

## Melanges

\* Quand on mélange deux solutions on peut avoir plusieurs effets thermodynamiques qui sont dus aux interactions entre les molécules

↳ par exemple on a variation du volume quand on met H<sub>2</sub>O et EtOH

↳ on peut avoir échauffement ou refroidissement de la solution

\* On définit deux nouvelles grandeurs:

• Grandeur de mélange:  $\Delta z_i^m = z_i - z_i^*$

• Grandeur d'excès:  $\Delta z_i^e = \Delta z_i^m - \Delta z_{i, id}^m$

\* Mélange idéal

• On fait l'hypothèse que toutes les interactions sont les mêmes

↳  $V_{AA} = V_{AB} = V_{BB}$

↳ Exemple mélange Benzène-Toluène.

• Corps purs  $G^* = G_{Bz}^* + G_{Tol}^*$   
 $= n_{Bz} \mu_{Bz}^0 + n_{Tol} \mu_{Tol}^0$

• Mélange:  $G = G_{Bz} + G_{Tol}$   
 $= n_{Bz} \mu_{Bz}^0 + n_{Tol} \mu_{Tol}^0 + RT (n_{Bz} \ln(x_{Bz}) + n_{Tol} \ln(x_{Tol}))$

$$\Rightarrow \Delta G_{id}^m = RT (n_{Bz} \ln(x_{Bz}) + n_{Tol} \ln(x_{Tol}))$$

$$\Rightarrow \Delta H_{id}^m = -T^2 \cdot \frac{\partial \Delta G_{id}^m / T}{\partial T} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{id}^m = - \frac{\partial \Delta G_{id}^m}{\partial T} = R (n_{Bz} \ln(x_{Bz}) + n_{Tol} \ln(x_{Tol}))$$

• On peut retrouver ce résultat avec un modèle statistique

↳ cf fiche "mélange idéal statistique"

⇒ Ce modèle ne permet pas d'expliquer suffisamment de chose

\* Modèle des solutions strictement régulières

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

$$\bullet \Delta \mu_i^e = \mu_i - \mu_{i,d} = RT \ln(x_i)$$

$$\bullet \Delta G^m = RT(n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)) + n_1 W x_2^2 + n_2 W x_1^2$$

$$= RT(n_1 \ln(x_1) + n_2 \ln(x_2)) + W \cdot \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\bullet \Delta H^m = -T^2 \cdot \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G^m}{T} \right) = W \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

↳ On a un mélange exothermique si  $W < 0$   
endothermique si  $W > 0$

$$\bullet \Delta S^m = \Delta S_{id}^m$$

$$\bullet \Delta V^m = \frac{\partial G^m}{\partial p} = 0 \quad (\text{il faudrait prendre } W(p) \text{ par avec } \Delta V^m \neq 0)$$

- On peut aussi retrouver ça avec un modèle statistique

↳ cf fiche "solutions strictement régulières statistique"

• Avec le modèle statistique on trouve :

$$W = z \cdot \Delta E$$

avec  $z$  le nombre de coordination

$$\Delta E: \frac{1}{z} A-A + \frac{1}{z} B-B = A-B$$

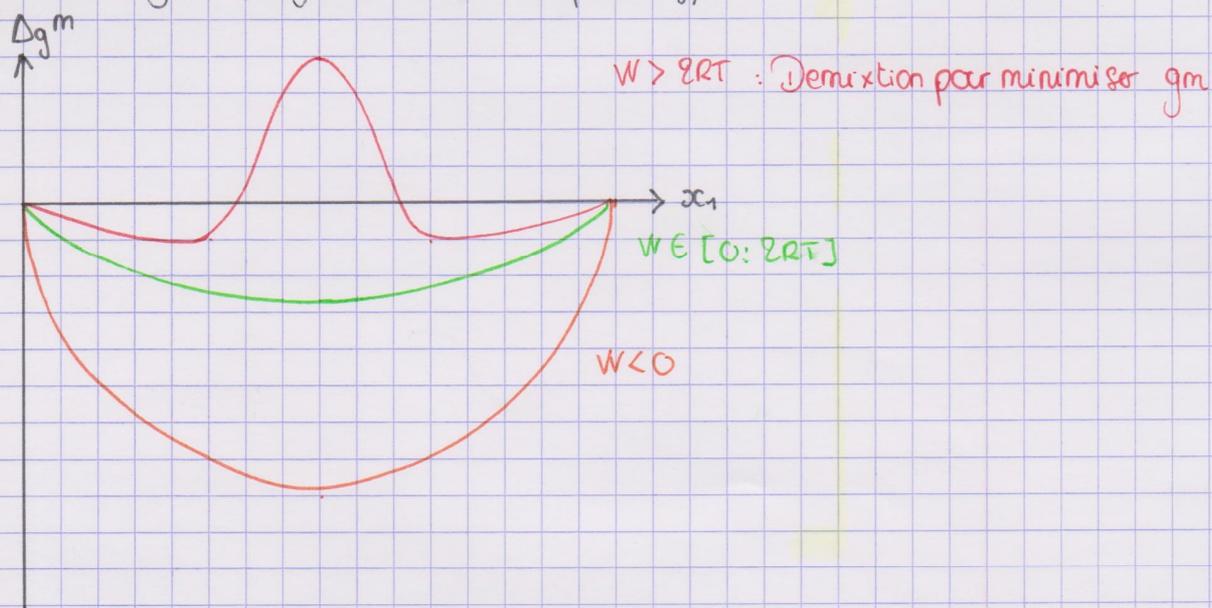
↳  $\Delta E > 0$ : A-A et B-B  $\oplus$  stable que AB (endothermique)

$\Delta E < 0$ : A-A et B-B  $\ominus$  = - " (exothermique)

\* Ce modèle permet de comprendre la démixtion

↳ cf "Diagrammes binaires liq gaz - miscibilité part. élé"

• On trace  $\Delta g^m$  en fonction de  $x_1$  par différent  $W$



⇒ Pour  $T < W/2R$  on a démixtion possible

↳ à haute température l'entropie favorise la mixture

• On peut aussi trouver la température de l'azéotrope

↳ cf fiche = "Solution régulière strictement statistique"