

Série N°4

Exercice 1 :

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

x_1	0	0.094	0.183	0.291	0.398	0.507	0.595	0.721	0.815	0.897	1
y_1	0	0.182	0.278	0.361	0.427	0.489	0.538	0.616	0.691	0.787	1
P/mmHg	223.6	251.7	264.7	273.5	277.5	278.0	275.9	268.5	257.8	242.5	208.4

1/ Tracer les courbes de rosé et d'ébullition et des pressions partielles P_1 et P_2 en fonction de x_1 .

2/ Tracer P_1 et P_2 en fonction de x_1 en supposant que le mélange est idéal

3/ Déduire des données expérimentales les valeurs de $\ln\gamma_1$ et $\ln\gamma_2$ et tracer leurs courbes en fonction de x_1 .

4/ Déduire les valeurs de $g^E/(x_1x_2RT)$ et tracer $g^E/(x_1x_2RT)=f(x_1)$ et comparer la courbe obtenue à la courbe correspondante à l'équation de Margules à 2 paramètres

$$g^E/(x_1x_2RT) = Ax_1 + Bx_2$$

En supposant que ces deux paramètres sont déterminés à partir des coefficients d'activité à dilution infinie.

Exercice 2 :

L'étude thermodynamique à température constante de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire dioxane (1) + oxane (2) a conduit aux résultats suivants à $T = 303.15$ K :

x_1	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
P/Pa	11838	11506	11139	10737	10298	9815	9378	8673	7977	7158	6168
$g^E/J/mol$	0	76.1	135.9	179.3	206.4	216.8	210.2	186.1	143.6	81.9	0

x_1 étant la fraction molaire du dioxane en phase liquide, P est la pression totale et g^E est l'enthalpie libre molaire d'excès.

- Calculer l'équilibre liquide-vapeur à 303.15 K de ce système en exprimant l'enthalpie libre molaire totale d'excès (g^E) à l'aide des modèles suivants :

1- $g^E/RT = AB x_1x_2/(Ax_1 + Bx_2)$ Van Laar

2- $g^E/RT = x_1x_2(Ax_1 + Bx_2)$ Margules

3- $g^E/RT = x_1x_2(A + B(x_1 - x_2))$ Redlich-Kister

4- $g^E/RT = x_1 \ln\phi_1/x_1 + x_2 \ln\phi_2/x_2 + [(x_1x_2q_1q_2)/(x_1q_1 + x_2q_2)]g_{12}/RT$

Théorie du réseau rigide en approximation zéro (dispersive)

Avec : R : Constante des gaz parfait

A,B, g_{12} : Constantes à déterminer

x_1 et x_2 : Fractions molaires de 1 et 2 en phase liquide

ϕ_1, ϕ_2 : Fractions volumiques de 1 et 2 s'expriment comme suit :

$$\phi_1 = x_1r_1/(x_1r_1 + x_2r_2) \quad \phi_2 = x_2r_2/(x_1r_1 + x_2r_2)$$

Paramètres géométriques des constituants purs 1 et 2 :

Surface relative : $q_1 = 2.1158$ $q_2 = 2.3562$

Volume relatif : $r_1 = 2.7700$ $r_2 = 3.1444$