

* Enthalpie libre de mélange :

$$\begin{aligned}\Delta G^m &= n_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + n_2 (\mu_2 - \mu_2^*) \\ &= RT (n_1 h(x_1) + n_2 h(x_2)) \quad (\text{cas idéal})\end{aligned}$$

↳ Enthalpie de mélange :

$$\Delta H^m = - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{\partial \Delta G^m}{\partial T} = 0$$

↳ Entropie de mélange

$$\Delta S^m = - \frac{\partial \Delta G^m}{\partial T} = - R (n_1 h(x_1) + n_2 h(x_2)) > 0$$

↳ Volume de mélange :

$$\Delta V^m = \frac{\partial \Delta G^m}{\partial p} = 0$$

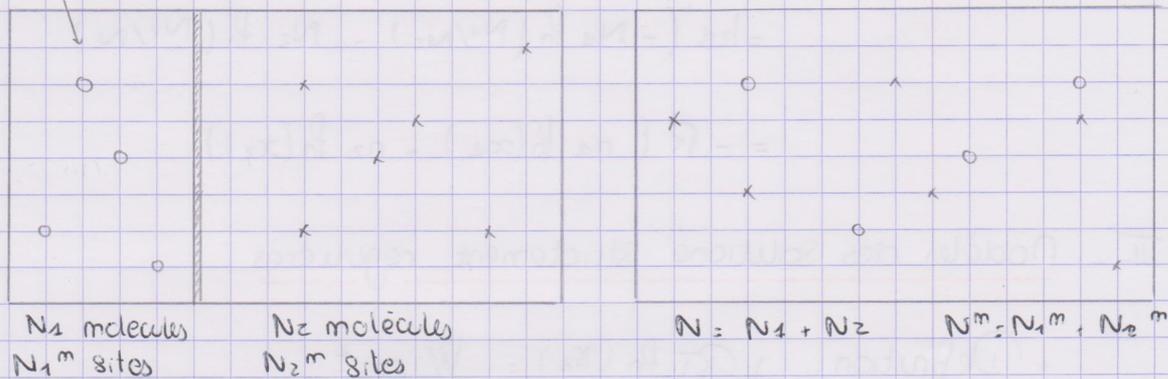
⚠ Dans la réalité on peut avoir $\Delta V^m \neq 0$ (eau / ethanol)

* Modèle statistique :

- Modèle sur réseau ou modèle cellulaire : les molécules occupent les sites d'un réseau périodique
- Hypothèses pour un mélange idéal :
 - même réseau pour constituants purs et pour mélange
 - Répartition aléatoire des molécules sur les sites, sans changement de volume ou d'énergie interne
 - Chaque site est occupé une fois au maximum

Théorie des solutions II

Nœuds
réseau



↳ Conditions isobares : $\frac{N_1}{N_1^m} = \frac{N_2}{N_2^m} = \frac{N}{N^m} = \phi$: taux occupation

↳ Nombres de complexions (μ -états) du syst forme des corps purs

$$\Omega_1 \times \Omega_2 = \binom{N_1^m}{N_1} \times \binom{N_2^m}{N_2} = \frac{N_1^m! N_2^m!}{N_1! N_2! (N_1^m - N_1)! (N_2^m - N_2)!}$$

↳ Nombres complexions mélange

$$\begin{aligned} \Omega_{1+2} &= \binom{N^m}{N_1} \times \binom{N^m - N_1}{N_2} = \frac{N^m! (N^m - N_1)!}{N_1! (N^m - N_1)! N_2! (N^m - N_1 - N_2)!} \\ &= \frac{N^m!}{N_1! N_2! (N^m - N_1 - N_2)!} \end{aligned}$$

⇒ Boltzmann:

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad \Leftrightarrow \Delta S = k_B \ln(\Omega_f / \Omega_i)$$

$$\Rightarrow \Delta S^m = k_B \ln\left(\frac{\Omega_{1+2}}{\Omega_1 \Omega_2}\right) = k_B \ln\left(\frac{N^m! (N_1^m - N_1)! (N_2^m - N_2)!}{(N^m - N)! N_1^m! N_2^m!}\right)$$

On utilise la formule de Stirling : $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \Delta S^m &= k_B (-N_1 \ln(N_1) - N_2 \ln(N_2) + N \ln(N)) \\ &= k_B (-N_1 \ln(N_1/N) - N_2 \ln(N_2/N)) \\ &= -R (n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2))\end{aligned}$$

II. Modèles des solutions strictement régulières

• Définition :

$$\begin{cases} RT \ln(\gamma_1) = W \cdot x_2^2 \\ RT \ln(\gamma_2) = W \cdot x_1^2 \end{cases} \quad (W = \text{cste})$$

• Grandeurs d'excès : différence entre une grandeur de mélange d'un mélange réel et cette grandeur dans un mélange idéal.

$$\Delta Z^E = \Delta Z^m - \Delta Z^m_{\text{id}}$$

↳ potentiel chimique :

$$\begin{aligned}\Delta \mu_i^E &= (\mu_i - \mu_i^*) - (\mu_i^{\text{id}} - \mu_i^*) \\ &= \mu_i - \mu_i^{\text{id}} = RT \ln(\gamma_i)\end{aligned}$$

* Détermination des grandeurs de mélange

$$\begin{aligned}\Delta G^m &= n_1 (\mu_1 - \mu_1^*) + n_2 (\mu_2 - \mu_2^*) \\ &= RT (n_1 \ln(\gamma_1 x_1) + n_2 \ln(\gamma_2 x_2)) \\ &= RT (n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)) + \underbrace{n_1 W x_2^2 + n_2 W x_1^2}_{= W \left(\frac{n_1 n_2^2 + n_2 n_1^2}{(n_1 + n_2)^2} \right)} \\ &= RT (n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)) + W \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}\end{aligned}$$