

Chapitre V

ETUDE DES SOLUTIONS IDEALES BINAIRES EQUILIBRE: liq-----vap DES SYSTEMES BINAIRES

V-1- INTRODUCTIONS AUX DIFFERENTS MODELES DES SOLUTIONS:

V-1-a- Modèle des solutions idéales:

Systeme d'étude: système binaire de deux constituants : $1 + 2 \equiv$ solution quelconque. Dans ce système, il y a donc 3 modes d'interactions entre des molécules:



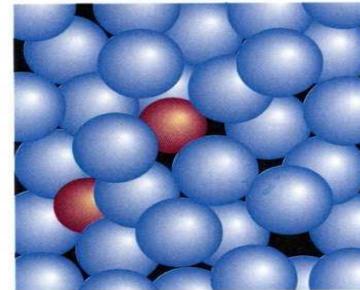
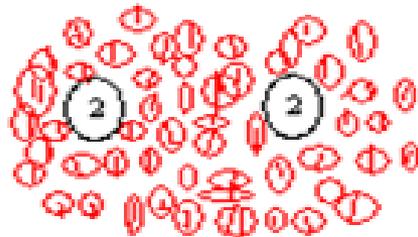
Solvant soluté solvant-soluté

Si $1-1 \equiv 2-2 \Rightarrow 1-2$ sera équivalente à ces 2 modes d'interactions ($1-1 \equiv 2-2 \equiv 1-2$): dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine.

Exemple: solution binaire formée par **Benzène + toluène**: ce mélange forme une **solution idéale** car la molécule du benzène à une **structure similaire** à celle du toluène

V-1-b- Modèles des solutions diluées:

Pour ces solutions à forte dilution du soluté **2** dans le solvant **1**, les interactions **2-2** sont **supprimées** du fait de l'éloignement entre ces molécules **2** (elles ne se voient pas entre elles : effet d'écran, donc pas d'interaction) : voir modèle ci-dessous:



Bleu: solvant
Rouge: soluté

Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées : lorsque $x_2 \rightarrow 0$ et $x_1 \rightarrow 1$: les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant \rightarrow la solution se comporte une solution idéales.

Remarques :

Si les interactions **1-1** \neq **2-2** (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué : **cas des solutions réelles** (voir chapitre VI)

V-2– DÉFINITIONS DES SOLUTIONS IDÉALES :

- On appelle solution idéale, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des G.P, en remplaçant P_i par $x_i^{\text{liq (ou sol)}}$, qui sera notée par x_i donc:

$$d\mu_i = RT \, d\text{Log } x_i \quad \text{ou bien} \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \, \text{Log } x_i$$

Avec:

- x_i : fraction molaire de i dans la solution idéale, liquide ou solide.
- μ_i° : peut dépendre de T et de P, mais, indépendant de x_i .

Remarque: parmi les solutions idéales, on distingue :

- **i-solutions parfaites:**

Elle se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration : les lois des solutions idéales étant vérifiées pour toutes les valeurs de x_i .

- **j-Solutions diluées ou très diluées:**

Toutes les solutions tendent à devenir idéales à hautes dilutions, mais la loi des solutions idéale cesse d'être vérifiée si la concentration des solutés n'est plus assez petite.

V-3-Comparaison et analogie entre les gaz et les solutions:

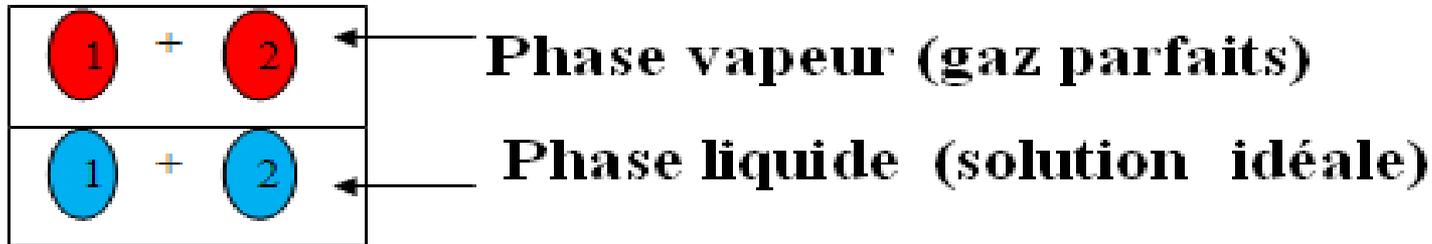
Ci-dessous le tableau récapitulatif avec le paramètre Z_i selon le système d'étude:

Gaz	Solution
<p>Mélange de G.P (P_i) \equiv</p> $d\mu_i = RTd\text{Log}P_i \left(\text{ou } \mu_i = \mu_i^0 + RT\text{Log} \frac{P_i}{P_i^0} \right)$	<p>Solutions idéales (x_i) (x_i^{liq} (ou sol))</p> $d\mu_i = RTd\text{Log} x_i$
<p>Mélange de G.R (f_i) \equiv</p> $d\mu_i = RTd\text{Log}f_i$ <p>Avec: $f_i = \gamma_i P_i$</p>	<p>Solutions réelles (a_i)</p> $d\mu_i = RT\text{Log}a_i^*$ <p>Avec: $a_i = \gamma_i x_i$</p> <p>a_i est appelée par définition activité du constituant i</p> <p>Par définition γ_i est appelé coefficient d'activité et x_i fraction molaire du constituant i (<i>voir chapitre VI</i>)*</p>

- **V-4- ETUDE DE L'EQUILIBRE liq----vap: LOI DE RAOULT:**

V-4-a-Système d'étude: Equilibre liq-----vap d'un système binaire:

Soit une solution idéale (système binaire de deux constituants 1 et 2) en équilibre avec sa phase vapeur contenant ces mêmes constituants.



V-4-b- Loi de RAOULT:

Expérimentalement RAOULT a observé dans ce système d'étude, une relation entre la **pression partielle** du gaz P_i et sa fraction molaire x_i dans le liquide, tel que :

$$P_i = x_i^{\text{liq}} P_i^0$$

Cette loi est appelée loi de RAOULT

Avec:
 P_i : pression partielle ou pression de vapeur saturante ou tension de vapeur d'un **constituant i** dans un **mélange gazeux**

P_i^0 : pression de vapeur saturante ou tension de vapeur saturante de **i pur**

V-4-b- Expression du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal -

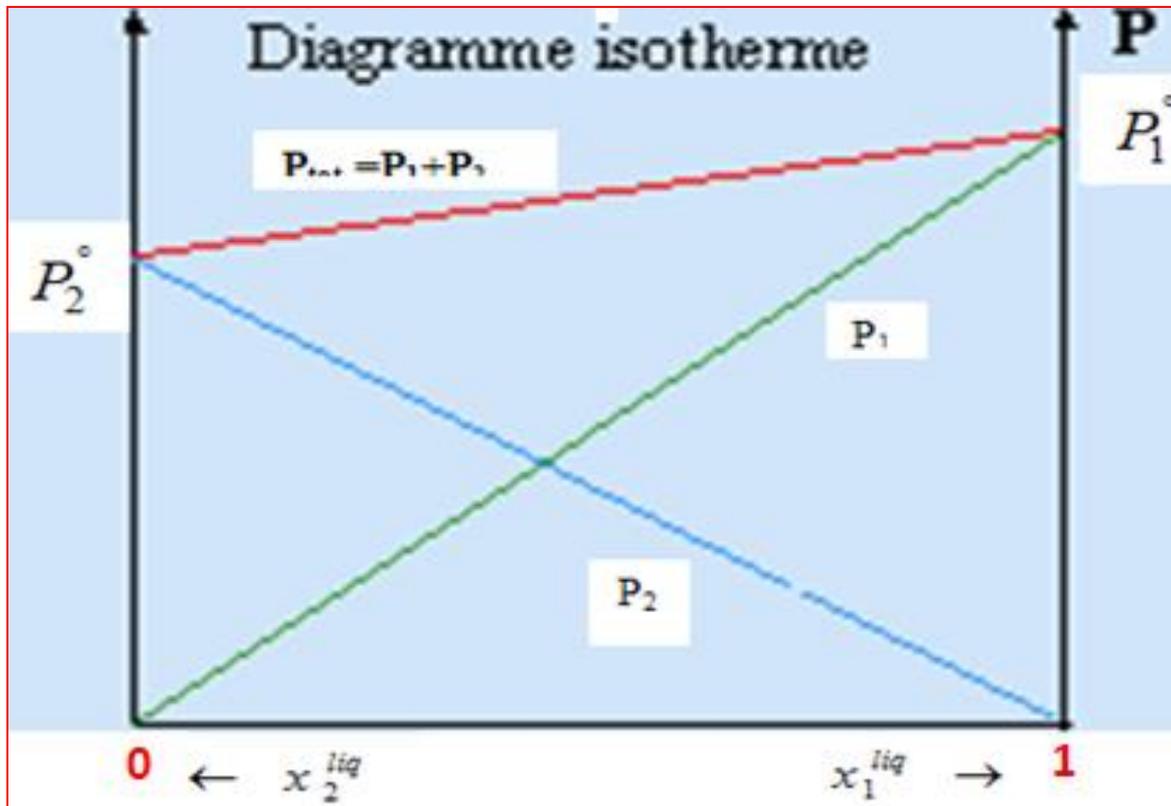
Démonstration de la loi de RAOULT (cours enseigné):

Remarque: Exemple d'un modèle de mélange pour un système binaire: application de la loi de RAOULT et la loi de DALTON (cours enseigné):

V-5- Diagrammes de phases des systèmes binaires:

V-5-a- Représentation graphique de la loi de RAOULT à T constante:

Pour un système binaire idéal (1 et 2), le tracé de P_1 et celui de P_2 est obtenu par la loi de RAOULT: établir les équations de pour tracer P_1 , P_2 et P_{tot} ??

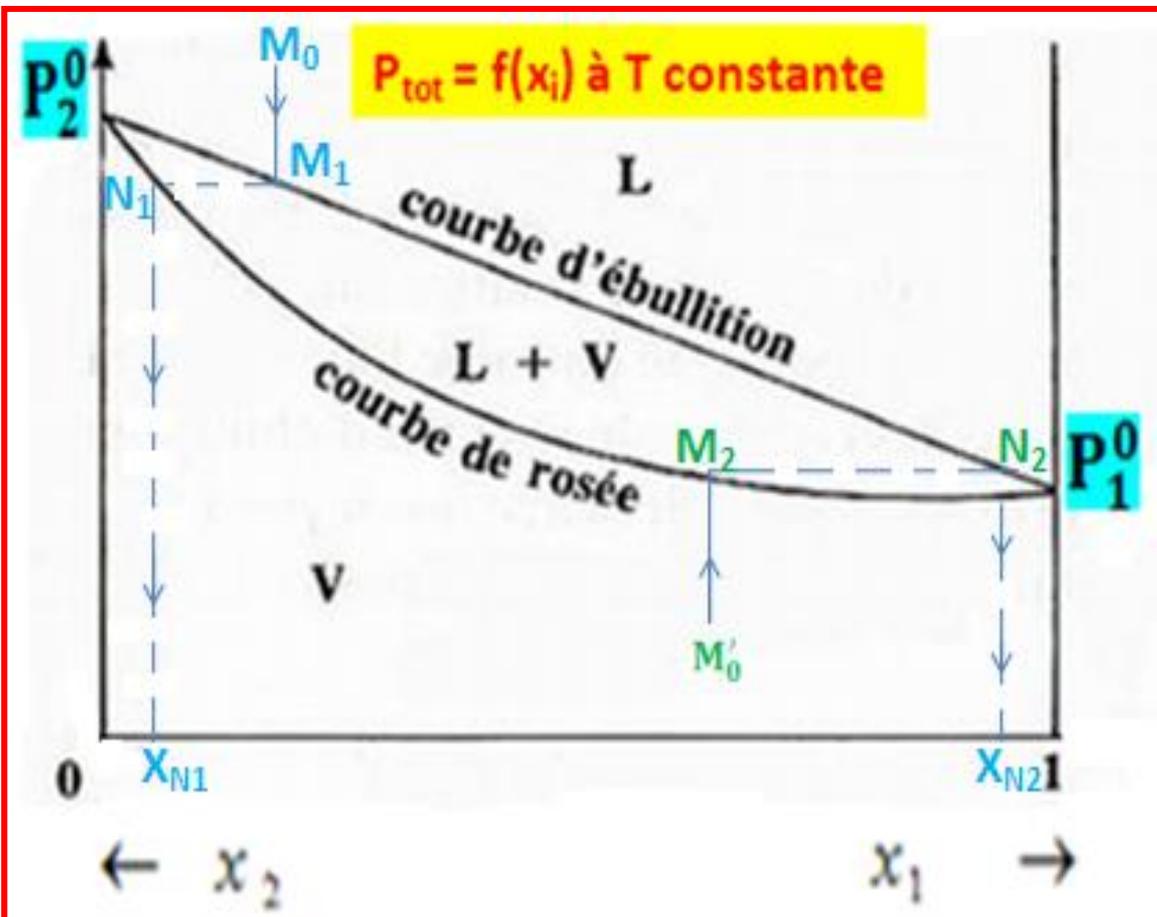


(cours enseigné)

V-5-b- Construction du diagramme binaire idéal et isotherme:

Etablir l'équation de **la courbe d'ébullition**: $P_{\text{tot}} = f(x_{i, \text{liq}})$ et l'équation de **la courbe de Rosée**: $P_{\text{tot}} = f(x_{i, \text{vap}})$ pour tracer le diagramme binaire ci-dessous ??
(cours enseigné)

V-5-c- Tracé du diagramme binaire idéal et isotherme:



- Les trois domaines (L, L+V et V) contiennent chacun les deux constituants 1 et 2

- La courbe d'ébullition donne la composition de la phase liquide: $x_{i, \text{liq}} = f(P)$

- La courbe de rosée donne la composition de la phase vapeur: $x_{i, \text{vap}} = f(P)$

Interprétation physique de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée:

i- Si on part du point M_0 , en diminuant la pression de manière isotherme, pour un mélange liquide binaire (1) et (2), il y aura début d'ébullition du mélange liquide binaire au point M_1 . Les vapeurs obtenues ont la composition donnée par N_1 , soit x_{N1}

j- Si on part du point M'_0 , en augmentant la pression de manière isotherme, pour un mélange gazeux (1) et (2), il apparaît une 1^{ère} goutte de liquide au point M_2 . Cette goutte de liquide aura la composition donnée par N_2 appartenant à la courbe d'ébullition, soit x_{N2} .

N.B: d'après ce diagramme, le constituant le plus volatile est (2) car il a, à l'état pur, la tension de vapeur saturante la plus élevée : $P_2^\circ > P_1^\circ$: le mélange gazeux est plus riche en constituant (2) le plus volatile. Le mélange liquide est plus riche en (1) moins volatile.

V-5-d- Construction du diagramme binaire idéal et isobare:

Ce diagramme isobare sera sous forme de fuseau. Pour le tracer il faut trouver les 2 équations correspondantes à la courbes d'ébullition et la courbe de Rosée:

On a un équilibre liquide----vapeur, donc:

$$\mu_{1,\text{liq}} = \mu_{1,\text{vap}} \quad \Rightarrow \quad \mu_{1,\text{liq}}^\circ + RT \log x_{1,\text{liq}} = \mu_{1,\text{vap}}^\circ + RT \log x_{1,\text{vap}} \quad (\text{ici: } P^\circ = 1 \text{ atm})$$

$$\mu_{2,\text{liq}} = \mu_{2,\text{vap}} \quad \Rightarrow \quad \mu_{2,\text{liq}}^\circ + RT \log x_{2,\text{liq}} = \mu_{2,\text{vap}}^\circ + RT \log x_{2,\text{vap}}$$

Sachant que: $x_{1,\text{liq}} + x_{2,\text{liq}} = 1$ et $x_{1,\text{vap}} + x_{2,\text{vap}} = 1$

On déduit ainsi les deux équations qui permettront de tracer ce diagramme isobare (voir le cas particulier de l'ébullioscopie en chapitre IX).

V-6- Grandeurs thermodynamiques de mélanges des solutions idéales:

On rappelle que la grandeur thermodynamique de mélange en solution idéale, ΔY_M notée aussi ΔY (avec: $Y = J$) (voir: Chap.II: §-II-3-d-) est définie par la différence :

$$\overline{\Delta y}_i = \overline{y}(i \text{ en solution idéal}) - y^o(\text{ipur})$$

En appliquant cette relation pour un système binaire du mélange, on obtient Δy :



$$\begin{aligned}\Delta y &= x_1 (\overline{y}_1 - y_1^0) + x_2 (\overline{y}_2 - y_2^0) \\ \Delta y &= x_1 \overline{\Delta y}_1 + x_2 \overline{\Delta y}_2\end{aligned}$$

Applications :

V-6-i- Enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G = x_1 (\mu_1 - \mu_1^0) + x_2 (\mu_2 - \mu_2^0)$$

$$\text{or } \mu_i = \mu_i^0 + RT \text{Log} x_i \quad (i=1,2)$$

$$\Rightarrow \Delta G = RT(x_1 \text{Log} x_1 + x_2 \text{Log} x_2) < 0$$

Cas général: mélange de plusieurs constituants :

$$\Rightarrow \Delta G = RT \sum x_i \text{Log} x_i < 0$$

V-6-j- Entropie de mélange :

On sait que : $dG = VdP - SdT$

$$\Rightarrow S = - \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -R \text{Log} x_i$$

$$\Rightarrow \Delta S = -R(x_1 \text{Log} x_1 + x_2 \text{Log} x_2) > 0$$

Cas général: mélange de plusieurs constituants :

$$\Rightarrow \Delta S = -R \sum x_i \text{Log} x_i > 0$$

V-6-k- Enthalpie de mélange :

On sait que : $\Delta H_{\text{mél.}} = \Delta G_{\text{mél.}} + T\Delta S_{\text{mél.}} \Rightarrow \Delta H_{\text{mél.}} = 0$

N.B: on peut aussi utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz

V-6-l- Volume de mélange :

On sait que : $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \bar{V}_i$ Or $\mu_i = \mu_i^0 + RT \text{Log } x_i$

$$\Rightarrow \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} + RT \underbrace{\frac{\text{Log } x_i}{\partial P}}$$

= 0 (car x_i est indépendant de P)

$$\Rightarrow \bar{V}_i = V_i \Rightarrow \Delta V_i = \bar{V}_i - V_i = 0 \quad \text{d'où : } (\Delta V_{\text{mél}} = 0)$$

V-6-m- Conclusion:

En s'appuyant sur les paramètres thermodynamiques établis ci-dessus, que peut-on conclure **sur le mélange des solutions idéales ? (cours enseigné).**

Chapitre VI: SOLUTIONS RÉELLES & NOTION D'ACTIVITÉ

VI-1-Déviaton par rapport à l'idéalité:

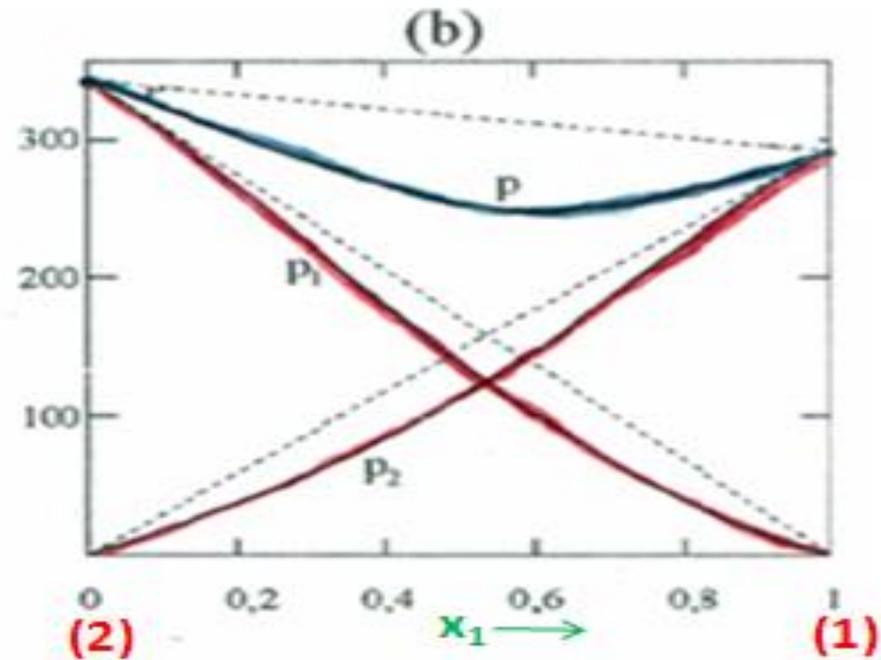
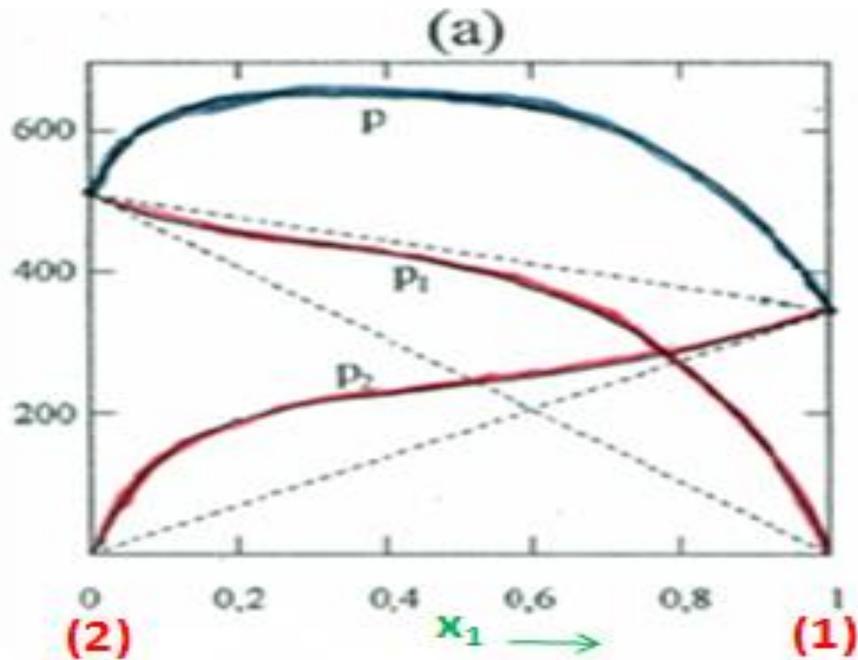
Système d'étude: Equilibre: liq ↔ vap d'un système binaire: (1+2): dans ce cas les interactions intramoléculaires dans une solution réelle, 1-1 et 2-2 sont très différentes, donc : 1-1 ≠ 2-2 ≠ 1-2.

En conséquence, la loi de RAOULT n'est plus vérifiée et la déviaton par rapport à l'idéalité (écart à l'idéalité) apparaît (cours enseigné): :

Dans les deux cas, il y a aura donc déviaton par rapport aux droites données par la loi de RAOULT ($P_i = x_i^{liq} P_i^\circ$) appliquée au mélange idéal.

En résumé:

$P_{(mél.réel)} < P_{(idéal\ de\ RAOULT)}$: la déviaton est dite négative } voir Diagrammes isothermes
 $P_{(mél.réel)} > P_{(idéal\ de\ RAOULT)}$: la déviaton est dite positive } ci-après



-----Si la solution était idéale: loi de RAOULT: ($P_i = x_i^{liq} P_i^\circ$)

Solution réelle: courbes de P_1 , P_2 (courbe rouge) et $P = P_1 + P_2$ (courbe bleue)

(a): déviation positive, par rapport à l'idéalité,

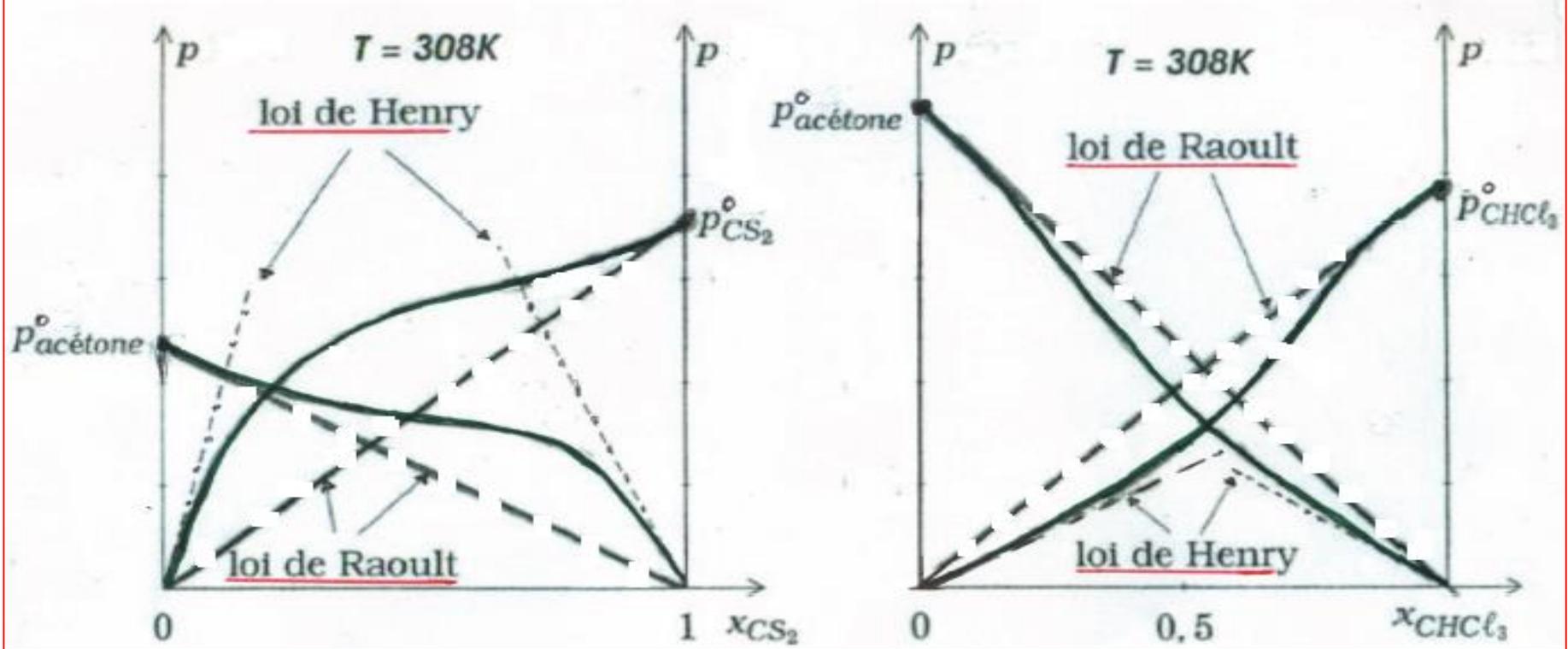
(b): déviation négative, par rapport à l'idéalité.

VI-2- Loi des solutions diluées:

VI-2- a- Loi de HENRY pour le soluté en solutions diluées:

Lorsque la fraction molaire x_i d'un constituant i (soluté) tend vers 0, le rapport P_i/x_i tend vers une limite finie constante non nulle. Cette constante noté k_i est appelée constante de HENRY. Elle dépend de la température, et homogène à une pression. Donc, pour $x_i \ll 1$ (ou $x_i \rightarrow 0$), on trouve la loi de linéaire:

$$P_i = k_i x_i^{liq} \text{ avec } x_i \rightarrow 0 : \text{Loi de HENRY}$$



Déviati positive

$$(P_{\text{sol.réel}} > P_{\text{sol.idéale}} = x_i^{\text{liq}} P_i^0)$$

Déviati négative

$$(P_{\text{sol.réel}} < P_{\text{sol.idéale}} = x_i^{\text{liq}} P_i^0)$$

Remarque :

* k_i peut être déterminée **graphiquement (cours enseigné)**: c'est le coefficient de déviation de la tangente à la courbe $P_i = f(x_i^{\text{liq}})$. Par extrapolation à $x_i^{\text{liq}} = 1$ de cette tangente, on peut aussi déterminer k sur l'axe des pressions.

* si $k_i > P_i^0$: **déviati** positive,

* si $k_i < P_i^0$: déviati négative.

* si $k_i = P_i^0$: **pour une solutions idéale**

VI-3- Activité (a_i) des constituants i pour les solution réelles-coefficient d'activité (γ_i)

VI-3-a-Etude pour le constituant i au voisinage de $x_{i,liq} = 1$

VI-3-a- i- Définition de l'activité à partir du potentiel chimique:

La méthode proposée par LEWIS sur le calcul des activités (a_i) pour les solutions réelles est calquée sur celle indiquée à propos de la fugacité (f_i) pour les gaz réels:

Donc: $d\mu_i = RT \text{Log} a_i$ * D'où: $\mu_{i,liq} = \mu_{liq}^{\circ} + RT \text{Ln} a_i$

Par définition: $a_i = \gamma_i x_i$ Avec: γ_i : coefficient d'activité et x_i : fraction molaire

En intégrant l'équation (*), on obtient :

$$\int_{\mu_i^0(i_{pur})}^{\mu_i} d\mu_i = RT \int_{a_i=1(i_{pur})}^{a_i} \text{Log} a_i \Rightarrow \mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \text{Log} x_i + RT \text{Log} \gamma_i$$

* $RT \text{Log} \gamma_i$: mesure l'écart du potentiel chimique entre la solution idéale et la solution réelle.

* Pour une solution idéale: $\gamma_i = 1$

VI-3-b-j- Définition de l'activité à partir des pressions de vapeur:

Système d'étude: équilibre: liq \leftrightarrow vap $\longrightarrow \mu_i(\text{vap}) = \mu_i(\text{liq})$

D'où: $\mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \text{Log} P_i = \mu_i^{\circ}(\text{liq}) + RT \text{Log} a_i$

Si le constituant i était seul: $\longrightarrow \mu_i^{\circ}(\text{g}) + RT \text{Log} P_i^{\circ} = \mu_i^{\circ}(\text{liq}) + RT \text{Log} 1$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{\circ}}$$

Cette équation permet de calculer par des mesure de pression, l'activité et le coefficient d'activité. puisque (voir cour enseigné)

VI-3-a-k- Etat de référence lorsque $x_{i,liq} \rightarrow 1$

Si $x_i \rightarrow 1$, le constituant joue le rôle de solvant et suit la loi de RAOULT $\rightarrow a_i \rightarrow x_i$ et $\gamma_i \rightarrow 1$

En conclusion: $\mu_{i,liq} = \mu_i^{\circ}(liq) + RT \text{Log } a_i$

Pour i solvant pur pris comme état standard de référence: $x_{i,liq} \rightarrow 1$

VI-2-b- Etude pour le soluté i en solution diluée (quand $x_i \rightarrow 0$):

Système d'étude: Equilibre: liq \leftrightarrow vap:

Conditions d'équilibre :

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$$

$$\mu_i^{0,liq} + RT \text{Log } a_i = \mu_i^{0,vap} + RT \text{Log } \frac{P_i}{P^0}, (P^0 = 1 \text{ atm})$$

Pour le soluté, on applique la loi de HENRY: $P_i = x_i^{liq} k_i$:

$$\Rightarrow \mu_i^{vap} = \mu_i^{0,vap} + RT \text{Log } k_i x_i^{liq} = \mu_i^{0,vap} + RT \text{Log } k_i + RT \text{Log } x_i^{liq}$$

On pose: $\mu_i^ = \mu_i^{0,vap} + RT \text{Log } k_i$ d'où: $\mu_i^{vap} = \mu_i^* + RT \text{Log } x_i^{liq}$

Pour le soluté i, on a donc:

*l'activité $a_i = \gamma_i x_i^{liq}$ avec $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 0$

pour un état infiniment dilué : $a_i = x_i^{liq}$

$$\Rightarrow a_i = \frac{P_i}{k_i}$$

Avec état de référence: solution infiniment diluée

Cette relation permet de calculer a_i et γ_i à partir k_i

VI-2-b- Conclusion:

Dans un mélange réel, le solvant vérifie la loi de RAOULT, alors que le soluté vérifie la de HENRY

VI-4- Application de la relation de GIBBS-DUHEM aux activités et aux coefficients d'activité:

On sait que:

$$\text{Or } d\mu_i = RT \text{Log} a_i \\ \Rightarrow \sum x_i d \text{Log} a_i = 0 \text{ (relation de G.D relative aux activités)}$$

Comme $a_i = \gamma_i x_i$, on montre facilement la relation entre γ_1 et γ_2 :

$$\sum x_i d \text{Log} \gamma_i = 0$$

C'est la relation de G.D. relative aux coefficients d'activité à T et P données.

Exemple: cas d'un mélange binaire (1) + (2): on montre aisément que:

$$x_1 d \text{Log} \gamma_1 + x_2 d \text{Log} \gamma_2 = 0$$

Si (2): soluté: $x_2 \rightarrow 0$ donc: $\gamma_1 \rightarrow 1$: Liquide (1) pur

En intégrant la relation de G-D entre $x_2(\text{réf})$ et x_2 on obtient:

$$\text{Log} \frac{\gamma_2}{\gamma_2(\text{réf})} = - \int_{x_2(\text{réf})}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log} \gamma_1$$

i- Si on prend $x_2(\text{réf}) = 1$
(Etat de référence: solvant pur, on a:

$$\text{Log} \gamma_2 = - \int_{x_2(\text{réf})=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log} \gamma_1$$

j- Si on prend $x_2(\text{réf}) = 0$ (Etat de référence: soluté (solution diluée), on a:

$$\text{Log} \gamma_2' = - \int_{x_2(\text{réf})=0}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d \text{Log} \gamma_1$$

V-5- Influence de la pression sur l'activité et les coefficient d'activité :

On sait que:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \text{Log} a_i \Rightarrow \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_i^0}{\partial P} + RT \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P} \\ \text{ou } \bar{V}_i = V_i^0 + RT \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P} = \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} = \frac{\Delta V}{RT} \quad \text{avec} \quad \Delta V = \bar{V}_i - V_i^0$$

Or : $a_i = \gamma_i x_i$ et comme x_i est indépendante de P:



$$\frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial P} = \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial P} = \frac{\bar{V}_i - V_i^0}{RT} = \frac{\Delta V}{RT}$$

V-6- Influence de la température sur l'activité et les coefficient d'activité :

On sait que:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \text{Log} a_i \Rightarrow \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial T} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) \right]$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial T} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad \text{avec} \quad \Delta H_i = \bar{H}_i - H_i^0$$

Or: $a_i = \gamma_i x_i$ et puisque x_i est indépendante de T, d'où:

$$\frac{\partial \text{Log} \gamma_i}{\partial T} = \frac{\partial \text{Log} a_i}{\partial T} = -\frac{\Delta H_i}{RT^2}$$

V-7- utilisations d'autres échelles de concentrations:

A la place de la fraction molaire x_i , on peut utiliser la molalité (m_s), molarité (C_s),
i-Molalité: m_s : Soit n_s le nombre de moles de soluté et n_0 le nombre de moles de solvant., on a :

$$x_s = \frac{n_s}{n_0 + n_s} \quad (\text{systeme.binaire})$$

Pour une solution diluée:

$$\Rightarrow n_0 \gg n_s \Rightarrow x_s = \frac{n_s}{n_0}$$

j- Relation entre la molalité: m_s

et la fraction molaire: x_s :

Si on prend $m_0 = 1000$ g de solvant:

$$\Rightarrow x_s = \frac{m_s}{n_0} \text{ (pour une sol. diluée)}$$

Or: $n_0 = \frac{m_0}{M_0} = \frac{1000}{M_0}$



$$m_s = \frac{1000}{M_0} x_s$$

k-Molarité: C_s :

C'est le nombre de moles de soluté contenues dans **1 litre** de solvant ($C_s = f(T)$).

l- Passage de m_s à C_s :

On montre que:

$$m_s = \frac{1000}{1000d - M_s C_s} C_s$$

Avec: **d**: densité de la solution

Remarques:

* Aux faibles concentration (sol. diluées): $C_s \rightarrow 0$:
on néglige $M_s C_s$ devant **1000 d**:

$$\Rightarrow m_s = \frac{C_s}{d}$$

* Si le **solvant** est l'eau et $C_s \rightarrow 0 \Rightarrow m_s = C_s$ car $d_{H_2O} = 1$

* En introduisant m_s et C_s dans l'expression du potentiel chimique des solutions diluées, on définit les coefficient d'activité $\gamma_{i,m}$ et $\gamma_{i,c}$ avec :

$$\gamma_{i,m} = \frac{a_i}{m_i} \text{ et } \gamma_{i,c} = \frac{a_i}{C_i} \text{ (par analogie à : } \gamma_{i,x} = \frac{a_i}{x_i} \text{)}$$

D'où l'expression du pot. Chimique: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{ Log } \gamma_{i,m} m_i$ ou $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \text{ Log } \gamma_{i,c} C_i$

V-8-Grandeurs d'excès des solutions réelles:

Soit une grandeurs thermodynamique Y, la grandeurs de mélange réel est définie par la différence $\Delta Y_{\text{réel}}$ entre la valeur de Y en solution réelle et à l'état pur:

$$\Delta Y_{\text{réel}} = \bar{Y}(i: \text{solution réelle}) - Y^0(i \text{ pur})$$

Si la solution est idéale, la grandeur de mélange devient :

$$\Delta Y_{\text{ideal}} = \bar{Y}(i: \text{solution ideale}) - Y^0(i \text{ pur})$$

Définition: la différence entre ces deux grandeurs de mélange, s'appelle grandeur thermodynamique d'excès :

$$\Delta Y_{\text{excés}} = \Delta Y_{\text{reel}} - \Delta Y_{\text{ideal}}$$

Applications:

i-Enthalpie libre d'excès :

Système binaire $\implies \Delta G_{\text{excé}} = RT(x_1 \text{Log} \gamma_1 + x_2 \text{Log} \gamma_2)$

Cas général $\implies \Delta G_{\text{excé}} = RT \sum x_i \text{Log} \gamma_i$

j-Enthalpie d'excès :

A partir de la relation de G.H :
$$\Delta H_{excès} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{excès}}{T} \right)$$

On déduit :

Systeme binaire :
$$\Delta H_{excès} = -RT^2 \left[x_1 \frac{d \log \gamma_1}{dT} + x_2 \frac{d \log \gamma_2}{dT} \right]$$

Cas général :
$$\Delta H_{excès} = -RT^2 \sum x_i \frac{d \log \gamma_i}{dT}$$

k- Entropie d'excès:

A partir de: $\Delta G_{excès} = \Delta H_{excès} - T \Delta S_{excès}$, déduire l'expression de $\Delta S_{excès}$

Remarque :

Les **résultats** trouvés par l'expression du potentiel chimique des **solutions liquides idéales et réelles** sont aussi valables pour les **solutions solides idéales et réelles**.

On peut déduire aussi, les autres grandeurs d'excès:

- $\bar{V}_i^E = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial P} \right)_{T,z}$, volume molaire partiel d'excès,
- $\bar{U}_i^E = \bar{H}_i^E - P \cdot \bar{V}_i^E$, énergie interne molaire partielle d'excès,
- $\bar{F}_i^E = \bar{G}_i^E - P \cdot \bar{V}_i^E$, énergie libre molaire partielle d'excès.