

2) a. De $P_T = x_1(P_1^p - P_2^p) + P_2^p$ on tire :

$$x_1 = \frac{P_T - P_2^p}{P_1^p - P_2^p} = 0.7487$$

Il est évidemment possible de lire ce résultat directement sur le graphe.

$$\text{b. De la loi de Dalton : } y_1 = \frac{P_1}{P^p} = 0.85$$

$$\text{c. } n_1^l = n_1^v \text{ entraîne } x_1^l = x_1^v = 0.5$$

$$\text{et } P_T = 0.5(863 - 453) + 453 = 658 \text{ mmHg}$$

$$\text{On en déduit } y_1 = 0.6558.$$

CHAPITRE II

Exercice 1

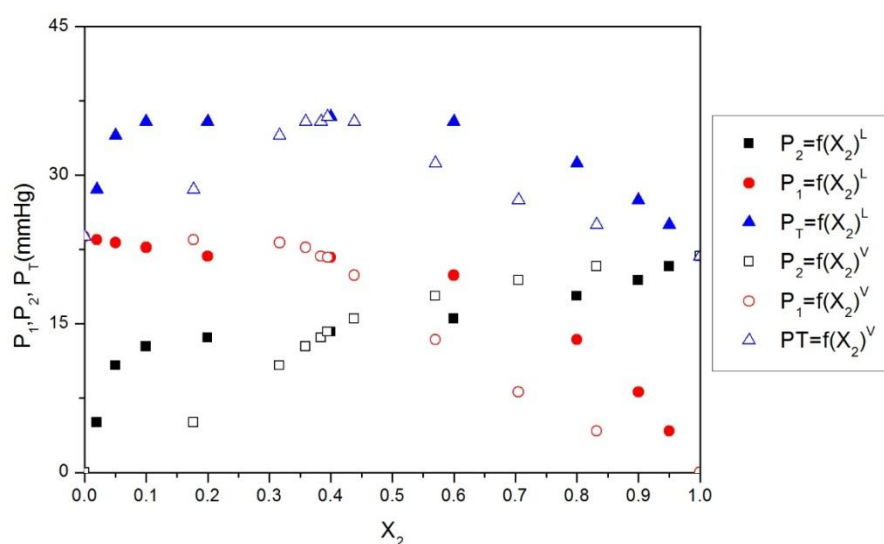
Représentation de $P_T(X_2)$, et $P_i(X_2)$, sachant que X_2 est la fraction molaire du propanol en phase liquide.

$P_T = P_1 + P_2$. D'après la loi de Dalton : $P_i = (X_i)^v \cdot P_i^l$

Les valeurs trouvées pour P_T sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

$(X_2)_L$	0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	0.95	1
P_2 mmHg	0	5.05	10.8	12.7	13.6	14.2	15.5	17.8	19.4	20.8	21.8
P_1 mmHg	23.8	23.5	23.2	22.7	21.8	21.7	19.9	13.4	8.1	4.2	0.0
P_T mmHg	23.8	28.55	34.0	35.4	35.4	35.9	35.4	31.2	27.5	25	21.8
$(x_2)_v$	0	0.177	0.317	0.359	0.384	0.395	0.438	0.570	0.705	0.832	1

On obtient le diagramme isotherme à maxima de pression. Le système présente une déviation négative, se traduit par la présence d'un azéotrope à maxima.



Coordonnées de l'azéotrope : $X_{az} = 0.4$; $P_{max} = 35.9$ mmHg.

Le tracé des courbes $P_i=f(X_i)_L$ montre une déviation positive.

2- a)- Discussion de l'allure des courbes :

Au voisinage de $(X_2)_L=0$ (soluté :propanol ; solvant : eau)

Pour A_2 on applique la loi de Henry : $P_2 = k_{H,2}(X_2)_L \rightarrow k_{H,2} = \frac{5.05}{0.02} = 252.5 \text{ mmHg}$

Pour A_1 (eau) on applique la loi de Raoult : $P_1 = P_1^* X_1^L$

Au voisinage de $(x_2)_L=1$ (soluté : eau, solvant : propanol)

Pour A_2 Loi de Raoult $P_2 = P_2^* X_2^L$

Pour A_1 Loi de Henry $P_1 = k_{H,1}(X_1)_L$ avec $k_{H,1} = \frac{4.2}{(1-0.95)} = 84 \text{ mmHg}$

b)- Coefficients d'activité γ_i sachant que les potentiels chimiques de références correspondent aux corps purs.

$$a_i = \gamma_i X_i^L = \frac{P_i}{P_i^*}$$

Pour $(X_2)_L=0.2$ $\gamma_2=3.12$ et $\gamma_1=1.145$

c)- Evaluation des coefficients d'activité à dilution infinie

$$a_i^\infty = \gamma_i^\infty X_i^L = \frac{P_i}{k_{H,i}}$$

Donc pour $(x_2)_L=0.2$ $\gamma_2^\infty = 0.2693$ et $\gamma_1^\infty = 0.3244$

3)- Composition de la vapeur condensée qui se détermine graphiquement par extrapolation sur la courbe de rosée et on obtient $(X_2)_V=0.83$ en propanol.

Exercice 2

a)- Le diagramme isobare donne T en fonction du pourcentage massique (fraction massique W_{HNO_3} de 0 à 100%).

V : système monophasé vapeur

L : système monophasé liquide

L+V: système biphasé liquide+vapeur

R : courbe de rosée

E : courbe d'ébullition

Le mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du maximum est un azéotrope (à minima de pression : $P_{réelle} = P_1 + P_2 < P_{idéale}$).

Propriété : par ébullition du mélange azéotrope, on obtient une vapeur de même composition $x_v = x_L = x_{az}$

b)- calculons les masses de chaque constituant :

Pour HNO_3 : $m_1 = n_1 * M_1 = 18.9 \text{ g}$

Pour H_2O : $m_2 = n_2 * M_2 = (n - n_1) M_2 = 66.6 \text{ g}$

La masse totale du mélange : $m = m_1 + m_2 = 85.5 \text{ g}$

La fraction molaire en HNO_3 : $W_{\text{HNO}_3} = (m_1/m) * 100 = 22.10$

-A t_1 le point figuratif appartient au domaine du liquide ($t_1 = 100^\circ\text{C}$; $W_1 = 22.10$)

- Le commencement d'ébullition est pour t_1 donnée par la courbe d'ébullition (E) qu'on détermine graphiquement et on trouve $t_1 = 105.5^\circ\text{C}$.

c)- Par application de la règle des moments chimiques :

Pour un chauffage, conduisant à M' dans le système biphasé, on a 2 phases en équilibre :

1 phase vapeur de composition $(W_{\text{HNO}_3})_v = 0.10$

1 phase liquide de composition $(W_{\text{HNO}_3})_L = 0.40$

Règle des moments chimiques :

$$m_v/m_L = (0.4 - 0.22)/(0.22 - 0.1).$$

Exercice 3

1) On obtient un diagramme présentant un point eutectique E.

- Solubilité nulle réciproque à l'état solide, donc 2 phases solides distinctes (α -naphtol solide et naphtalène solide)
- Solubilité totale à l'état liquide.

1) A) Coordonnées de M_0 mélange liquide initial :

$$n_{\alpha\text{-naphtol}} = 40/144 = (n_2)_0$$

$$n_{\text{naphtalène}} = 10/128 = (n_1)_0$$

$$X_{0\text{naphtalène}} = (n_1)_0 / ((n_1)_0 + (n_2)_0) = 0.22$$

Donc les coordonnées du point M_0 sont : $(X_1)=0.22$; $T_0=100^\circ\text{C}$

Les premiers cristaux se forment quand on atteint la courbe liquidus :

Graphiquement : $T_1=87.5^\circ\text{C}$

Nature des cristaux : α -naphtol pur

b)- Construction et lecture du diagramme thermique :

$M_0M_1 \rightarrow A_0A_1$ Refroidissement du liquide de $T_0=100^\circ\text{C}$ à $T_1=87.5^\circ\text{C}$

$M_1 \rightarrow A_1$ apparition des premiers cristaux de l' α -naphtol pur

$M_1E \rightarrow A_1A_E$ cristallisation de l' α -naphtol et enrichissement de la phase liquide en naphtalène (point figuratif pour le liquide se déplaçant sur liquidus)

$ME \rightarrow E$ Apparition des premiers cristaux de naphtalène pur.

$A_EA'_E$ Cristallisation simultannée de l' α -naphtol et du naphtalène, donnant des phases solides séparées ($T_E=61^\circ\text{C}=\text{Constante}$ tant qu'il reste du liquide) En A'_E : disparition de la dernière goutte du liquide

$M_EM_4 \rightarrow A'_4A_4$ refroidissement des deux phases solides.

c)- Application de la règle des moments chimiques pour deux températures :

➤ Mélange refroidi à 75°C : point figuratif M_2 (système biphasé)

-Une phase liquide de composition $X_{a2}=0.415$ en naphtalène et 0.585 en α -naphtol

-Une phase solide de α -naphtol pur $X_{b2}=0$ en naphtalène.

Nous avons : $n_L(0.415-0.22)=n_S(0.22)$ sachant que n_L et n_S sont respectivement le nombre de mole de liquide et de solide (α -naphtol)

Or $n_L+n_S=(n_1)_0+(n_2)_0=0.356$ mol et donc $n_L=0.356-n_S$

Donc $n_S=n_{\alpha\text{-naphtol}}=0.1673$ mol donc $m_{\alpha\text{-naphtol solide}}=24.01\text{g}$

Et $n_L=n_1+n_2=n-n_S=0.1887$ mol.

D'où $n_{\text{naphthalène}} = n_1 = X_{a2} \cdot n_L = 0.415 \cdot n_L = 0.0783 \text{ mol}$.

Et $n_{\alpha\text{-naphthol}} = n_2 = (1-X)n_L = 0.1104 \text{ mol}$

D'où en masse : $m_{\text{naphthalène}} = 10.022 \text{ g(liquide)}$

$m_{\alpha\text{-naphthol}} = 15.9 \text{ g(liquide)}$

➤ Mélange refroidi à 50°C

Cette température est inférieure à T_E donc le point figuratif est dans le système biphasé des deux phases solides.

-une phase solide d' α -naphthol pur de masse =40 g

-une phase solide de naphthalène pur de masse =10g

Exercice 4

1) Fer-cémentite

2) Réaction Péritectique

3) Réaction Eutectoïde

4) Acier eutectoïde

a) L'austénite γ

b) 1400°C

5 – Nature des phases : liquide, L+ α ,

6- A 1147°C la solubilité du carbone est maximale dans la phase γ .

7- Pourcentage maximum de carbone dans la ferrite α est de 0.02.

8- A 722-ε°C, les proportions des phases formées par un alliage à 1% de carbone sont :

$m(\text{phase } \alpha) = 85.47\%$; $m(\text{cémentite } \text{Fe}_3\text{C}) = 14.53\%$

Exercice 5

1- Nature de phases :

1 : une phase liquide homogène; 2 : 1 phase liquide et une phase solide α ; 3 : 1 phase solide α ; 4 : 1 phase liquide + 1 phase solide β ; 5 : 1 phase solide β ; 6 : 1 phase solide

$\alpha + 1$ phase solide β .

solide α : AgNO_3 en solution solide dans NaNO_3

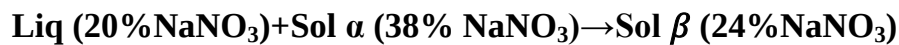
solide β : NaNO_3 en solution solide dans AgNO_3

2. a- Considérons le refroidissement du liquide à 22% mol de NaNO_3 :

$T > 222^\circ\text{C}$: une phase liquide homogène à 22% mol de NaNO_3 est en présence.

$218^\circ\text{C} < T < 222^\circ\text{C}$: Dépôt de solide α dont la composition varie d'environ 41% (premier cristal) à 38% NaNO_3 . Le liquide passant de 22% à 20% de NaNO_3 .

A $T = 218^\circ\text{C}$: il apparaît un premier cristal de solide β de composition 24% NaNO_3 . Trois phases sont en présence ; une réaction péritectique binaire à T et compositions constantes va se produire.



$215^\circ\text{C} < T < 218^\circ\text{C}$: il y a dépôt du solide β , la dernière goutte du liquide disparaît.

$207.5^\circ\text{C} < T < 215^\circ\text{C}$: une phase solide β à 22% NaNO_3 .

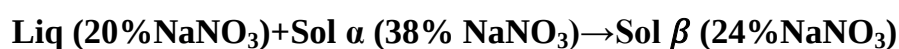
$T < 207.5^\circ\text{C}$: deux phases solides α dont la composition augmente à partir de 40% NaNO_3 et β , dont la composition diminue à partir de 22% NaNO_3 .

b. Considérons le refroidissement du liquide à 30%mol de NaNO_3 :

$T > 236^\circ\text{C}$: une phase liquide homogène à 30% mol de NaNO_3 est présente.

$218^\circ\text{C} < T < 236^\circ\text{C}$: il y a dépôt de solide α dont la composition varie d'environ 49% (premier cristal) à 38% NaNO_3 , le liquide passe de 30 à 20% NaNO_3 .

A $T = 218^\circ\text{C}$: il apparaît un premier cristal de solide β de composition 24% NaNO_3 . Trois phases sont en présence. Une réaction péritectique binaire à T et compositions constantes va se produire, jusqu'à la disparition de la dernière goutte de liquide.



$T < 218^\circ\text{C}$: il reste deux phases solides, β dont la composition diminue à partir de 24%

NaNO_3 et α dont la composition augmente à partir de 38% NaNO_3 .

c. Considérons le refroidissement du liquide à 60% NaNO_3 :

$T > 275^\circ\text{C}$: une phase liquide homogène à 60% NaNO_3 est présente.

$275^\circ\text{C} > T > 256^\circ\text{C}$: il y a dépôt de solide α dont la composition varie d'environ 72% NaNO_3 (premier cristal) à 60% NaNO_3 . Le liquide passe d'une composition de 60% à 43% NaNO_3 (dernière goutte).

$T < 256^\circ\text{C}$: il ne reste qu'une phase solide α à 60% NaNO_3 .

Exercice 6

1. Pour les domaines notés de 1 à 9, nous avons :

1 : 1 liquide; 2 : 1 liquide + CaO solide; 3 : 1 liquide + CaO, TiO_2 solide; 4 : 1 liquide + CaO, TiO_2 solide; 5 : 1 liquide + $3\text{CaO}, 2\text{TiO}_2$ solide; 6 : CaO solide + $3\text{CaO}, 2\text{TiO}_2$ solide; 7 : CaO, TiO_2 solide + $3\text{CaO}, 2\text{TiO}_2$ solide; 8 : 1 liquide + TiO_2 solide

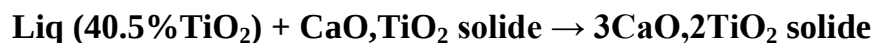
9 : CaO, TiO_2 solide + TiO_2 solide

2. a. Refroidissement du liquide à 45% TiO_2

$T > 1800^\circ\text{C}$: 1 liquide homogène à 45% TiO_2

$1750^\circ\text{C} < T < 1800^\circ\text{C}$: apparition de la phase solide CaO, TiO_2 . Le liquide passe de la composition de 45% à 40.5%.

$T = 1750^\circ\text{C}$: réaction péritectique binaire :



Jusqu'à disparition de CaO, TiO_2 solide

$1750^\circ\text{C} > T > 1696^\circ\text{C}$: 1 phase liquide passant de 40.5 à 37% TiO_2 et une phase solide $3\text{CaO}, 2\text{TiO}_2$.

$T = 1696^\circ\text{C}$: réaction eutectique binaire :



Jusqu'à disparition du liquide.

b. Refroidissement du liquide à 55% TiO_2 :

Réaction péritectique binaire : **Liq (40.5% TiO_2) + CaO, TiO_2 solide $\rightarrow$ 3CaO,2 TiO_2 solide**

Jusqu'à disparition du liquide.

c. Refroidissement du liquide à 70% TiO_2 :

Réaction eutectique binaire : **liq (70% TiO_2) $\rightarrow$ CaO, TiO_2 solide + TiO_2 solide**

Jusqu'à disparition du liquide.

3. A 1800°C, le mélange initial est à 45% TiO_2 se présente sous deux phases :

- Un liquide à 43% TiO_2
- Un solide CaO, TiO_2 .

Avec un rapport de masse : $\text{liq/sol} = 14/2 = 7$

A 1733°C, le mélange initial à 45% TiO_2 se présente sous deux phases :

- Un liquide à 39% TiO_2 ; Un solide 3CaO,2 TiO_2 avec un rapport de masse $\text{liq/sol} = 4/6 = 0.66$

A 1600°C : le mélange initial à 45% TiO_2 se présente sous deux phases :

- Un solide CaO ; Un solide 3CaO,2 TiO_2 avec un rapport de masse $\text{CaO}/3\text{CaO},2\text{TiO}_2 = 4/45 = 0.09$.

Exercice 7

1- Les différentes phases dans les différents domaines :

1 : Liquide; 2 : Liq + A; 3 : A+D; 4 : Liq +D; 5 : Liq + B; 6 : D+B

2- Refroidissement du liquide à 70% de B :

Réaction péritectique binaire à 800°C : **liq (60%B) + B solide $\rightarrow$ D solide**

Jusqu'à disparition de B.

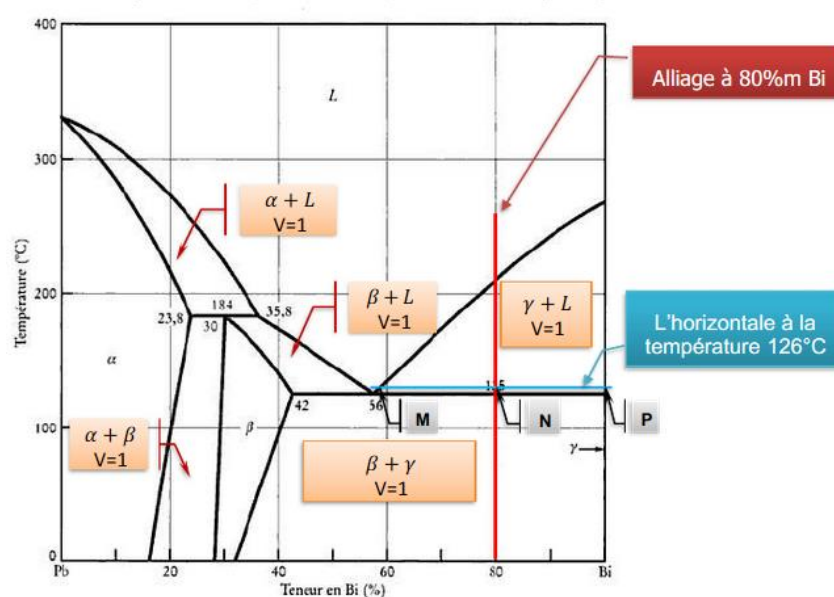
Réaction eutectique binaire à 700°C : **Liq (35% B) → A solide + D solide**

Jusqu'à disparition du liquide.

3- Le composé D est à 80% de B soit AB₄.

Ci-dessous le diagramme d'équilibre binaire plomb-bismuth (Pb-Bi)

4. Réaction péritectique de composition 35.8% en Bi à T=184°C.



Réaction eutectique de composition 56% en Bi et à la température T=125°C.

Les phases en présence à T=126°C sont la phase liquide d'une composition de 56% en Bi et la phase solide γ d'une composition de 99.9% en Bi.

5. Estimation des fractions massiques des phases en équilibre présentes à T=126°C, pour un alliage de 80%-masse Bi.

En appliquant le théorème des moments chimiques on obtient : $X_L=0.45$; $X_\gamma=0.55$

6. Pour l'alliage de 50%-masse Bi, la température au-dessus de laquelle l'alliage est entièrement liquide est T=140 °C.

7. Pour le même alliage, la température de solidification est T=125°C.

La composition eutectique est $X_{\text{eut}}=56\%$ masse-Bi.

a) Les phases présentes à $T=95^{\circ}\text{C}$ sont : $\beta+\gamma$.

b) Composition de chacune des phases : $X_{\beta}=40\%$ masse-Bi

$$X_{\gamma}=99.9\% \text{ masse-Bi}$$

Estimation de la fraction massique de chacune de ces phases.

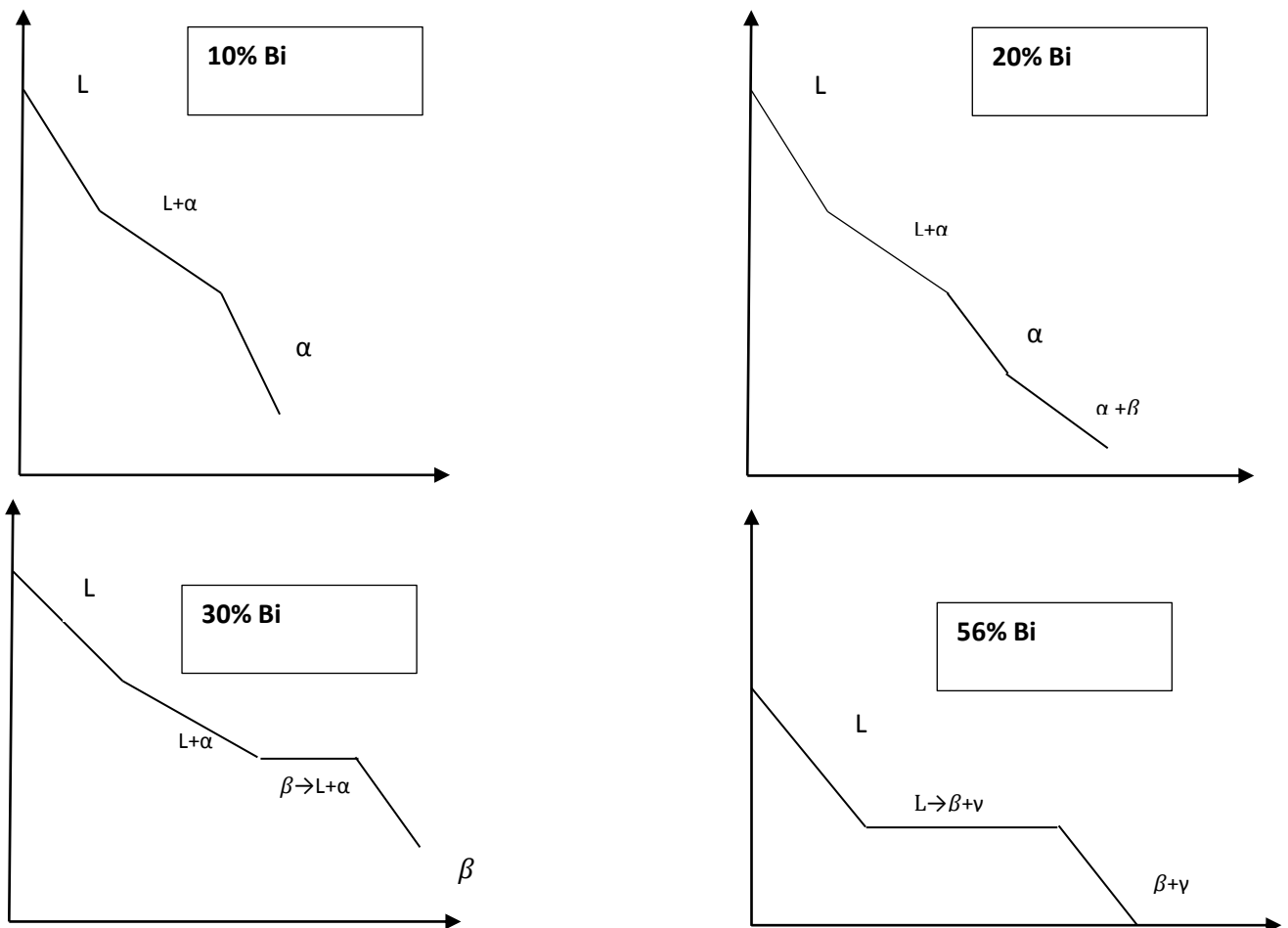
En appliquant le théorème des moments chimiques, on obtient :

$$X_{\beta}=99.9-56/99.9-40=0.73 \quad \text{et} \quad X_{\gamma}=56-40/99.9-40=0.27$$

8. Le diagramme d'équilibre binaire Pb-Bi est :

A miscibilité partielle à l'état solide.

Les courbes d'analyse thermique pour les alliages de composition 10%, 20%, 30% et 56% en % Bi, à partir de la température de 350°C jusqu'à la température ambiante.

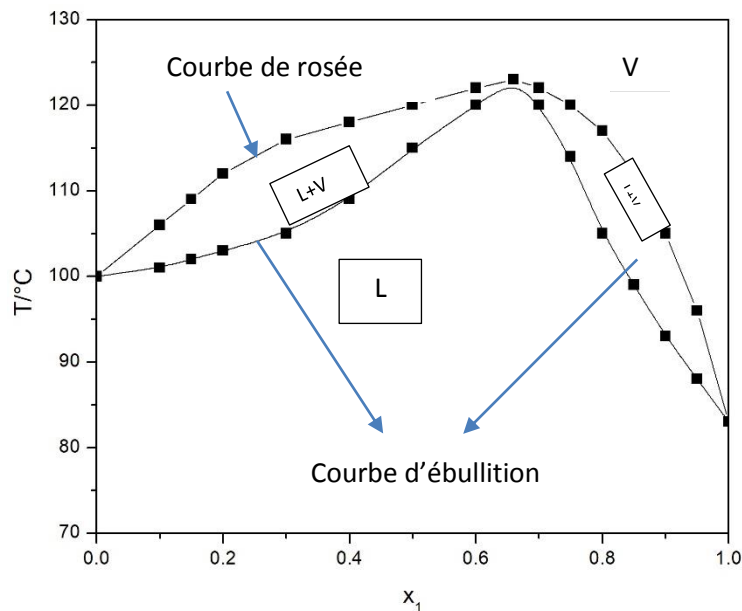


Exercice 8

On se propose de tracer le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$, sous une pression de 1 atm. Pour cela on dispose des données expérimentales récapitulées dans le tableau suivant :

Fraction massique en HNO_3	0	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.66	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	1
$T^\circ\text{C}$	100	101	102	103	105	109	115	120	123	120	114	105	99	93	88	83
$T^\circ\text{C}$	100	106	109	112	116	118	120	122	123	122	120	117	112	105	96	83
	100								123							83

8. Le diagramme de phase du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$.



Le mélange est un azéotrope indiquant une déviation négative par rapport à l'idéalité.

9. On considère un nouveau mélange M obtenu lors de la préparation de l'acide nitrique. Il est constitué au total de 100 moles et sa fraction molaire en HNO_3 est $X_{\text{HNO}_3}=0.11$.

$$n_{\text{HNO}_3} = x_{\text{HNO}_3} * n_t = 0.11 * 100 = 11 \text{ mole} \text{ et } n_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} * n_t = 0.89 * 100 = 89 \text{ mole}$$

$$\text{D'où } m_{\text{HNO}_3} = n_{\text{HNO}_3} * M = 11 * 63 = 693 \text{ g } m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} * M = 89 * 18 = 1602 \text{ g}$$

$$\text{Et } m_t = m_{\text{HNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 2295 \text{ g}$$

$$\text{c. fraction massique (HNO}_3\text{)} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_t} = 0.30$$

La température de début d'ébullition est $T=105^\circ\text{C}$

10. Ce mélange M est maintenu à 109°C .

Fraction massique de la phase liquide (0.4 en HNO_3 et 0.6 en H_2O)

Fraction massique de la phase vapeur (0.15 en HNO_3 et 0.85 en H_2O)

En appliquant le théorème des moments chimiques on trouvera :

Masse de la phase liquide=1377 g

Masse de la phase vapeur= 918 g

CHAPITRE III

Exercice 1

T/°C	x ₁	y ₁	P ₁ =y ₁ P	P ₁ [*]	P ₁ ^{id} =x ₁ P ₁ [*]	P ₁ -P ₁ ^{id} /P ₁ ^{id}	lnγ ₁	A	P ₁ ^{reg}	P ₁ -P ₁ ^{reg} /P ₁ ^{reg}
68,2	0	0	0	2,709	0	0	0		0	0
63,1	0,108	0,231	0,231	2,352	0,254	-9,05	-0,095	-0,119	0,231	-0,18
68,2	0,310	0,539	0,539	1,832	0,568	-5,08	-0,052	-0,110	0,537	0,36
68,2	0,522	0,750	0,750	1,478	0,771	-2,78	-0,028	-0,123	0,751	-0,15
68,2	0,747	0,897	0,897	1,207	0,901	-0,50	-0,005	-0,078	0,895	0,25
68,2	1,000	1	1	1,000	1,000	0,01	-0,000		1,000	0,01

2- $\gamma_1 = \frac{P_1}{P_1^{id}}$ et $a = \frac{\ln \gamma_1}{(1-x_1)^2}$ avec $a_{moyen} = -0,117$.

3- $P_1^{reg} = \exp[a(1-x_1)^2]x_1P_1^*$ (les résultats sont portés sur le tableau ci-dessus);

Exercice 2

1- $G^E = (n_1 + n_2)g^E = a \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \cdot g_j^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_i \neq j}$

D'où : $g_1^E = wx_2^2$ et $g_2^E = wx_1^2$

$g_j^E = RT \ln \gamma_1$ donc $\ln \gamma_1 = \frac{w}{RT} x_2^2$ et $\ln \gamma_2 = \frac{w}{RT} x_1^2$

2- $h^E = ax_1x_2$, $h^M = h^E = ax_1x_2$, $s^E = 0$ d'où $s^{M,id} = S^M$

3- On utilise les relations: $y_j P = \gamma_j x_j P_j^*$ à la composition azéotrope:

$$\left(\frac{y_2}{y_1} \right)_{az} = \frac{P_2^*}{P_1^*} \rightarrow \ln \left(\frac{y_2}{y_1} \right)_{az} = A - \frac{B}{T} = 3,02674 - \frac{778,6544}{T}$$

4- Pour le mélange régulier: $\ln \left(\frac{y_2}{y_1} \right)_{az} = \frac{w}{RT} (x_1^2 - x_2^2) = \frac{w}{RT} (x_1 - x_2) = A - \frac{B}{T}$

5- $x_1 = 0,66977$ et $0,71645$ à 330 K et 350 K.

Exercice 3

1- $x_1 d\ln a_1 + x_2 d\ln a_2 = 0 \rightarrow \ln \gamma_2 = \frac{w}{RT} x_1^2$

2- $P_1 = \gamma_1 x_1 P_1^* = \exp\left(\frac{w}{RT} x_2^2\right) P_1^*$ et $P_2 = \gamma_2 x_2 P_2^* = \exp\left(\frac{w}{RT} x_1^2\right) P_2^*$

3- $w = \frac{g_1^E}{x_2^2}$ soit $w_{\text{moyen}} = 8780 \text{ J/mol}$ (les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous).

x_1	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
w	8777	8777	8780	8777	8800
γ_1	2,4	1,7	1,31	1,7	2,4
γ_2	1,01	1,1	1,31	1,7	2,4

Bibliographie

- [1] Thermodynamique chimique,. Danielle Guignard. Copyright 1989. ISBN 2-7298-8969-8.
- [2] Thermochimie,. Christian Picard. De Boeck S.A., 1998. ISBN 2-8041-2839-3.
- [3] Thermodynamique physique et chimique,. Paul Roux. Edition marketing S.A, 1998. ISBN 2-7298-9887-5.
- [4] Thermochimie Diagrammes binaires et élaboration des matériaux,. Edition Bréal., 1999. ISBN 2 84291 179 2.
- [5] Thermodynamic properties of nonelectrolyte solutions, William E. Acree, Jr. Academic press, INC, Copyright 1984.
- [6] Thermodynamique chimique,. Martial Chabanel et Bertrand Illien. Ellipses Edition Marketing S.A., 2011. ISBN 978-2-7298-65016.
- [7] Thermodynamique chimique du cours aux travaux dirigés,. M.T. Achour. Office des publications universitaires 03-90.
- [8] Thermodynamique des solutions et des mélanges,. Jean Lozar. Ellipses Edition Marketing S.A., 2013. ISBN 978-2-7298-77972.
- [9] Les bases de la thermodynamique,. Jean-Nöel Foussard, Edmond Julien, Stéphane Mathé et Hubert Debellefontaine. 3^{ème} Edition Dunod, 2005, 2010, 2015. ISBN 978-2-10-072131-3.
- [10] Handbook of thermodynamic diagrams,. Gulf Publishing Company, Houston, Texas. Copyright 1996.
- [11] The properties of gases and liquids,. Bruce E.Poling, John M.Prausnitz, JOHN P.Oconnell. Mc Graw-hill,. USA (2001).
- [12] Thermodynamic an Engineering Approach,. Yunusa Cengel, Michael A.Boles. Eighth Edition, Mc Graw-Hill USA (2011). ISBN 978-0-07-339817-4.