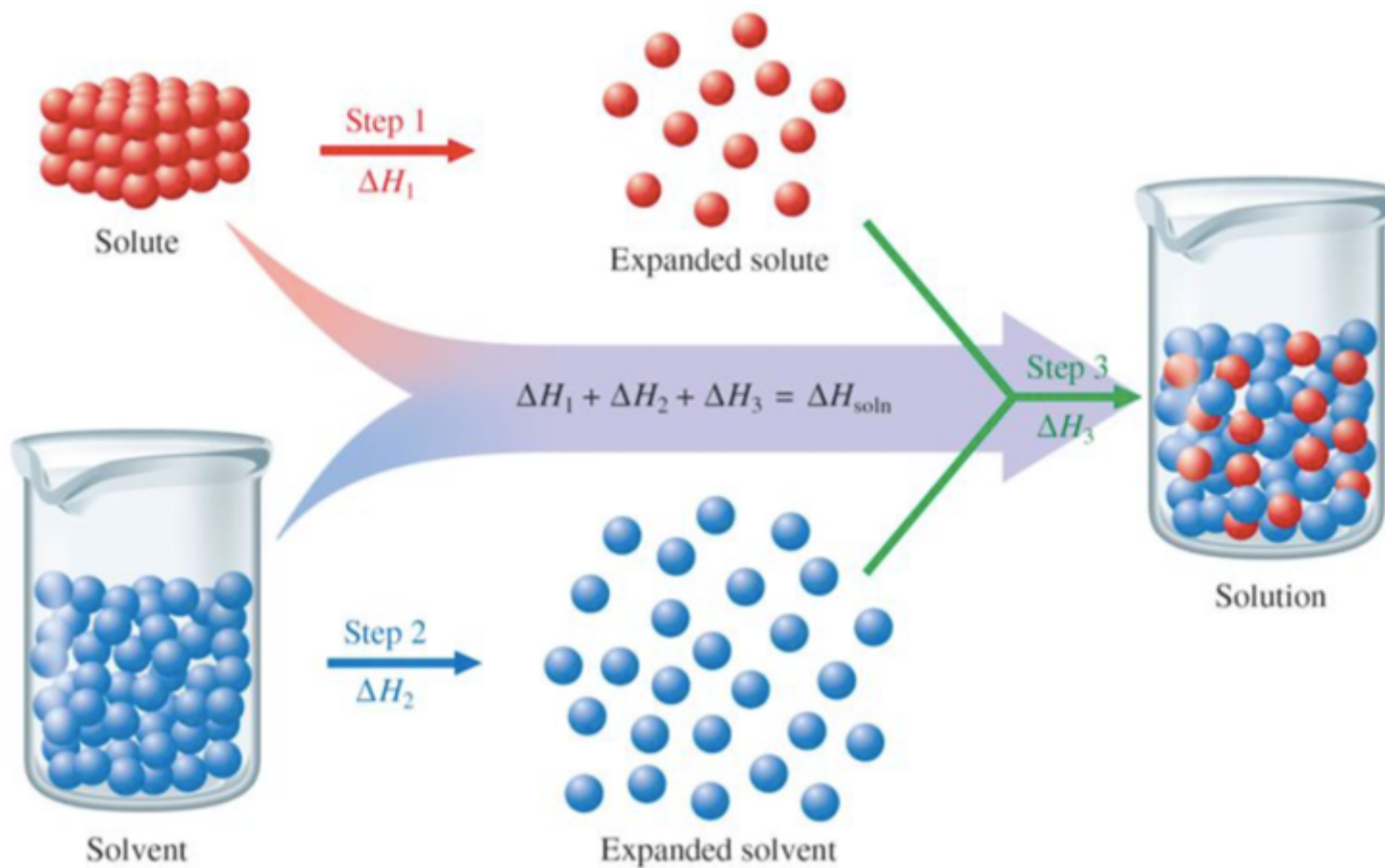


7. Propriétés des solutions

Cours de Chimie Générale Avancée

Mardi, 8:15 – 10:00 et 11:15 – 12:00

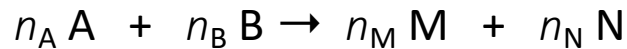
Prof. Dr. Andreas ZÜTTEL



7. Propriétés des solutions

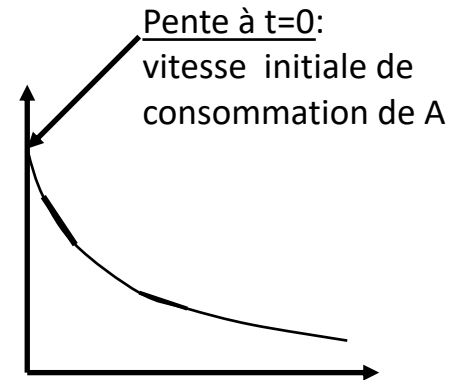
RAPPEL

6. Cinétique chimique



Vitesse de **consommation** de A: $v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad [mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$

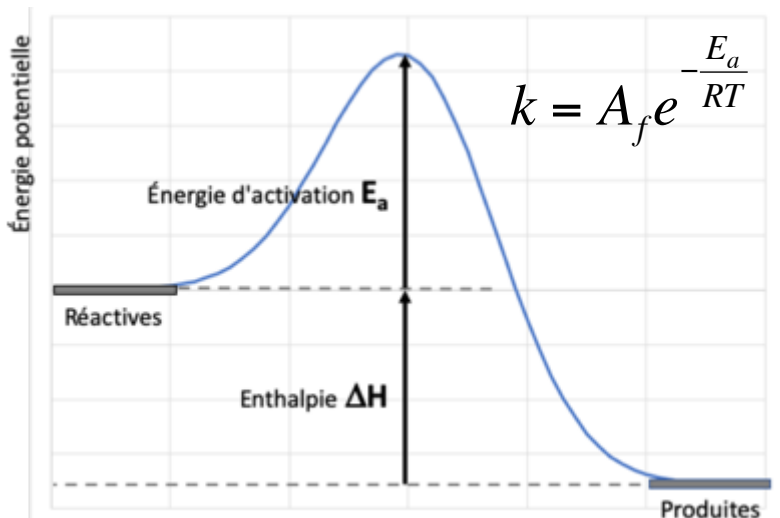
Vitesse de **production** de M: $v_M = +\frac{d[M]}{dt} \quad [mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}]$



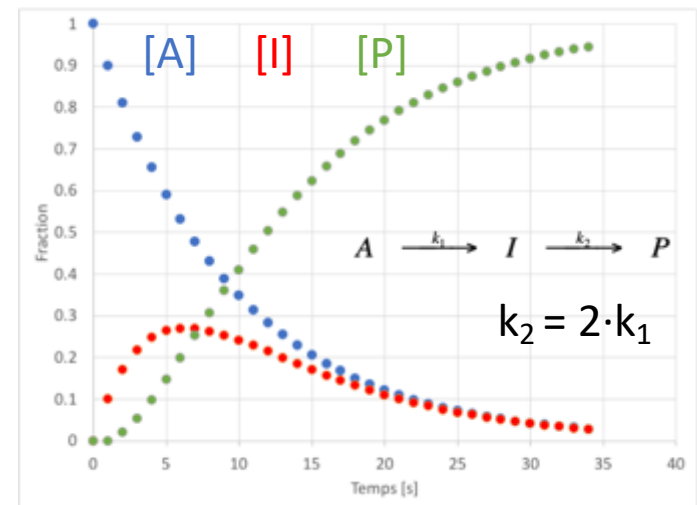
$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad [A]_{\tau_{1/2}} = [A]_0 e^{-k\tau_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0 \quad \Rightarrow \quad e^{-k\tau_{1/2}} = 1/2 \quad \Rightarrow \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

ordre de la réaction

Arrhenius et catalyse



Réactions successives



Programme du cours

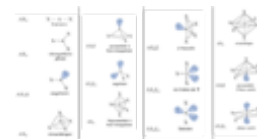
1. Structure de la matière (1 + 2)

modèle atomique, interaction photons/matière, classification périodique des éléments.



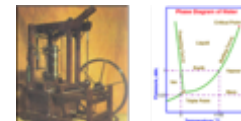
2. Liaisons chimiques et réactivité (3 + 4)

différents types de liaison, hybridation, géométries de molécules, Quantités chimiques. réaction équilibrée, réaction complète, stœchiométrie.



3. Thermodynamique (5 + 6)

énergie chimique, enthalpie, entropie, trois principes de la thermodynamique. Thermodynamique des mélanges, Équilibres chimiques

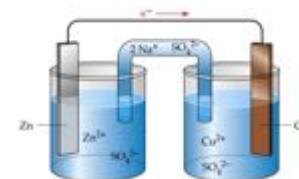


4. Acides et bases (7 + 8)

modèle de Bronsted, pK_a et pK_b , Lewis acide, solutions tampon, titrage.

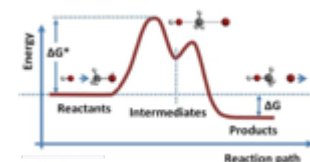
5. Electrochimie (9)

Pile thermodynamique, potentiel standard, Loi de Faraday, Loi de Nernst



6. Cinétique chimique (10)

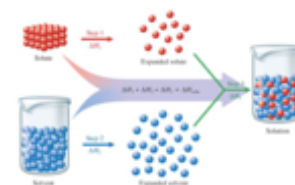
vitesse de réaction, ordre de réaction, énergie d'activation, réactions élémentaires, catalyse.



Programme du cours

7. Propriétés des solutions (11)

Enthalpie de dissolution, Produit de solubilité, Loi de Henry (solution d'un gaz dans l'eau), Propriétés colligatives des solutions, Cristallisation



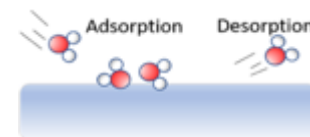
8. Propriétés des métaux (12)

Liaison et structure des bandes, structure cristalline, Phonon, propriétés thermique, propriétés électrique, propriétés magnétique, alliages. Complexes des métaux de transition

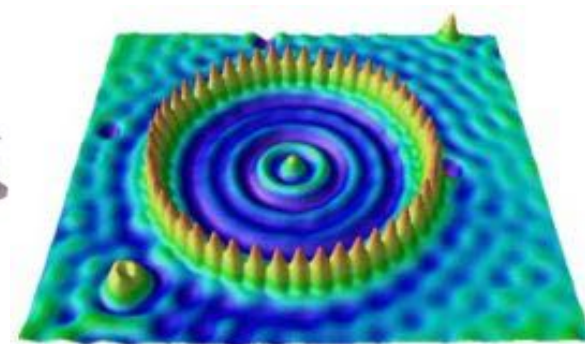
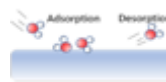
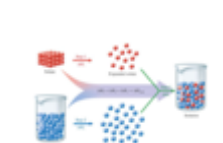
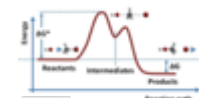
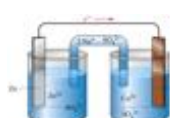


9. Chimie de la surface (13)

Structure de la surface, énergie de la surface, physisorption, chimiesorption, Thermo désorption, Spectroscopie



10. Résumé (14)



7. Propriétés des solutions

SOMMAIRE 7. Propriétés des solutions

7.1. Solution

7.1.1. Définition de la solution

7.1.2. Unités de concentrations

7.1.3. Dissolution d'un solide dans un solvant

7.2. Enthalpie de dissolution

7.2.1. Dissolution exotherme et endotherme

7.2.2. Enthalpie de dissolution des sel dans l'eau

7.3. Solubilité

7.3.1. Règle de similitude pour la solubilité

7.3.2. Molécules amphiphiles

7.3.3. Produit de solubilité K_s

7.3.4. Solubilité molaire s

7.3.5. L'effet de l'ion commun : précipitation

7.3.6. Prévoir la précipitation

7.3.7. Loi de Henry

7. Propriétés des solutions

SOMMAIRE 7. Propriétés des solutions

7.4. Propriétés colligatif des solutions

7.4.1. Loi de Raoult: Abaissement de la pression de vapeur

7.4.2. Élévation de la température d'ébullition

7.4.3. Abaissement de la température de congélation

7.4.4. Osmose

7.4.5. Désaliénation de l'eau de mer par osmose inverse

7.4.6. Solutions isotoniques

7.5. Cristallisation

7.5.1. Taux de nucléation et croissance

7.5.2. Energie de fusion

7.5.3. Taille de nucléation

7.6. Mélange, séparation

7.6.1. Entropie du mélange

7.6.2. Travail minimum de séparation

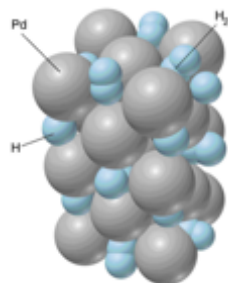
7.6.3. Séparation

7. Propriétés des solutions

7.1. Solution

7.1.1. Définition de la solution

Définition: Mélange homogène à l'échelle moléculaire de deux composés au moins.



Exemple	Solvant	Soluté
air	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$.
Eau gazeuse	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
Eau de vie	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	Ethanol(l)
Eau de mer	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{NaCl}(\text{s})$, ...
PdH_x "éponge"	$\text{Pd}(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$
Bronze	Cuivre, $\text{Cu}(\text{s})$	Étain, $\text{Sn}(\text{s})$



7. Propriétés des solutions

7.1.2. Unités de concentrations

Concentration	Unités	Définition
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles de soluté par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles de soluté par kg de solvant
Fraction molaire χ	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% volumique	vol%	$V(\text{soluté}) / V(\text{solution}) \times 100\%$
% masse	mass%	$m(\text{soluté})/m(\text{solution}) \times 100\%$

Molarité(M) est l'unité de concentration la plus fréquemment utilisée en chimie

M: dépend de la température

m: Indépendant de la température



7. Propriétés des solutions

Exercices

Dériver les unités de concentration de la molarité

Example: $M = 2 \text{ mol/l (KOH/H}_2\text{O)}$

$M_s (\text{KOH}) = 56.1 \text{ g/mol}$

$M_{\text{solv}} (\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$

$\rho_s (\text{KOH}) = 2120 \text{ g/l}$

$\rho_{\text{solv}} (\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ g/l}$

V' = volume de KOH dissolue

Concentration	Unités	Définition
Molarité, M	mol/litre	nombre de moles de soluté par litre de solution
Molalité, m	mol/kg	nombre de moles de soluté par kg de solvant
Fraction molaire χ	--	$n(\text{soluté})/[n(\text{soluté})+n(\text{solvant})]$
% volumique	vol%	$V(\text{soluté}) / V(\text{solution}) \times 100\%$
% masse	mass%	$m(\text{soluté})/m(\text{solution}) \times 100\%$

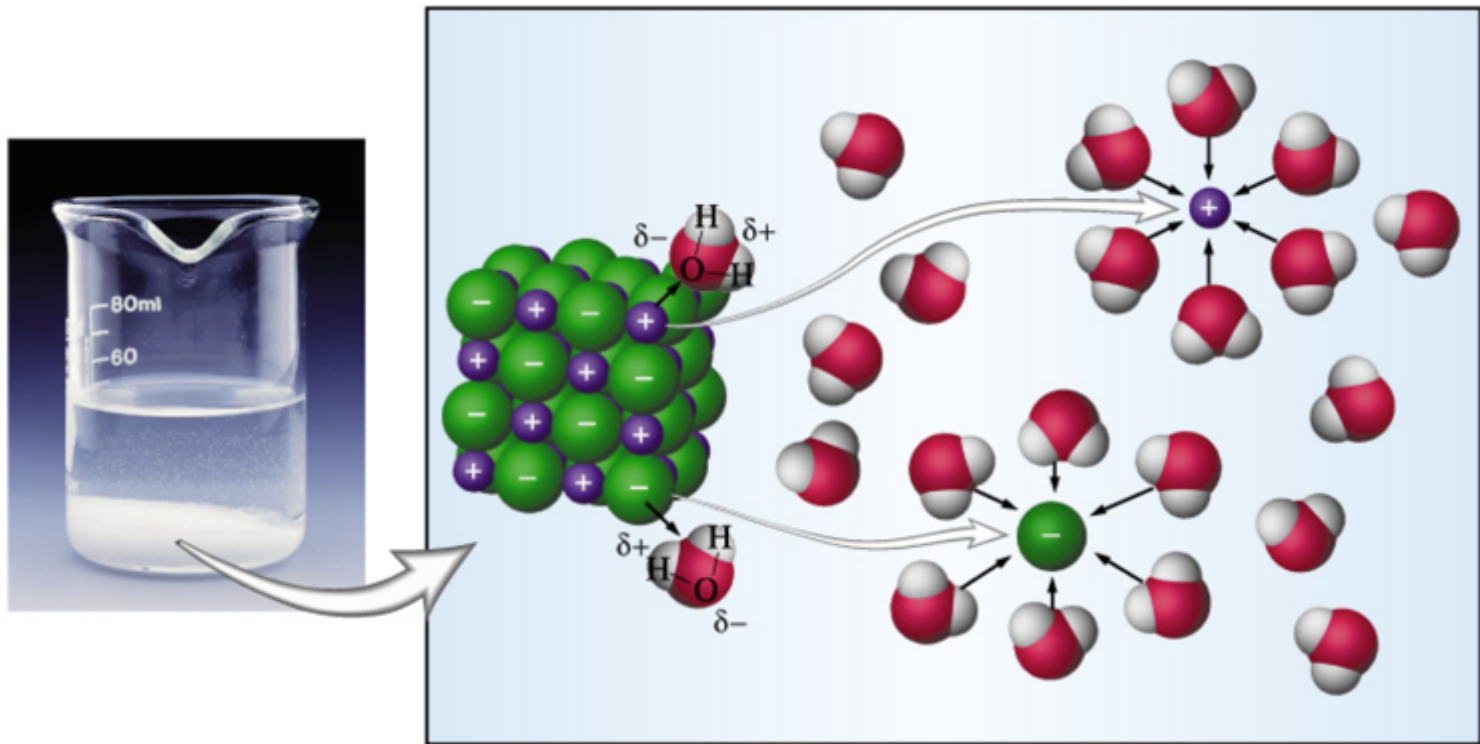
7. Propriétés des solutions

7.1.3. Dissolution d'un solide dans un solvant

Solide $\xrightarrow{\text{solvant}}$ molécules, ions séparés du cristal
et attirés par des molécules de solvant

Interactions entre les molécules ou les ions séparés du cristal et les molécules de solvant

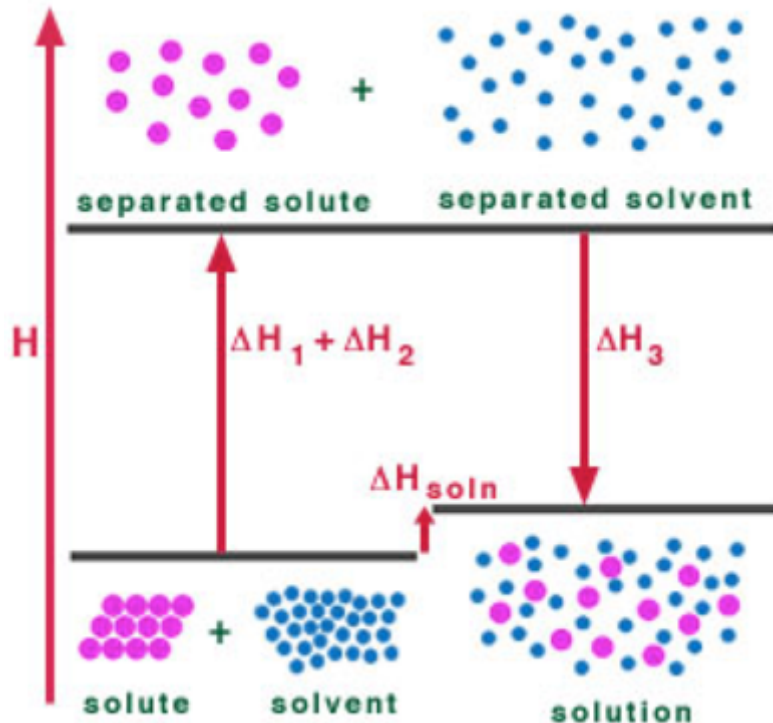
↳ stabilisation du soluté, chaque particule est entourée d'une sphère de molécules de solvant



7. Propriétés des solutions

7.2. Enthalpie de dissolution

Définition → chaleur libérée ou absorbée par mole de substance qui se dissout pour former une **solution très diluée**, à pression constante.



$$\Delta H_{\text{soln}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$
$$\Delta H_{\text{soln}} = +3 \text{ kJ/mol}$$

Dissolution d'un solide dans l'eau

(1) Séparation des molécules du solvant

Enthalpie réticulaire : ΔH_1

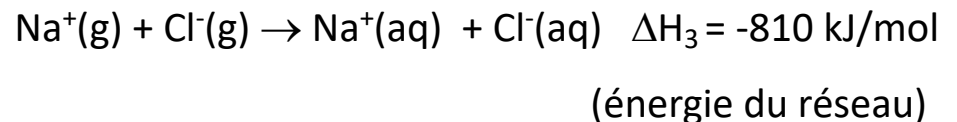
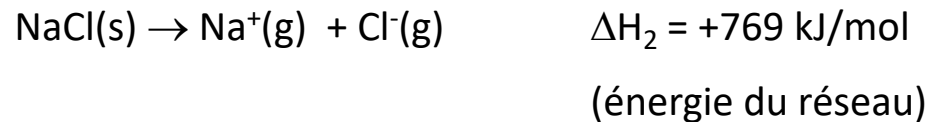
(2) Séparation des molécules du soluté

Enthalpie réticulaire : ΔH_2

(3) Dissolution des ions séparés dans le solvant. ΔH_3

Pour H_2O : hydratation $\Delta H_3 = \Delta H_{\text{hyd}}$

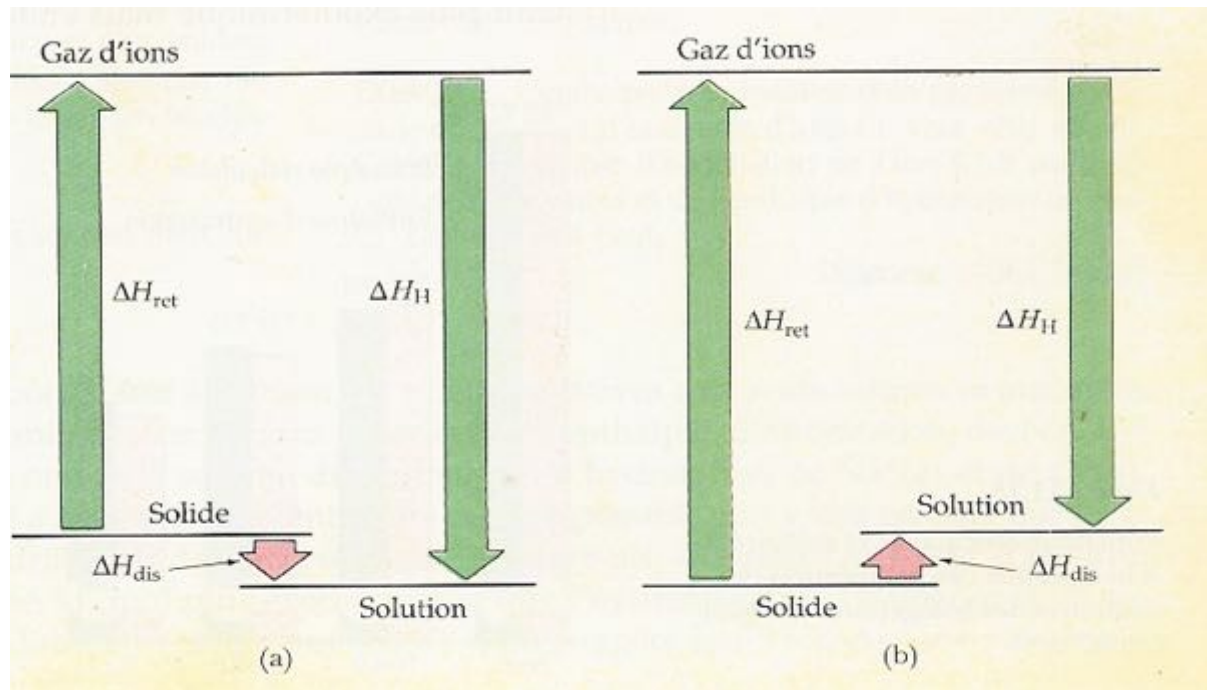
Exemple: dissolution de NaCl dans $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



7. Propriétés des solutions

7.2.1. Dissolution exotherme et endotherme

Chaleur échangée (libérée ou absorbée) par mole de substance qui se dissout (pour former une solution très diluée) à pression constante.



L'enthalpie de dissolution d'un solide (soluté) dans un solvant (ΔH_{dis}) est la **somme** de l'enthalpie **réticulaire** (ΔH_{ret} , endothermique) et l'enthalpie de **solvation** du solide (ΔH_{H}).

Le résultat est la **compensation** partielle **de ces deux termes**: dans certain cas il est **négatif** et la dissolution est **exothermique** (a) dans d'autres cas il est **positif** et la dissolution est **endothermique**.

7. Propriétés des solutions

7.2.2. Enthalpie de dissolution des sel dans l'eau

Table 2.4 Limiting enthalpies of solution at 298 K, $\Delta_{\text{sol}}H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Li ⁺	+4.9	-37.0	-48.8	-63.3	-23.6	-18.2	-2.7	-29.8
Na ⁺	+1.90	+3.89	-0.6	-7.5	-44.5	-26.7	+20.4	-2.4
K ⁺	-17.74	+17.22	+19.9	+20.3	-57.1	-30.9	+34.9	+23.8
NH ₄ ⁺	-1.2	+14.8	+16.0	+13.7			+25.69	+6.6
Ag ⁺	-22.5	+65.5	+84.4	+112.2		+41.8	+22.6	+17.8
Mg ²⁺	-17.7	-160.0	-185.6	-213.2	+2.3	-25.3	-90.9	-91.2
Ca ²⁺	+11.5	-81.3	-103.1	-119.7	-16.7	-13.1	-19.2	-18.0
Al ³⁺	-27	-329	-368	-385				-350

The entry for X^+Y^- is the limiting enthalpy of the process $XY(s) \rightarrow X^+(aq) + Y^-(aq)$.
Source: NBS

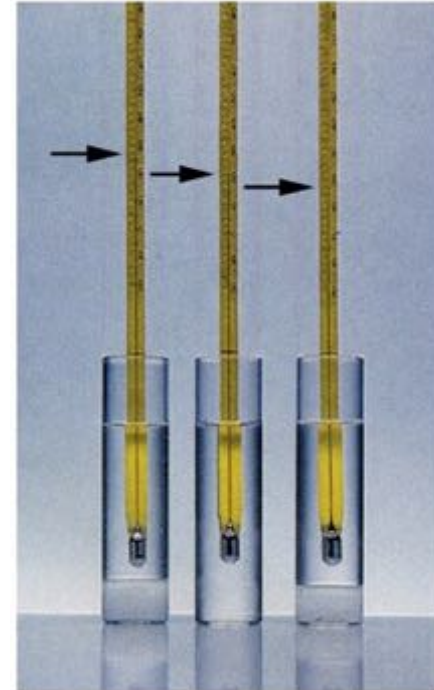
L'enthalpie de dissolution peut être positive ou négative

L'entropie ΔS_{soln} de solution est généralement positive (mais pas toujours: le solvant adopte parfois une structure très ordonnée autour du soluté)

Remarque NaCl: enthalpie de dissolution positive.
Pourquoi en met-on sur les routes enneigées l'hiver?



Temperature



+ CaCl₂

Exothermique
-81.3 kJ/mol

+ KNO₃

Endothermique
+34.9 kJ/mol

7. Propriétés des solutions

7.3. Solubilité

Définition → Concentration molaire d'une substance dans la solution saturée (équilibre dynamique entre soluté dissous et soluté non dissous)

Facteurs de solubilité

La solubilité d'une substance dans un solvant donné dépend de :

- nature du solvant (règle de similitude)
- pression partielle (solubilité d'un gaz dans un liquide ou un solide)
- température

soufre élémentaire
non soluble dans H_2O



soufre élémentaire
soluble dans CS_2

Les molécules aux caractéristiques semblables peuvent agir réciproquement comme solvant et soluté.

→ règle de similitude

7. Propriétés des solutions

7.3.1. Règle de similitude pour la solubilité

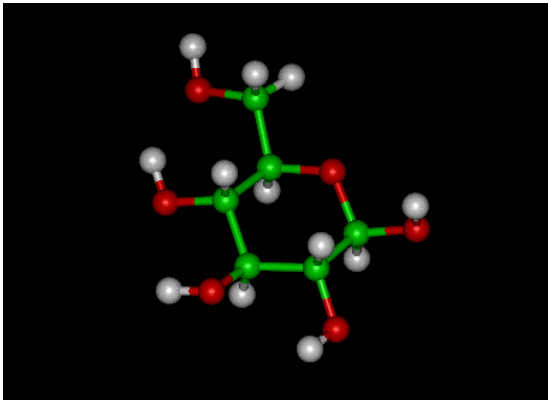
Solvants polaires (ex. H₂O)

molécules porteuses d'un dipôle électrique



solubilise des solides ioniques et des molécules polarisables

substance **hydrophile**



Glucose (polaire): substance hydrophile

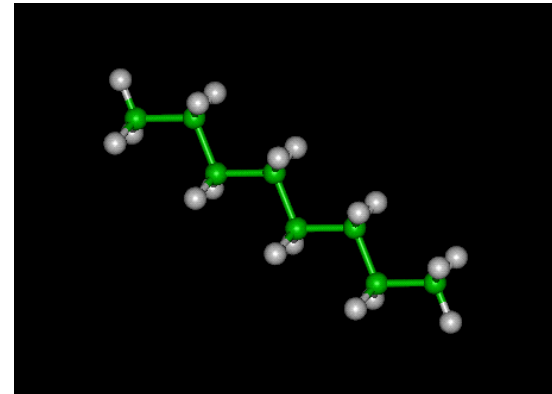
Solvants apolaires

molécules apolaires : pas de dipôle électrique ni de charge électrostatique



solubilise des molécules apolaires

substance **hydrophobe**



Octane : substance hydrophobe

7. Propriétés des solutions

7.3.2. Molécules amphiphiles

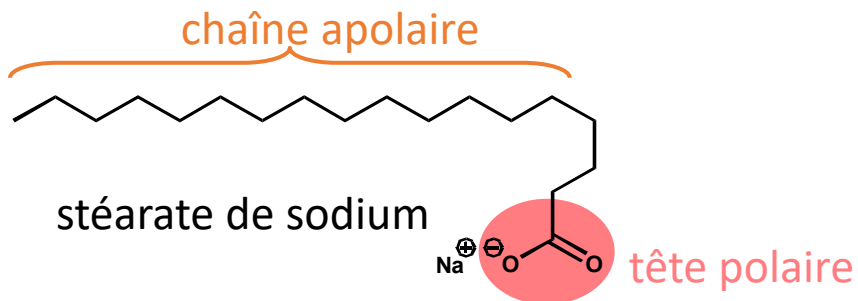


Molécule

partie apolaire hydrophobe

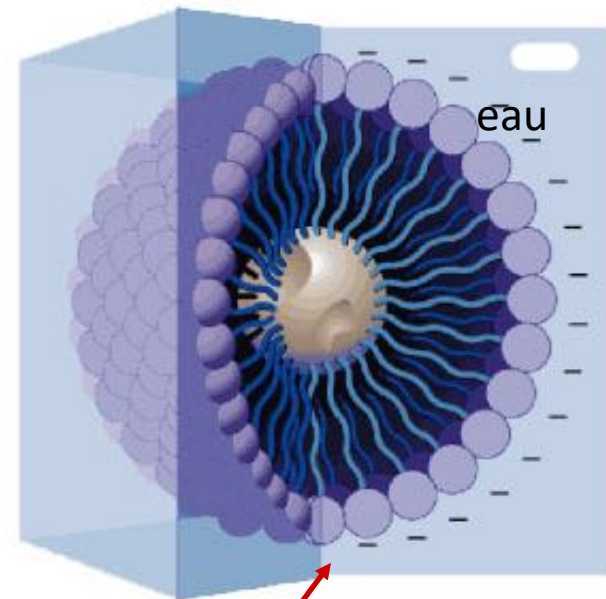
partie polaire hydrophile

Exemple : détergents



Les chaînes apolaires plongent dans la goutte de graisse en formant une sphère

micelle qui minimise les interactions hydrophobes

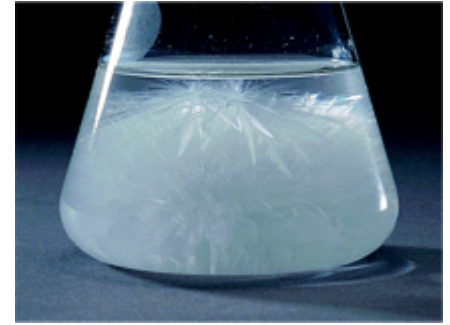
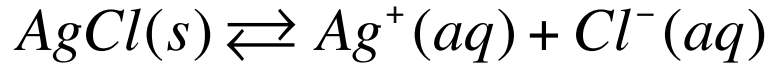


têtes ioniques en surface qui assurent la solubilité de l'ensemble dans l'eau

7. Propriétés des solutions

7.3.3. Produit de solubilité K_s

Solution saturée: équilibre entre soluté en solution et soluté non dissous:



Produit de solubilité: $K_s = a_{Ag^+} a_{Cl^-} = 1.8 \cdot 10^{-10}$

$$K_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} \left(\frac{mol}{l} \right)^2$$

= constante d'équilibre pour l'équilibre de dissolution !

Écrit pour 1 mole de composé, valeurs tabulées

En général: $A_x B_y(s) \rightleftharpoons x \cdot A^{n+}(aq) + y \cdot B^{m-}(aq)$

$$K_s = a_{A^{n+}}^x a_{B^{m-}}^y \quad K_s = [A^{n+}]^x \cdot [B^{m-}]^y \left(\frac{mol}{l} \right)^{x+y}$$

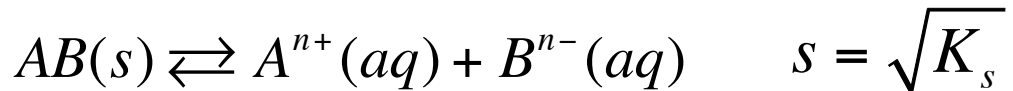
7. Propriétés des solutions

7.3.4. Solubilité molaire s

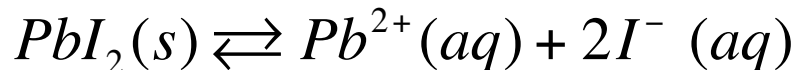
Solubilité molaire s = molarité d'une solution saturée =
nombre de moles de soluté par litre de solution saturée (mol/L):

La relation entre K_s et s dépend de la stoechiométrie de la dissolution:

Dans une solution avec un seul composé ionique AB: $K_s = [A^{n+}] [B^{n-}] = s^2$



Exemple: Calculer la solubilité molaire pour l'iodure de plomb (PbI_2) avec $K_s = 1.4 \cdot 10^{-8}$

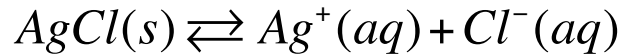


1 mol $PbI_2(s)$ donne 1 mol $Pb^{2+}(aq)$ et 2 mol $I^{-}(aq) \rightarrow [Pb^{2+}] = s$ et $[I^{-}] = 2s$

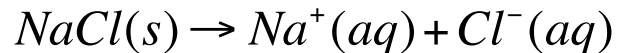
$$K_s = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \quad s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

7. Propriétés des solutions

7.3.5. L'effet de l'ion commun: précipitation



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \cdot 10^{-10} \quad (\text{mol} / \text{l})^2$$



Si on augmente $[\text{Cl}^-]$ avec $\text{NaCl}(s)$, $[\text{Ag}^+]$ doit diminuer $\rightarrow$ précipitation de $\text{AgCl}(s)$

Principe de Le Châtelier



L'effet d'ion commun est la diminution de la solubilité d'un sel peu soluble en présence d'un sel soluble qui a un ion commun avec lui.

Application: élimination des métaux toxiques des eaux usées

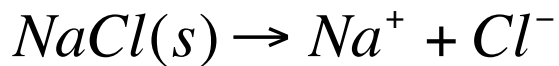
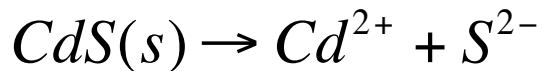
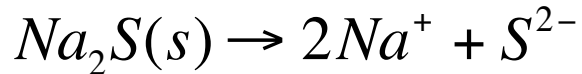
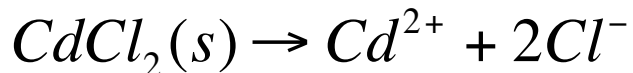
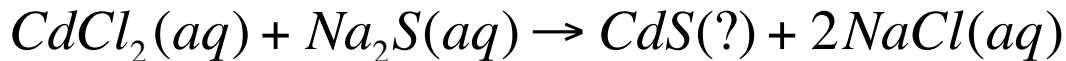
Remarque: si la solubilité s varie avec l'addition d'un ion commun, la constante de solubilité est inchangée

7. Propriétés des solutions

7.3.6. Prévoir la précipitation

On peut utiliser le produit de solubilité pour prévoir si un précipité a tendance à se former lorsqu'on mélange deux solutions.

Par exemple, on mélange des volumes égaux des deux solutions $\text{CdCl}_2(\text{aq})$ 0.3 M et $\text{Na}_2\text{S}(\text{aq})$ 0.6 M:



K_{CdCl_2} et $K_{\text{Na}_2\text{S}}$: grand,

$K_s(\text{CdS}) = 10^{-27}(\text{mol/l})^2$ sulfure de cadmium

$K_s(\text{NaCl}) = 36 (\text{mol/l})^2$ chlorure de sodium



$$Q_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.15 \text{ mol/l} \cdot 0.3 \text{ mol/l} = 4.5 \cdot 10^{-2}(\text{mol/l})^2 \gg K_s = 10^{-27}(\text{mol/l})^2$$

→ Précipitation du $\text{CdS}(\text{s})$

$$Q_s = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-] = 0.6 \text{ mol/l} \cdot 0.3 \text{ mol/l} = 1.8 \cdot 10^{-1}(\text{mol/l})^2 \ll K_s = 36 (\text{mol/l})^2$$

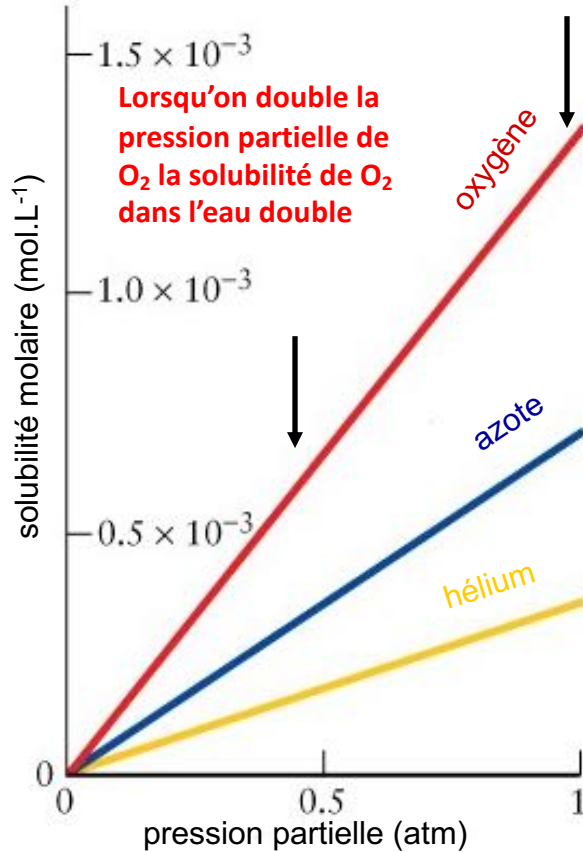
→ pas de précipitation de NaCl , il reste en solution.

7. Propriétés des solutions

7.3.7. Loi de Henry

Influence de la pression partielle sur la solubilité d'un gaz

Loi de Henry : La solubilité d'un gaz s (mmol/L) dans un liquide est proportionnelle à **sa pression partielle p** [bar] à T constante.



$$s = k_H \cdot p \quad \text{équilibre}$$

k_H : coefficient de Henry (mmol/atm L) [mM/atm]

TABEAU 11.4. Constantes de Henry relatives à la solubilité de quelques gaz dans l'eau à 20°C

Gaz	k_H , mM/atm
Air	0,79
Dioxyde de carbone	23
Hélium	0,37
Néon	0,5
Argon	1,5
Hydrogène	0,85
Azote	0,7
Oxygène	1,3

Solubilité de O₂, N₂, et He dans l'eau en fonction de la pression partielle

7. Propriétés des solutions

Question

Calculer la solubilité de l'oxygène dans l'eau à 20°C en contact avec l'air à pression atmosphérique ($k_H = 1.3 \text{ mM / atm}$).

$$s = k_H \cdot p$$

7. Propriétés des solutions

Question

Quel volume occuperait le gaz carbonique dissout dans une bouteille de 0.75 L de champagne à 10°C, une fois libéré aux conditions ambiantes (1 atm, 25°C)?

Données (approximatives):

pression du CO₂ dans la bouteille de champagne à 10°C : 5 atm

Coefficient de Henry de CO₂ dans le champagne (eau?) à 10°C: 60 mM atm⁻¹

$$s = k_H \cdot p$$



7. Propriétés des solutions

7.4. Propriétés colligatif des solutions

Propriétés colligatif ne dépendent que du nombre de particules de soluté et non pas de leur nature chimique.

Origine physique: diminution du potentiel chimique du solvant liquide (A) due à la présence du soluté (ΔG mélange)

$$\mu_A(l, T, p) = \mu_A^*(l, T, p) + R \cdot T \cdot \ln(x_A)$$

$$\mu_A \leq \mu_A^*$$

μ_A : Potentiel chimique de A dans mélange

μ_A^* : Potentiel chimique A dans liquide pur

x_A : Fraction molaire de A dans mélange

Effets du soluté:

- (1) Abaissement de la pression de vapeur
- (2) élévation de la température d'ébullition d'une solution
- (3) Abaissement de la température de congélation
- (4) Pression osmotique

7. Propriétés des solutions

7.4.1. Loi de Raoult: Abaissement de la pression de vapeur

La pression de vapeur d'un solvant en présence d'un soluté non volatil est proportionnelle à la fraction molaire du solvant

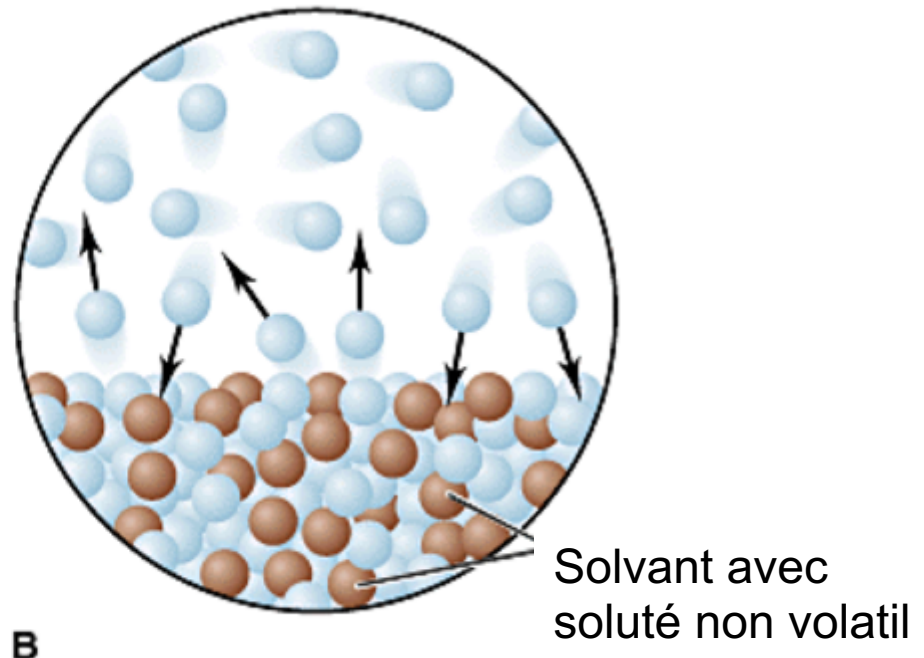
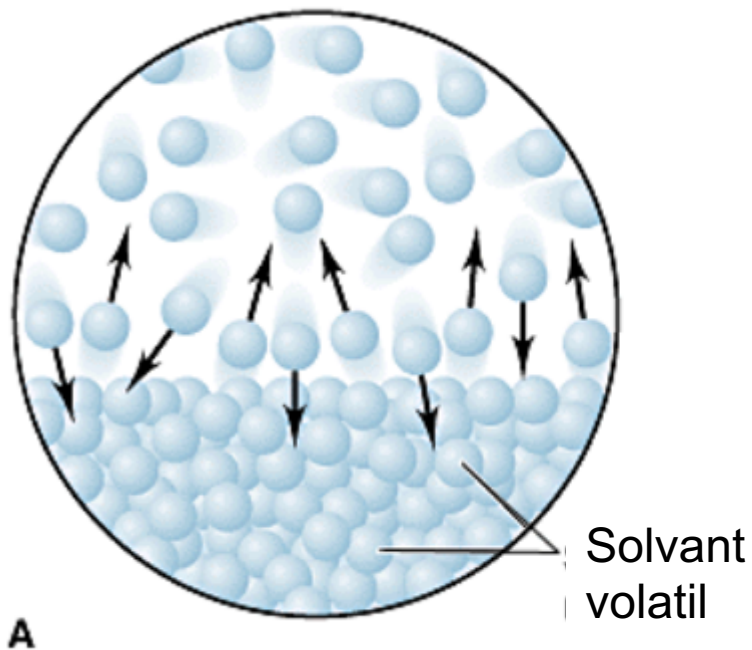
$$p = x_{\text{solvant}} \cdot p_{\text{pur}}$$

p_{pur} : pression de vapeur du solvant pur

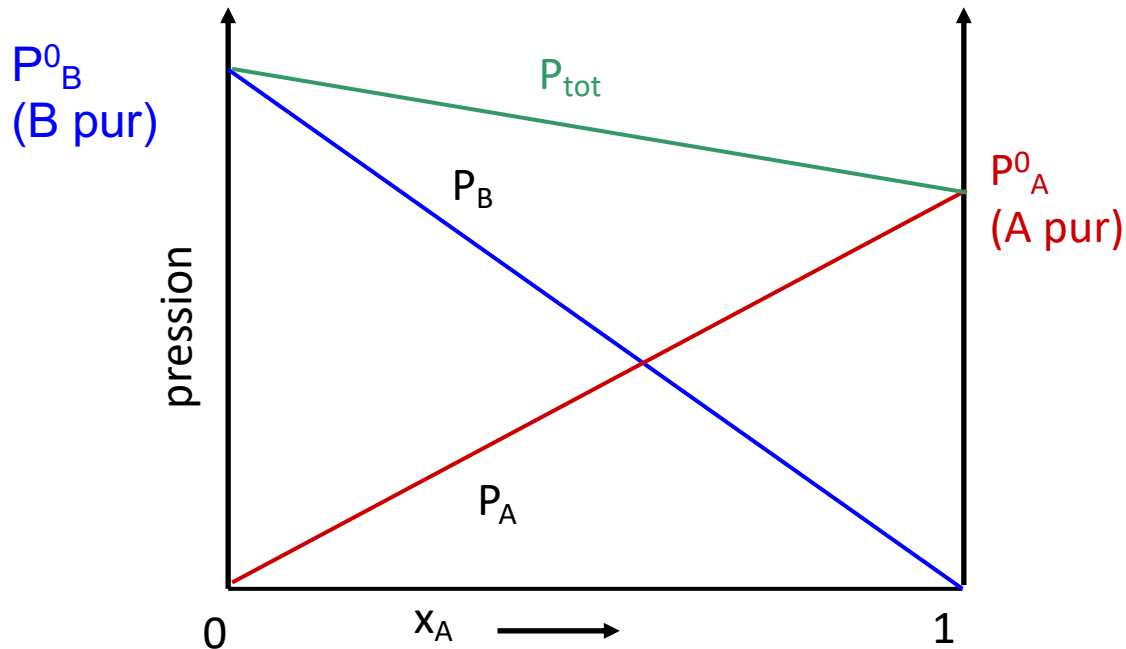
x_{solvant} : fraction molaire du solvant

p : pression de vapeur du solvant dans la solution

$x_{\text{solvant}} < 1$ dans un mélange



7. Propriétés des solutions



Pour une solution ideale de deux substances volatiles A et B la loi de Raoult s'exprime comme ci-contre:

$$p_A = x_A \cdot p_A^0$$

$$p_B = x_B \cdot p_B^0$$

$$p_{\text{tot}} = p_A + p_B \leq p_A^0 + p_B^0$$

$$x_A + x_B = 1$$

Loi de Raoult

7. Propriétés des solutions

7.4.2. Elévation de la température d'ébullition

Température normale d'ébullition

Lorsque $p_{\text{vap}} = 1 \text{ atm}$

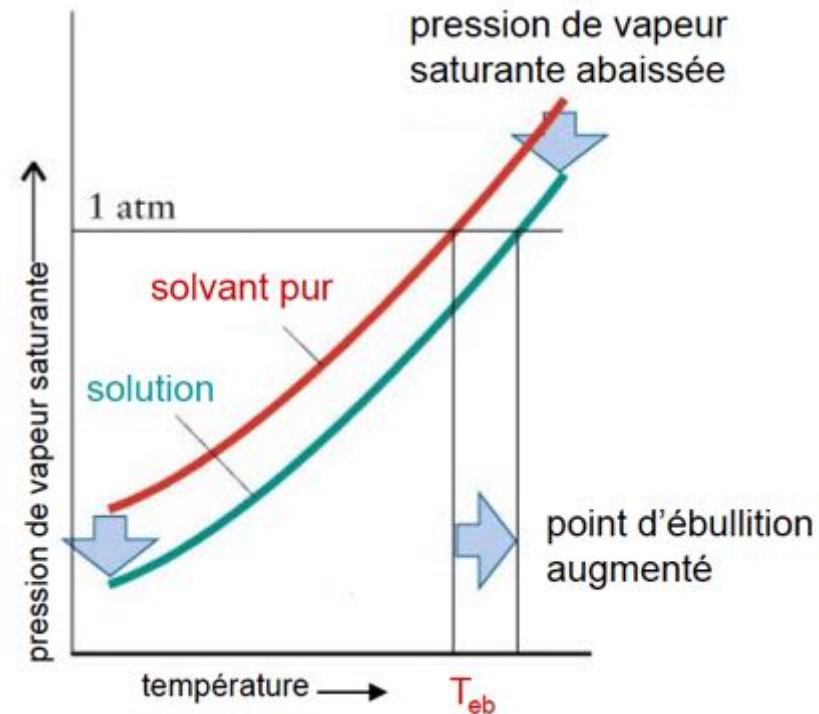
➔ Pour une solution il faut une température plus élevée pour amener la pression de vapeur p_{vap} jusqu'à p_{atm} où l'ébullition commence.

$$\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}} \cdot i \cdot m$$

$K_{\text{éb}}$: (solvant) $K_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O}) = 0.512^\circ\text{C kg/mol}$

m : Concentration du soluté (m , molal)

i : facteur de Van't Hoff (nombre de particules)



Substance non dissociée (Glucose): $i = 1$

Substance dissociée

MX: $i = 2$ (NaCl)

MX_2 : $i = 3$ (CaCl_2)

7. Propriétés des solutions

7.4.3. Abaissement de la température de congélation

$$\rightarrow \Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot i \cdot m$$

$$K_{\text{cr}}(\text{H}_2\text{O}) = -1.86^\circ\text{C kg/mol}$$

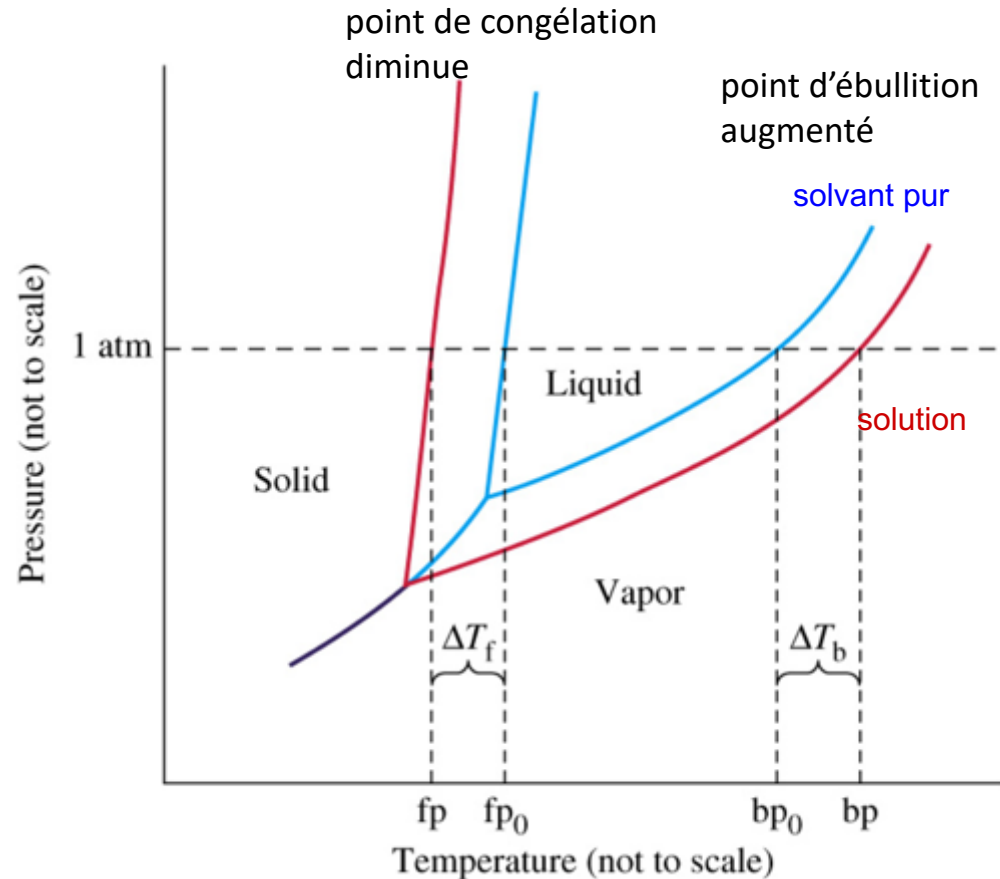
ΔT_{cr} pour une solution aqueuse de 1m NaCl
 $\Delta T_{\text{c}} = -1.86^\circ\text{C kg mol}^{-1} \cdot 2.1 \text{ mol NaCl kg}^{-1} = 3.7^\circ\text{C}$
 $i = 2$ pour NaCl qui se dissocie en Na^+ et Cl^-

Applications:

Détermination de la masse moléculaire par cryoscopie

Antigel radiateur

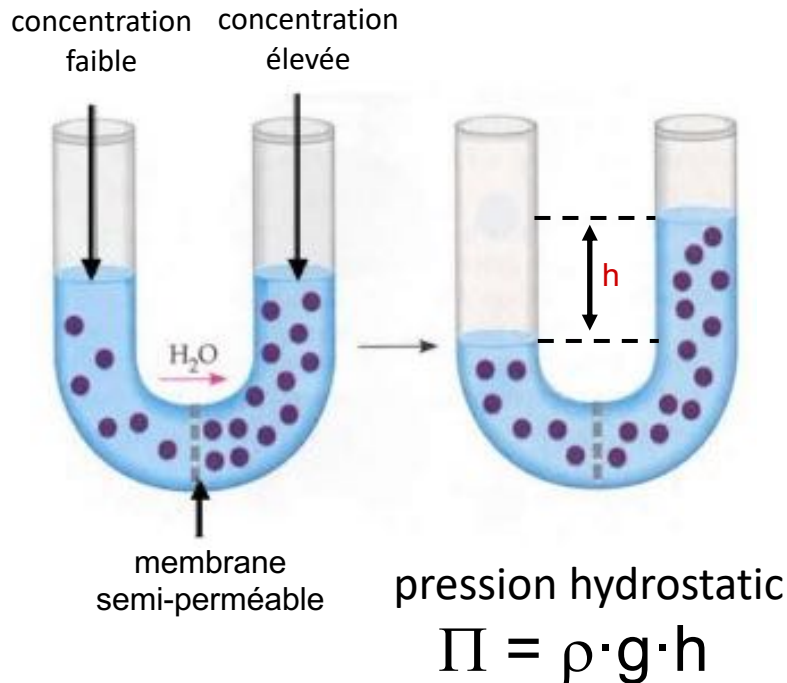
Salage des routes enneigées



7. Propriétés des solutions

7.4.4. Osmose

Définition: Passage d'un solvant pur dans une solution dont il est séparé par une **membrane semi-perméable** (pores nanométriques laissant passer le solvant mais pas le soluté).



Le solvant circule du compartiment de plus faible concentration en soluté vers le compartiment de plus forte concentration et tend à égaliser les concentrations.

Pression osmotique Π

Pression nécessaire pour **stopper le flux de solvant**. La hauteur de la colonne de solution produite par le phénomène d'osmose s'oppose au passage du solvant.

pression osmotique

$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$$

M: concentration molaire du soluté dans la solution

La pression osmotique est proportionnelle à la concentration molaire colligative, $i \cdot M$. **i = facteur van t'Hoff** qui représente le nombre de particules qui résulte de chaque molécule de soluté qui se dissout: $i = 2$ pour NaCl, $i = 3$ pour CaCl₂

7. Propriétés des solutions

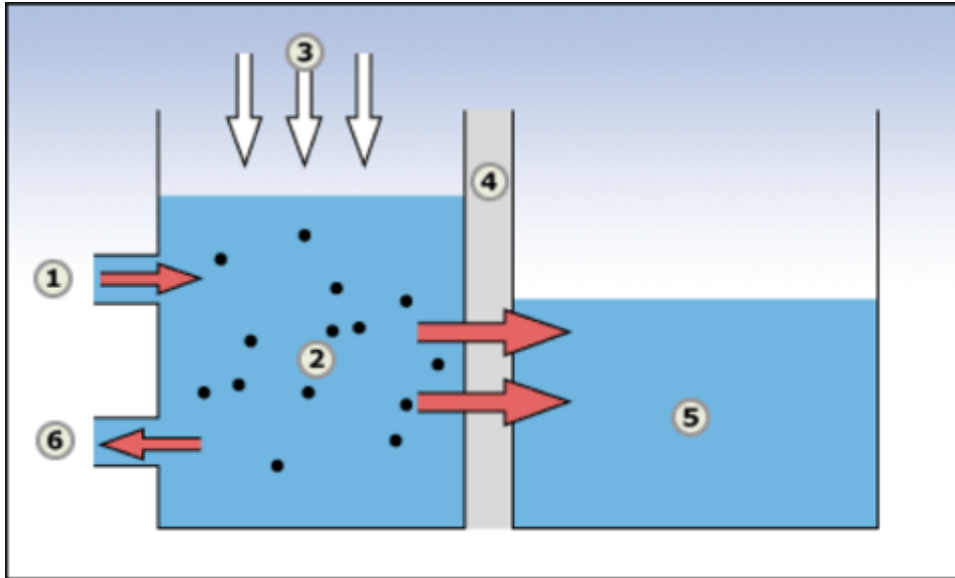
EXAMPLE: Pression osmotique

Calculer la pression osmotique pour l'eau de mer qui contient environ 30 g/litre de NaCl.

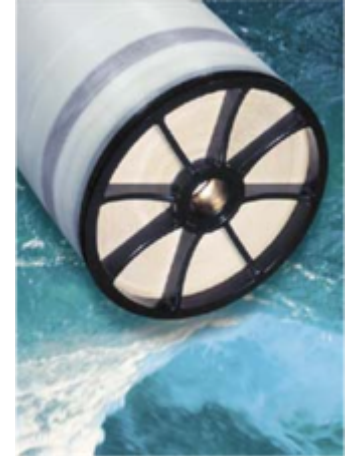
$$\Pi = R \cdot T \cdot i \cdot M$$

7. Propriétés des solutions

7.4.5. Désaliénation de l'eau de mer par osmose inverse



- 1. l'eau de mer
- 2. l'eau salé
- 3. pression
- 4. membrane
- 5: l'eau douce



Il faut environ 1 l de pétrole pour
1000 L d'eau douce
Plus économique que la distillation



7. Propriétés des solutions

Exercice: Travail de osmose inverse

Calculer le travail nécessaire par l'osmose inverse pour 1000 L d'eau douce a partir de l'eau de mer.

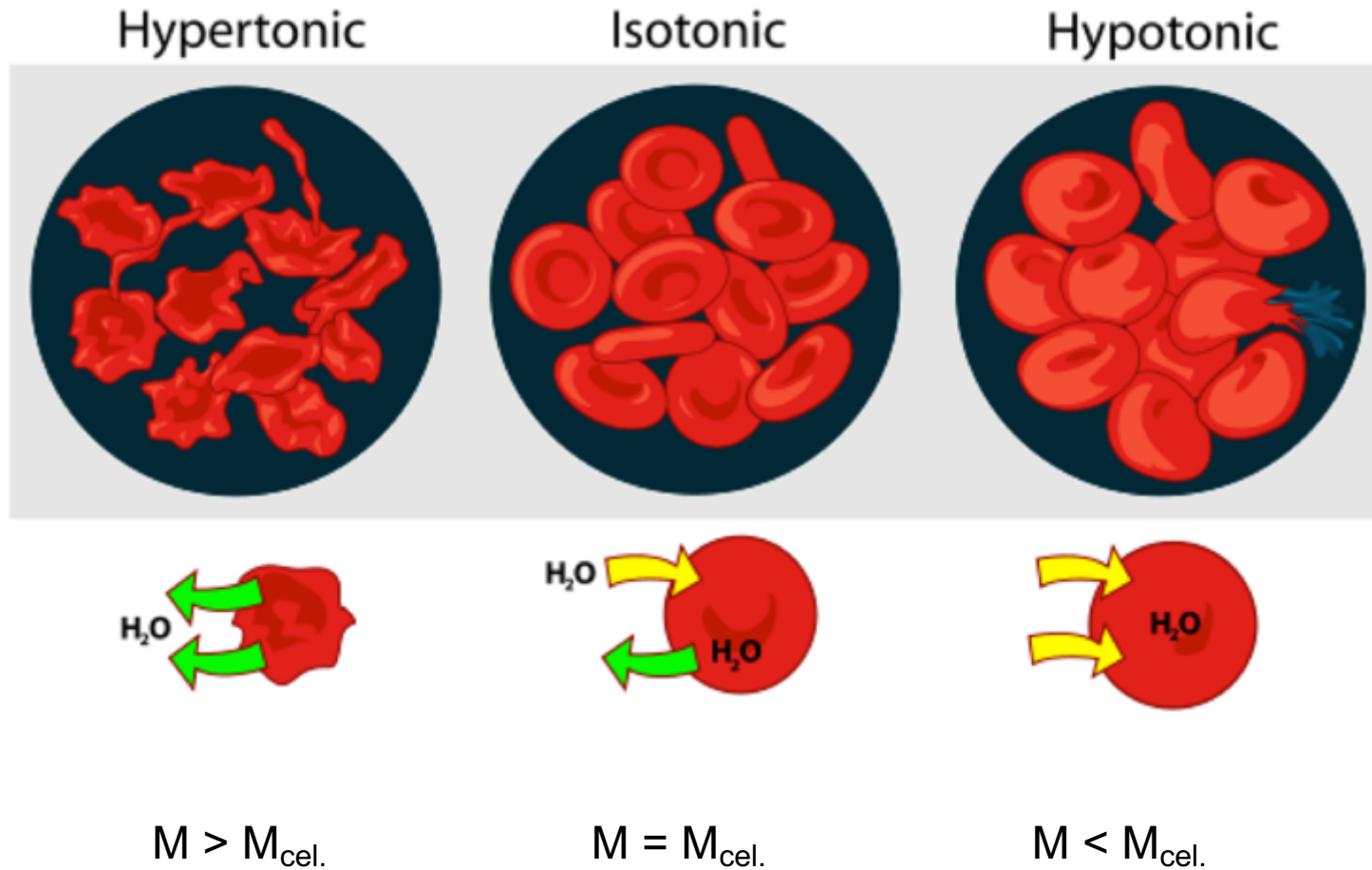
7. Propriétés des solutions

Exercice: Chaleur de distillation

Calculer la chaleur nécessaire par distillation pour 1000 L d'eau douce à partir de l'eau de mer.

7. Propriétés des solutions

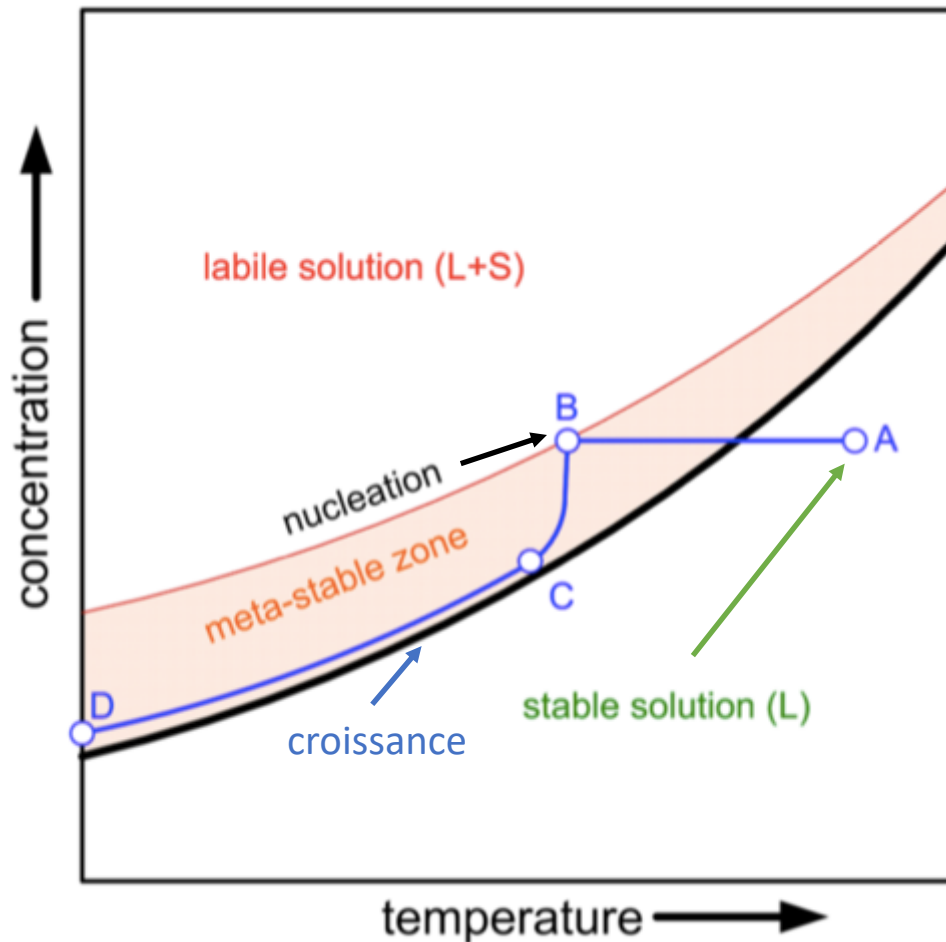
7.4.6. Solutions isotoniques



7. Propriétés des solutions

7.5. Cristallisation

La cristallisation est le processus de formation d'un matériau cristallin à partir d'un solide liquide, gazeux ou amorphe. Les cristaux ainsi formés ont une structure interne très régulière dont la base est appelée réseau cristallin.



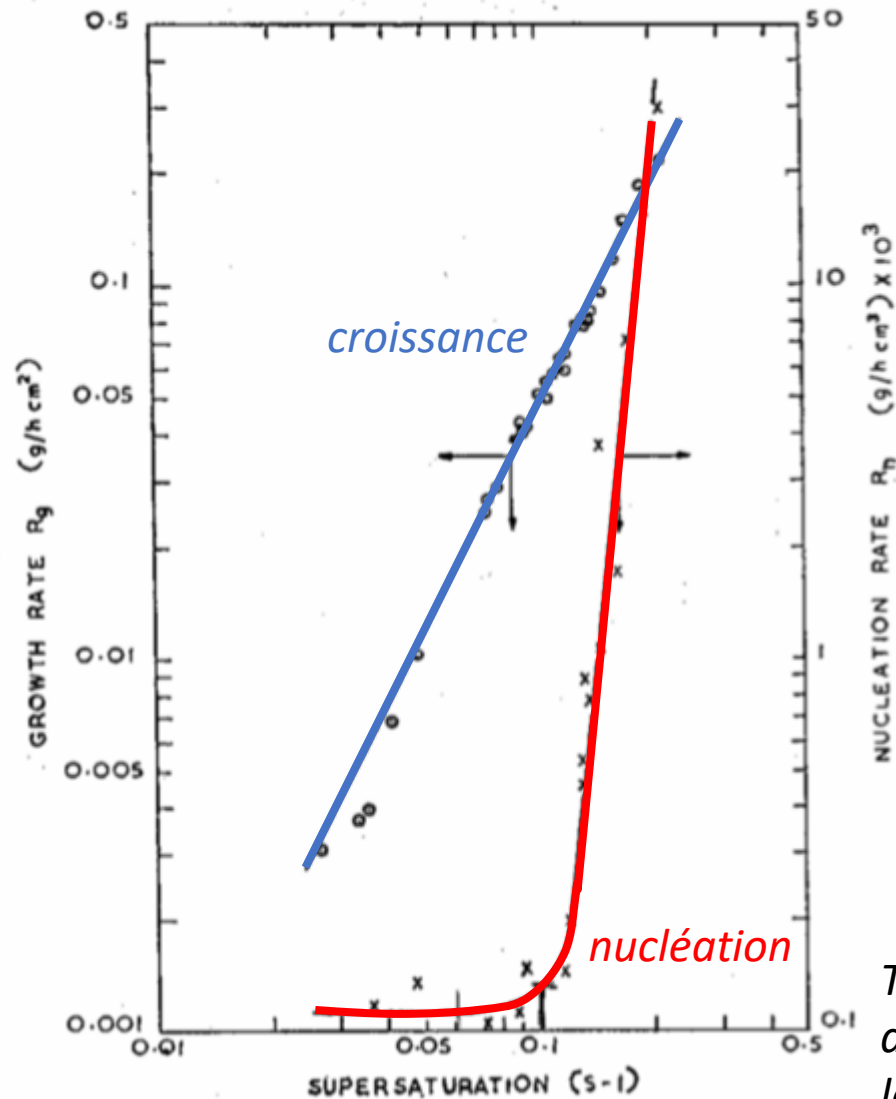
Les phénomènes importants qui se produisent lors de la cristallisation peuvent être décrits par les quantités suivantes:

- A → B: le **taux de nucléation B** $[\#/(m^3s)]$; le nombre de nouveaux cristaux formés par unité de temps et volume de suspension
- C → D le **taux de croissance G** $[m/s]$; la vitesse à laquelle la taille des cristaux augmente

Diagramme de solubilité pour la cristallisation en abaissant la température d'une solution stable

7. Propriétés des solutions

7.5.1. Taux de nucléation et croissance



Le taux de nucléation B [$\#/(m^3s)$] et le taux de croissance G [m/s] sont tous deux influencés par la **sursaturation** S [-], où

$$S = c/c_s$$

c [mol/L]: la concentration en soluté actuelle

c_s [mol/L]: la concentration à l'équilibre à la même température.



Taux de croissance et de nucléation du sulfate de potassium (K_2SO_4) dans l'eau en fonction de la sursaturation

7. Propriétés des solutions

7.5.2. Energie de fusion ΔG_V

$$\Delta G_V = \Delta H_V - T \cdot \Delta S$$

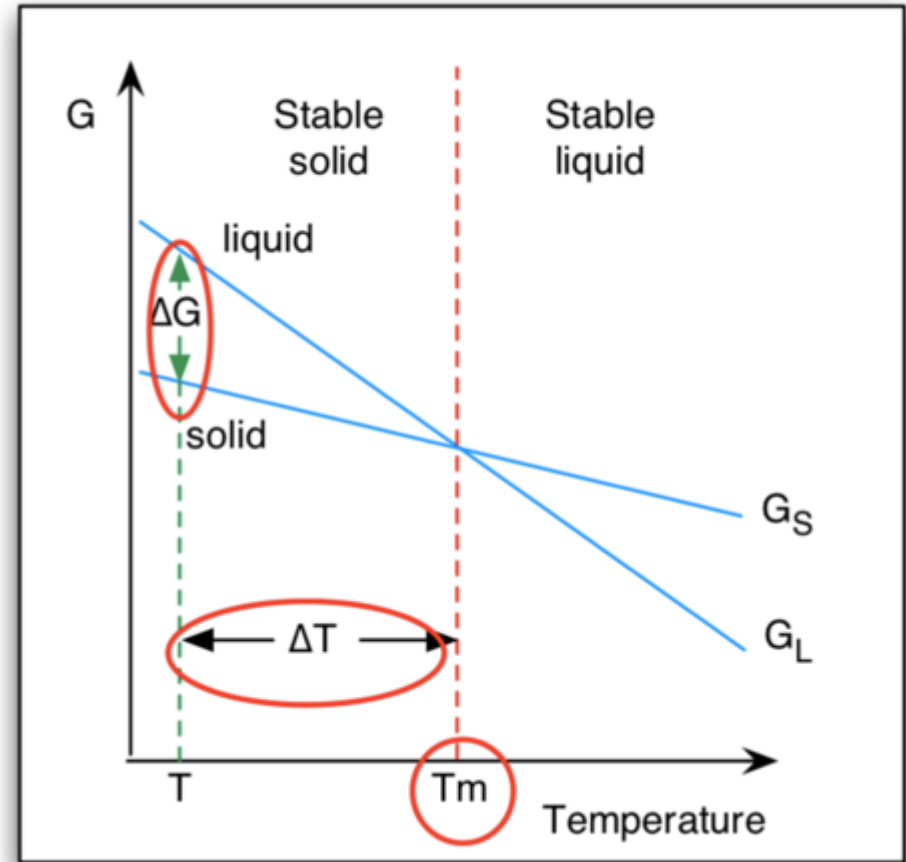
$$\Delta G_V = 0 \rightarrow \Delta H_V = T_m \cdot \Delta S$$

$$\rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H_V}{T_m}$$

$$\Delta G_V = T_m \cdot \Delta S - T \cdot \Delta S$$

$$= \Delta S \cdot (T_m - T) = \frac{\Delta H_V}{T_m} \cdot (T_m - T)$$

$$= \Delta H_V \cdot \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta H_V \cdot \frac{\Delta T}{T_m}$$



T_m = Temperature de fusion

7. Propriétés des solutions

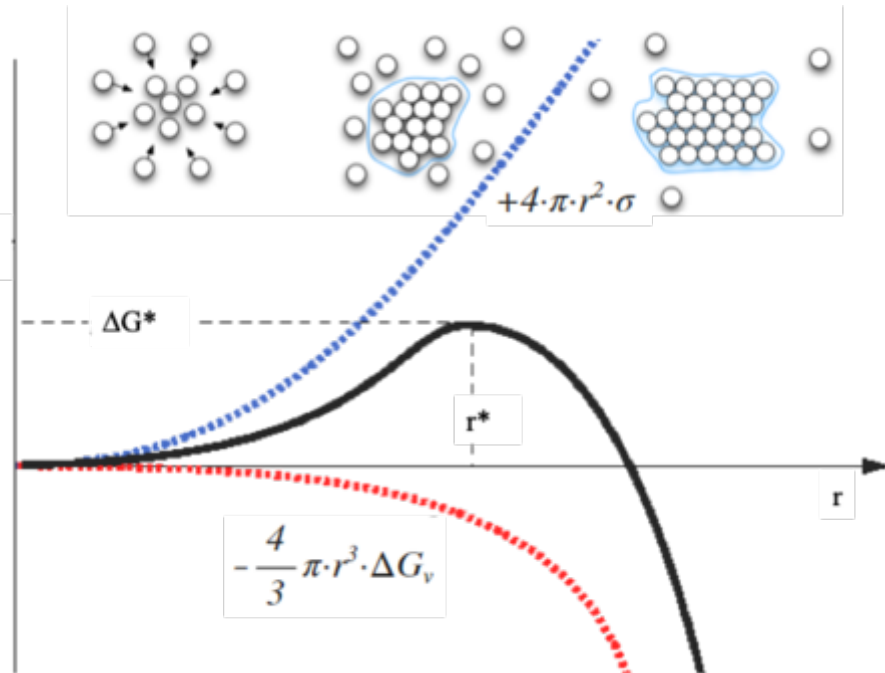
7.5.3. Taille de nucléation

Différencier pour trouver le point stationnaire (auquel le taux de changement d'énergie libre devient négatif). Pas à $\Delta G = 0$!!!

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \sigma$$
$$\frac{d\Delta G}{dr} = -4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta G_v + 8 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma$$

À partir de là, nous trouvons le rayon critique et l'énergie libre critique.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \rightarrow r^* = \frac{2 \cdot \sigma}{\Delta G_v}$$
$$\rightarrow \Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2}$$



- si $r < r^*$ le système peut réduire son énergie libre par dissolution du solide
- Les particules solides instables avec $r < r^*$ sont appelées cluster ou embryons
- si $r > r^*$ l'énergie libre du système diminue si le solide se développe
- Les particules solides stables avec $r > r^*$ sont appelées noyaux

7. Propriétés des solutions

7.6. Mélange, séparation

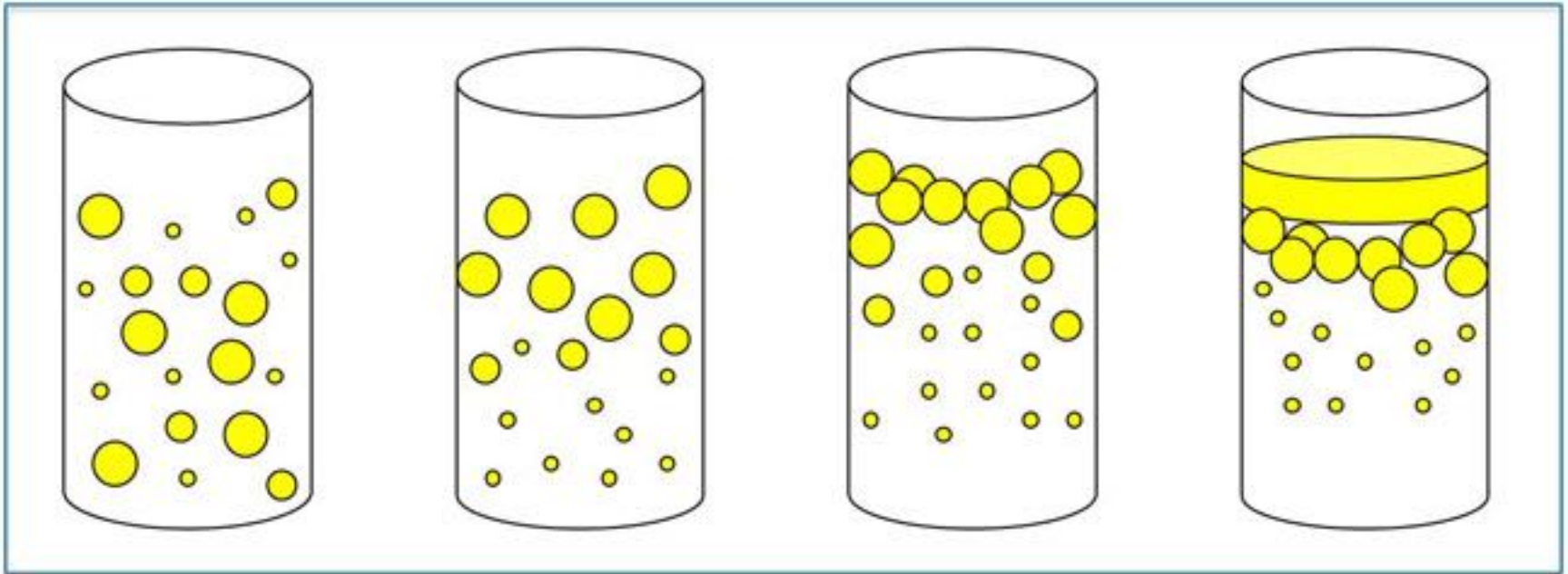


FIG. 2. Emulsions offer different stability, and applications demand varying levels of emulsification stability. From left to right: a stable emulsion; the emulsion has begun to separate; the emulsion is creaming (thick white layer on top of the mixture); the emulsion has broken (noticeable oil layer on top of the water phase). Courtesy of The Lubrizol Corp. (Wickliffe, Ohio, USA); reprinted with permission from *Tribology & Lubrication Technology* 69(9):32–39 (2013).

7. Propriétés des solutions

EXPERIENCE: Mélange, séparation

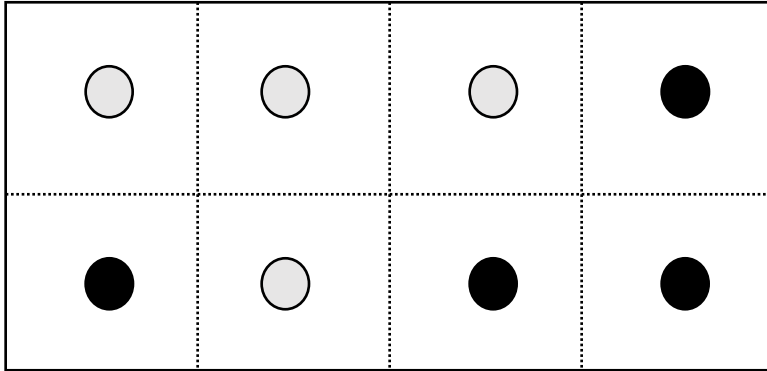


7. Propriétés des solutions

7.6.1. Entropie du mélange

L'équation d'entropie de Boltzmann

$$S = k \ln \Omega$$



Mélange d'atomes $N = N_1 + N_2$. Combien de combinaisons sont possibles?

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot (N - N_1)!} = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$$

$$\Delta S_{mix} = k \cdot (\ln \Omega)$$

Utiliser l'approximation de Stirling $\ln N! = N \cdot \ln N - N$

with x is mol fraction N_1/N , and $R = k \cdot 6.023 \cdot 10^{23} / \text{mol} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta S_{mix} = -k \cdot N \cdot [x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)] = -R \cdot [x \cdot \ln(x) + (1-x) \cdot \ln(1-x)]$$

en general pour m different atome $\Delta S_{mix} = -R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln(x_i)$

7. Propriétés des solutions

7.6.2. Travail minimal de séparation

Energie libre de Gibbs pour un mélange

$$\Delta g^o_{mix} = \Delta h^o_{mix} - T_0 \Delta s^o_{mix}.$$

Pour les molécules sans interaction, l'entropie peut dominer résultant souvent en une énergie libre Gibbs négative et donc mélange spontané. C'est à dire. $\Delta g^o_{mix} < 0$.

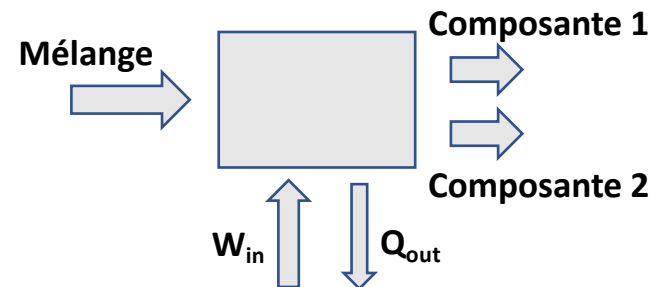
$$\Delta g^o_{mix} \approx -T_0 \Delta s_{mix} = -T_0 (s_{12} - x_1 s_1 - x_2 s_2)$$

Travail minimal de séparation

$$W_{in} = -N_{12} \cdot (\Delta h^o_{mix} - T_0 \Delta s^o_{mix}) + T_0 \cdot S_{irr}$$

$\nwarrow Q_{out}$

$$W_{min} = -N_{12} \cdot \Delta g^o_{mix}$$

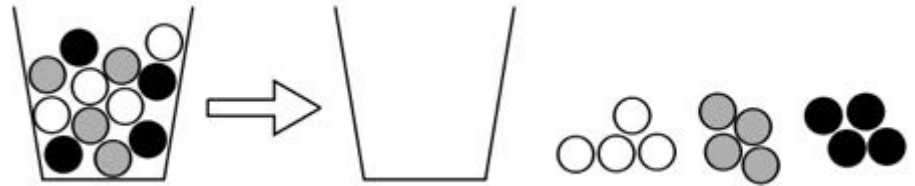


7. Propriétés des solutions

7.6.3. Séparation

Système multi-composants

$$W_{min} = -T_0 \cdot R \cdot \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i)$$



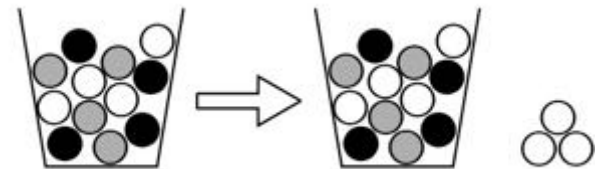
Extraction $x = N_1/(N_1+N_2)$

$$W_{min}^{(Ni)} = -T_0 \cdot R \cdot (N_1 \cdot \ln(x) + N_2 \cdot \ln(1-x))$$

$$W_{min}^{(Ni-1)} = -T_0 \cdot R \cdot ((N_1-1) \cdot \ln(x) + N_2 \cdot \ln(1-x))$$

extrait 1 particule

$$w_{min}^I = T_0 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{1}{x_1}\right)$$



7. Propriétés des solutions

Exercice

Calculer l'énergie minimale pour la séparation du CO₂ de l'air (400ppm)

Gas	Ratio compared to Dry Air (%)		Molecular Mass - <i>M</i> - (kg/kmol)	Chemical Symbol	Boiling Point	
	By volume	By weight			(K)	(°C)
Oxygen	20.95	23.20	32.00	O ₂	90.2	-182.95
Nitrogen	78.09	75.47	28.02	N ₂	77.4	-195.79
Carbon Dioxide	0.03	0.046	44.01	CO ₂	194.7	-78.5
Hydrogen	0.00005	~ 0	2.02	H ₂	20.3	-252.87
Argon	0.933	1.28	39.94	Ar	84.2	-186
Neon	0.0018	0.0012	20.18	Ne	27.2	-246
Helium	0.0005	0.00007	4.00	He	4.2	-269
Krypton	0.0001	0.0003	83.8	Kr	119.8	-153.4
Xenon	9 · 10 ⁻⁶	0.00004	131.29	Xe	165.1	-108.1