

Théorie des Solutions III

$$\Delta H^m = -T^2 \frac{\partial \Delta G^m / T}{\partial T} = W \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \quad : \text{permet en calcul de } \delta \text{ dans ce modèle}$$

$$\hookrightarrow W > 0 \Rightarrow \text{endothermique}$$

$$\hookrightarrow W < 0 \Rightarrow \text{exothermique}$$

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

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

* Modèle Statistique:

• Modèle sur réseau

• Hypothèses:

- Répartition aléatoire (idem mélange idéal)

- Energies d'interactions entre premiers voisins uniquement

↳ indep. environnement et température

- Energie interne des molécules est inchangée en mélange et dans le corps pur.

⇒ Théorie perturbative

- On note z la coordination du réseau

$\left. \begin{array}{l} z \\ \end{array} \right\} \varepsilon_{ij}$ enthalpie interaction par mole de liaisons $S_i - S_j$

- Modèle incompressible : nombre de molécules est égal

à la taille du réseau ("pas de trous")

* Corps purs:

• On suppose que chaque liaison $S_i - S_j$ correspond à une enthalpie $\frac{E_{ij}}{2cPa}$ partagée par chaque molécule de la paire de voisins ("on coupe l'énergie en 2" entre 2 atomes)

• On a n_1 moles de S_1 par avec z voisins / molécules

$$H_1 = n_1 cPa \cdot z \cdot \frac{E_{11}}{2cPa} = n_1 z \cdot \frac{E_{11}}{2}$$

• De même avec 2.

$$H_2 = n_2 \cdot z \cdot \frac{E_{22}}{2}$$

* Cas du mélange:

• Un site est de type $\left. \begin{array}{l} S_1 \\ S_2 \end{array} \right\}$ avec une proba $\left. \begin{array}{l} n_1/n_1+n_2 = x_1 \\ n_2/n_1+n_2 = x_2 \end{array} \right\}$

• Chacun des voisins est S_1 ou S_2 avec la même proba.

$$H_{12} = \underbrace{(n_1 + n_2) cPa}_{\text{Nb sites}} \cdot \underbrace{z}_{\text{nb voisins}} \cdot \left[\begin{array}{l} \downarrow P(1) \\ x_1 \left(x_1 \cdot \frac{E_{11}}{2cPa} + x_2 \cdot \frac{E_{12}}{2cPa} \right) \\ + x_2 \left(x_2 \cdot \frac{E_{22}}{2cPa} + x_1 \cdot \frac{E_{12}}{2cPa} \right) \end{array} \right]$$

\uparrow voisin S_2 \uparrow voisin S_1

$$H_{12} = (n_1 + n_2) z \cdot \left(\frac{x_1^2 E_{11}}{2} + \frac{x_2^2 E_{22}}{2} + x_1 x_2 E_{12} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H^m = H_{12} - H_1 - H_2$$

$$= (n_1 + n_2) z \cdot x_1 x_2 \left(E_{12} - \frac{E_{11} + E_{22}}{2} \right)$$

ΔE

Théorie des Solutions IV

$$\Rightarrow \Delta H^m = \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \cdot \frac{z \cdot \Delta \epsilon}{z} = W$$

• $\Delta \epsilon$ correspond à $\frac{1}{z} S_1 - S_1 + \frac{1}{z} S_2 - S_2 \rightarrow S_1 + S_2$

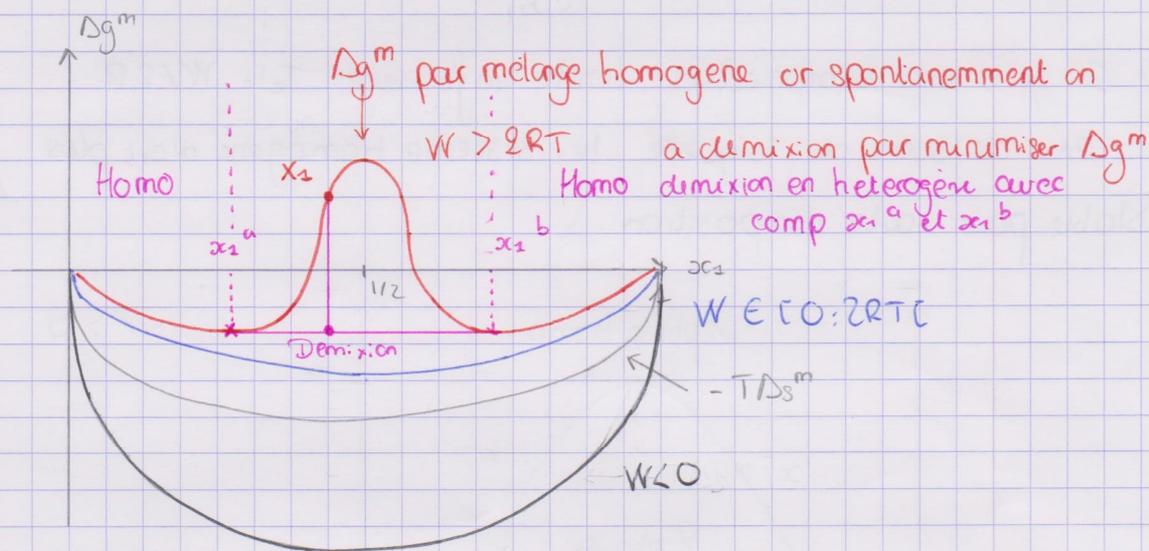
↳ $\Delta \epsilon > 0 \Rightarrow S_1 - S_1$ et $S_2 - S_2 \oplus$ stable que $S_1 - S_2$ (endotherm)

↳ $\Delta \epsilon < 0 \Rightarrow \quad \quad \quad \ominus \quad \quad \quad \ominus$ (exotherm)

• Demixion:

• On trace Δg^m en fonction de x_1

* Cas $W < 0$: Cas $W \in [0; 2RT]$ Cas $W > 2RT$



$$\Delta g^m = RT \underbrace{(x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2))}_{\Delta g^m} + \underbrace{W x_1 x_2}_{\Delta h^m}$$

avec $x_1 + x_2 = 1$.

⚠ Entropie a une pente infinie en 0 et 1 \Rightarrow toujours en peu miscabilité

↳ On va avoir démixtion s'il existe un domaine de x_1 avec

$$\frac{\partial^2 \Delta g^m}{\partial x_1^2} < 0 \quad (\text{soit un max de } \Delta g^m)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta g^m}{\partial x_1^2} = \frac{RT}{x_1(1-x_1)} - 2W < 0$$

$$\Leftrightarrow 2Wx_1^2 - 2Wx_1 + RT < 0$$

si $W < 0$:

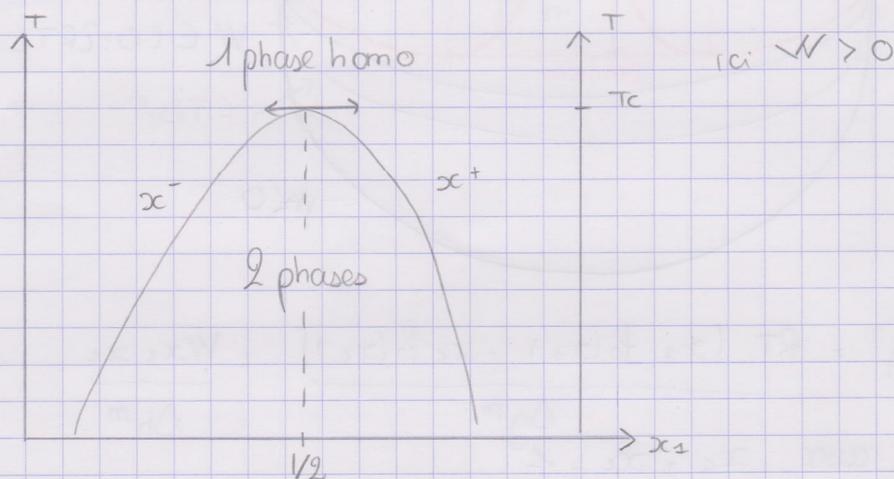
$$\left. \begin{array}{l} x_+ < 0 \\ x_- > 1 \end{array} \right\}$$

si $W > 0$: racines réelles si $W^2 - 2WRT \geq 0$

$$\Leftrightarrow W \geq 2RT$$

$$\Leftrightarrow x^\pm = \frac{W \pm \sqrt{W^2 - 2WRT}}{2W} \in [0; 1]$$

• Il y a une température limite inférieure $T_c = W/2R$
 en dessous de laquelle le système homogène n'est plus
 stable pour toute composition



↳ $W > 0 \Rightarrow S_1 S_2 \in \text{favorable} \Rightarrow \text{démixtion}$

↳ haute température l'entropie favorise la mixtion

Théorie des Solutions II

* Azeotropie

- On regarde l'éq entre une solution stricte⁺ reg et vapeur parfaite

$$y_1 + y_2 = 1$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{y_1}{x_1}\right) - \frac{W}{RT} x_2^2 = \frac{\ln v_1^*}{R} \left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T}\right) \\ \ln\left(\frac{y_2}{x_2}\right) - \frac{W}{RT} x_2^2 = \frac{\ln v_2^*}{R} \left(\frac{1}{T_2^*} - \frac{1}{T}\right) \end{cases}$$

- Cas d'un mélange symétrique:

$x_1 S_1 - (1-x_1) S_2$ et $(1-x_1) S_2 - x_1 S_1$ ont les mêmes prop $\forall x_1$

↳ Par symétrie: s'il y a un azeotrope, il est en $x_1 = 1/2$

$$x_1 = y_1 = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow -\frac{W}{4RT_{az}} = \frac{\ln v^*}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T_{az}}\right)$$

$$\Rightarrow T_{az} = T^* \left(1 - \frac{W}{4 \ln v^*}\right)$$

↳ Si $W > 0$ on a un azeotrope à min de T

$W < 0$ " " " max de T

