

Série N°4

Exercice 1 :

L'étude expérimentale de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire acétonitrile (1) + toluène (2) à 318 K, a donné les résultats suivants :

X ₁	0	0.027	0.098	0.213	0.301	0.480	0.596	0.735	0.866	0.934	0.974	1
P/kPa	9.88	12.11	16.20	20.23	22.38	25.28	26.42	27.45	28.11	28.14	27.96	27.75
Y ₁	0	0.195	0.445	0.602	0.661	0.731	0.767	0.816	0.883	0.933	0.971	1

1/ A partir de ces résultats expérimentaux, calculer en Joule les valeurs de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E à chaque fraction molaire.

2/ on suppose que la solution est une solution régulière et corrélée par le polynôme suivant :

$$g^E = 1,2 RTx_1x_2$$

- Calculer g^E en Joule pour chaque x_1 varie de 0 à 1 avec un pas de 0,2.

3/ Tracer sur le même graphe en fonction de x_1 , les g^E calculés en 1/ et en 2/, comparer entre les deux et conclure.

Exercice 2 :

L'enthalpie libre totale du mélange du système binaire cyclohexane(1) + polystyrène(2) est donnée par l'équation de Flory-Huggins appliquée aux solutions athermiques réelles suivante :

$$G^m/RT = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi(n_1 + Pn_2)\phi_1\phi_2$$

1- Etablir l'expression de l'enthalpie libre totale d'excès de cette solution

2- En déduire l'expression de $\ln \gamma_1$ en fonction de P, χ et ϕ_2

3- Déterminer le paramètre χ à l'aide des données ci-dessous :

X ₂	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.02	0.045
P ₁ /P' ₁	1.01397	1.04191	1.07369	1.13584	1.19036	1.25704	1.39392	1.52843

Avec : P est le nombre de segments de la molécule du polystyrène, $P = V_2^*/V_1^* = 195$

V_2^* : est le volume molaire du polystyrène et V_1^* : est le volume molaire du cyclohexane

X₂ : fraction molaire du polystyrène en solution

P₁ : pression partiel du cyclohexane en solution athermique réelle

P'₁ : pression partiel du cyclohexane en solution athermique idéale

Exercice 3 :

L'étude expérimentale à 45 °C du système binaire benzène (1) + acétonitrile (2) a donné les résultats suivants :

x ₂	0	0.1	0.25	0.5	0.75	0.9	1
P ₁ /mmHg	224	206	180	144	96	50	0
P ₂ /mmHg	0	48	90	136	170	191	208

1/ A partir de ces valeurs expérimentales calculer les enthalpies libres molaires d'excès

2/ Calculer l'enthalpie libre molaire d'excès, g^E , à chaque composition :

- à l'aide de la théorie de Hildebrand-Scatchard (modèle des solutions régulières)
- à l'aide du modèle de Flory-Huggins (modèle des solutions athermique)

Et comparer les résultats obtenus aux résultats expérimentaux et conclure.

Données à T= 318.15 K :

composé	acétonitrile	benzène
$V^* / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	53.0	90.4
$\Delta h^{\text{vap}} / \text{cal mol}^{-1}$	7120	7054