

Corrigé de la série N°5

Exercice 1 :

1/ Calcul et représentation des courbes, de rosé, d'ébullition, de P_1 et P_2 en fonction de x_1 .

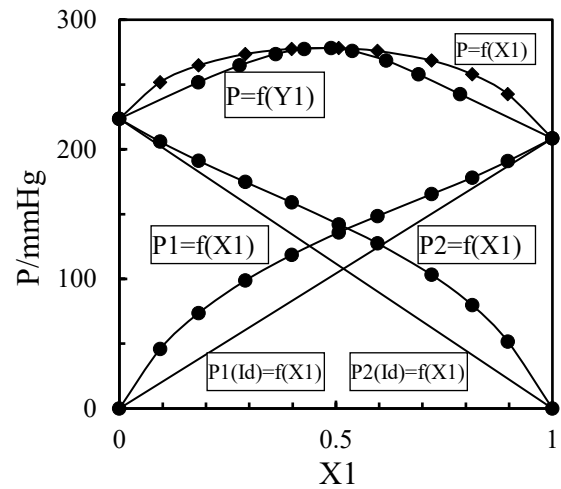
$$P_1(Exp) = Y_1 P \text{ et } P_2(Exp) = Y_2 P$$

X_1	Y_1	P/mmHg	P_1/mmHg	P_2/mmHg
0	0	223.6	0	223.6
0.094	0.182	251.7	45.8	205.9
0.183	0.278	264.7	73.6	191.1
0.291	0.361	273.5	98.7	174.8
0.398	0.427	277.5	118.5	159.0
0.507	0.489	278	135.9	142.1
0.596	0.538	275.9	148.4	127.5
0.721	0.616	268.5	165.4	103.1
0.815	0.691	257.8	178.1	79.7
0.897	0.787	242.5	190.8	51.7
1	1	208.4	208.4	0

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

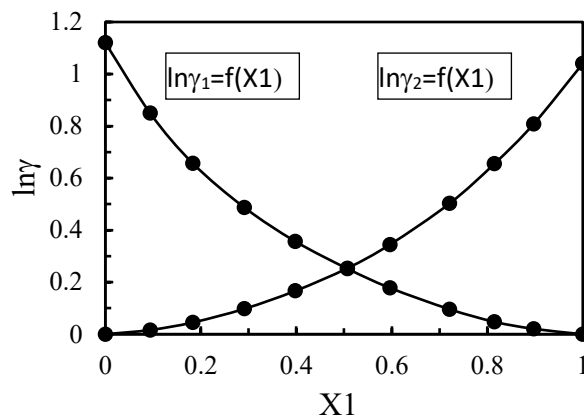
$$P_1(Id) = P_1^\circ X_1 \text{ et } P_2(Id) = P_2^\circ X_2$$

X_1	$P_1(Id)/\text{mmHg}$	$P_2(Id)/\text{mmHg}$
0	0	223.6
0.094	19.6	202.6
0.183	38.1	182.7
0.291	60.6	158.5
0.398	82.9	134.6
0.507	105.7	110.2
0.596	124.2	90.3
0.721	150.3	62.4
0.815	169.8	41.4
0.897	186.9	23.0
1	208.4	0



3/ Les valeurs de $\ln\gamma_1$ et $\ln\gamma_2$ et leurs courbes en fonction de x_1 .

X1	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$
0	1.120	0.000
0.094	0.849	0.016
0.183	0.657	0.045
0.291	0.487	0.097
0.398	0.357	0.167
0.507	0.252	0.254
0.596	0.178	0.344
0.721	0.096	0.502
0.815	0.048	0.655
0.897	0.021	0.808
1	0.000	1.040



4/ Calcul et représentation de $g^E/(x_1x_2RT)=f(x_1)$ à partir des valeurs expérimentales

$$g^E/(x_1x_2RT)=(1/x_1x_2)(x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2)$$

Expressions de $\ln\gamma_1$ et $\ln\gamma_2$ selon le modèle de Margules :

$$\ln\gamma_1 = [B + 2(A - B)x_1]x_2^2$$

$$\ln\gamma_2 = [A + 2(B - A)x_2]x_1^2$$

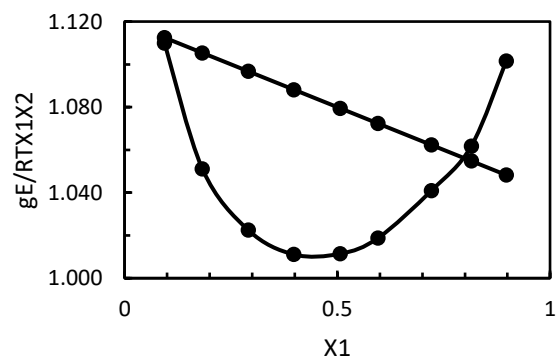
$$B = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty \quad A = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty$$

A partir du graphe $\ln\gamma_1=f(x_1)$ on détermine B par extrapolation à x_1 tend vers zéro ($B=1.12$)

A partir du graphe $\ln\gamma_2=f(x_1)$ on détermine A par extrapolation à x_1 tend vers un ($A=1.04$)

Calcul et représentation de $g^E/(x_1x_2RT) = Ax_1 + Bx_2$ (Modèle de Margules)

X1	$g^E(\text{Exp})/RTx_1x_2$	$g^E(\text{Mar})/RTx_1x_2$
0.094	1.110	1.112
0.183	1.051	1.105
0.291	1.022	1.097
0.398	1.011	1.088
0.507	1.011	1.079
0.596	1.019	1.072
0.721	1.041	1.062
0.815	1.062	1.055
0.897	1.102	1.048



On remarque que la courbe calculée à partir des valeurs expérimentales est totalement différente de celle calculée avec le modèle de Margules, ce qui veut dire que ce modèle n'est pas adéquat à ce mélange.

Exercice 2 :

1/ Calcul du diagramme d'ELVT du mélange dioxane (1) + oxane (2) avec les quatre modèle :

A/ Modèle de Van Laar

- Détermination des paramètres A et B

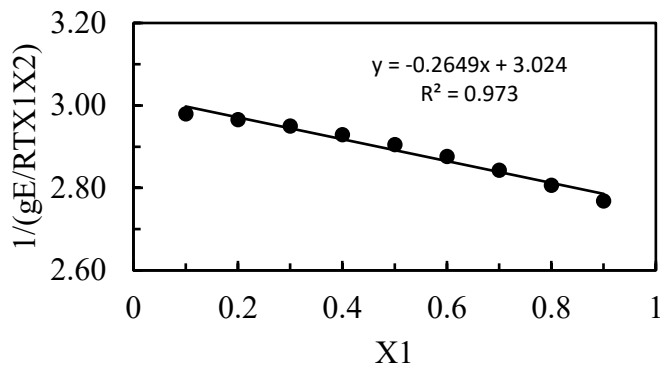
$$g^E/RT = ABx_1x_2/(Ax_1+Bx_2)$$

$$g^E/RTx_1x_2 = AB/(Ax_1+Bx_2) = 1/((1/B)x_1 + (1/A)x_2) = 1/((1/B - 1/A)x_1 + (1/A))$$

$$1/(g^E/RTx_1x_2) = (1/B - 1/A)x_1 + (1/A)$$

Calcul et représentation de $1/(g^E/RTx_1x_2) = f(x_1)$ qu'est une droite de pente $(1/B - 1/A)$ et de l'ordonnée à l'origine $(1/A)$

X1	1/(gE/RTX1X2)
0.1	2.98
0.2	2.97
0.3	2.95
0.4	2.93
0.5	2.90
0.6	2.88
0.7	2.84
0.8	2.81
0.9	2.77



A partir du graphe $(1/B - 1/A) = -0.2649$ et $(1/A) = 3.024$

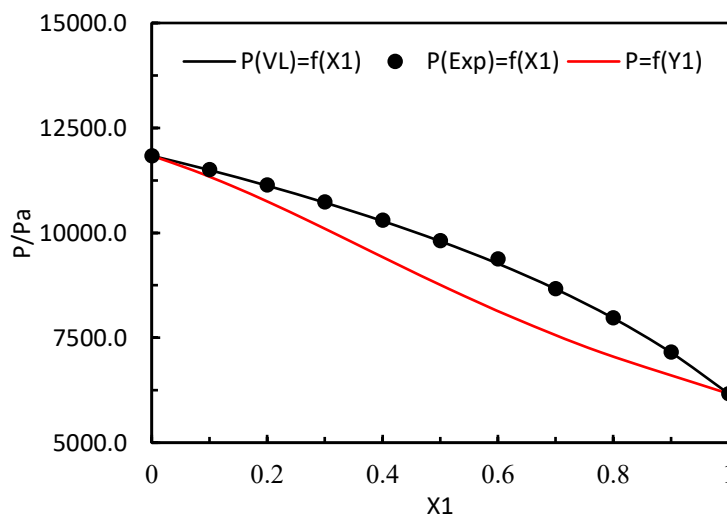
Implique $A = 0.33$ et $B = 0.36$

Selon le modèle de Van Laar : $\ln \gamma_1 = A \left(\frac{Bx_2}{Ax_1 + Bx_2} \right)^2$ et $\ln \gamma_2 = B \left(\frac{Ax_1}{Ax_1 + Bx_2} \right)^2$

- Calcul de $P = f(x_1, y_1)$, $P = P_1 + P_2$ avec $P_1 = P_1^\circ x_1 \gamma_1$ et $P_2 = P_2^\circ x_2 \gamma_2$, $y_1 = \frac{P_1}{P}$

X1	P(Exp)/Pa	γ_1	γ_2	P1/Pa	P2/Pa	P(VL)/Pa	Y1
0	11838	1.391	1.000	0.0	11838.0	11838.0	0
0.1	11506	1.312	1.003	809.5	10687.0	11496.5	0.07
0.2	11139	1.244	1.013	1534.7	9589.7	11124.4	0.14
0.3	10737	1.185	1.029	2193.5	8527.4	10720.9	0.20
0.4	10298	1.136	1.053	2801.7	7480.4	10282.1	0.27
0.5	9815	1.094	1.086	3373.9	6427.0	9800.9	0.34
0.6	9378	1.060	1.128	3923.8	5342.5	9266.2	0.42
0.7	8673	1.034	1.182	4464.7	4197.5	8662.2	0.52
0.8	7977	1.015	1.249	5009.7	2956.8	7966.6	0.63
0.9	7158	1.004	1.332	5572.7	1576.3	7149.0	0.78
1	6168	1.000	1.433	6168.0	0.0	6168.0	1

Le diagramme d'ELV selon le modèle de Van Laar



B/ Modèle de Margules

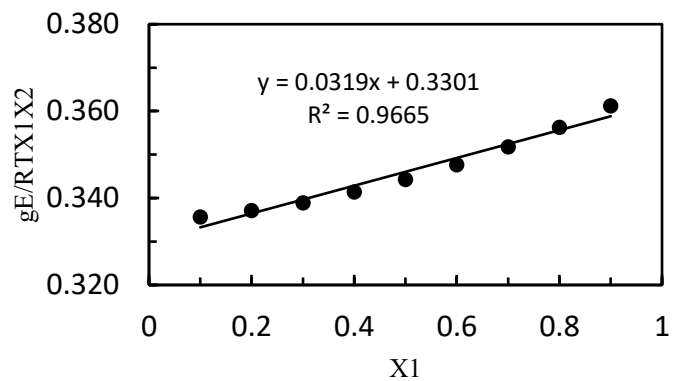
- Détermination des paramètres A et B

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

$$g^E/RTx_1x_2 = Ax_1+Bx_2 = (A-B)x_1+B$$

Calcul et représentation de $g^E/RTx_1x_2 = f(x_1)$ qu'est une droite de pente (A-B) et de l'ordonnée à l'origine B

X1	g^E/RTx_1x_2
0.1	0.336
0.2	0.337
0.3	0.339
0.4	0.341
0.5	0.344
0.6	0.348
0.7	0.352
0.8	0.356
0.9	0.361



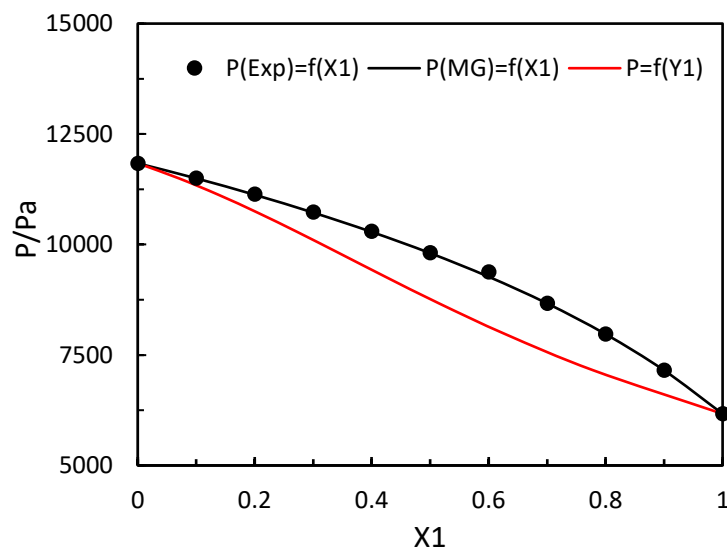
A partir du graphe $(A-B)=0.0319$ et $B=0.3301$ Implique $A=0.362$

Selon le modèle de Van Laar : $\ln\gamma_1 = [B + 2(A - B)x_1]x_2^2$ et $\ln\gamma_2 = [A + 2(B - A)x_2]x_1^2$

- Calcul de $P=f(x_1, y_1)$, $P = P_1 + P_2$ avec $P_1 = P_1^\circ x_1 \gamma_1$ et $P_2 = P_2^\circ x_2 \gamma_2$, $y_1 = \frac{P_1}{P}$

X1	P(Exp)/Pa	γ_1	γ_2	P1/Pa	P2/Pa	P(MG)/Pa	Y1
0	11838	1.391	1.000	0.0	11838.0	11838.0	0
0.1	11506	1.313	1.003	810.0	10686.7	11496.7	0.07
0.2	11139	1.245	1.013	1536.3	9588.9	11125.2	0.14
0.3	10737	1.187	1.029	2195.8	8526.7	10722.4	0.20
0.4	10298	1.137	1.053	2804.2	7480.4	10284.6	0.27
0.5	9815	1.095	1.086	3376.1	6428.2	9804.3	0.34
0.6	9378	1.061	1.129	3925.5	5345.0	9270.5	0.42
0.7	8673	1.034	1.183	4465.7	4201.1	8666.8	0.52
0.8	7977	1.015	1.250	5010.2	2960.6	7970.8	0.63
0.9	7158	1.004	1.334	5572.8	1579.0	7151.7	0.78
1	6168	1.000	1.436	6168.0	0.0	6168.0	1

Le diagramme d'ELV selon le modèle de Margules



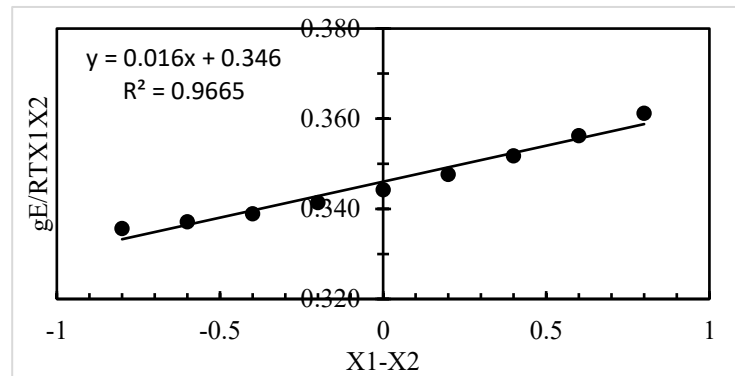
C/ Modèle de Redlich-Kister à deux paramètres

- Détermination des paramètres A et B

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

$$g^E/RTx_1x_2 = A+B(x_1-x_2)$$

X1-X2	gE/RTX1X2
-0.8	0.336
-0.6	0.337
-0.4	0.339
-0.2	0.341
0	0.344
0.2	0.348
0.4	0.352
0.6	0.356
0.8	0.361



A partir du graphe $A=0.346$ et $B=0.016$

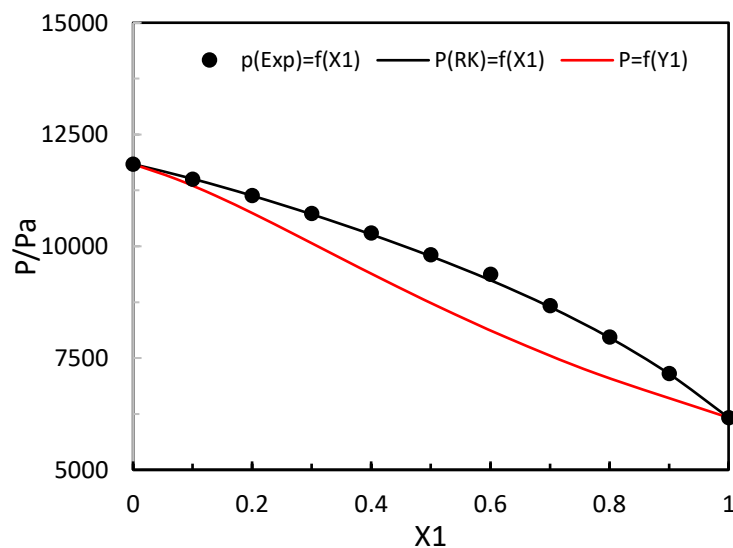
Dans le modèle de Redlich-Kister :

$$\ln \gamma_1 = [A + 3B - 4Bx_2]x_2^2 \text{ et } \ln \gamma_2 = [A - 3B + 4Bx_1]x_1^2$$

- Calcul de $P=f(x_1, y_1)$, $P = P_1 + P_2$ avec $P_1 = P_1^\circ x_1 \gamma_1$ et $P_2 = P_2^\circ x_2 \gamma_2$, $y_1 = \frac{P_1}{P}$

X1	P(Exp)/Pa	γ_1	γ_2	P1/Pa	P2/Pa	P(RK)/Pa	Y1
0	11838	1.436	1.000	0.0	11838.0	11838.0	0
0.1	11506	1.334	1.003	822.7	10686.7	11509.4	0.07
0.2	11139	1.250	1.013	1542.5	9588.9	11131.4	0.14
0.3	10737	1.183	1.029	2188.8	8526.6	10715.4	0.20
0.4	10298	1.129	1.053	2784.8	7480.2	10265.1	0.27
0.5	9815	1.086	1.086	3349.2	6428.0	9777.2	0.34
0.6	9378	1.053	1.129	3897.5	5344.8	9242.3	0.42
0.7	8673	1.029	1.183	4442.6	4201.0	8643.6	0.51
0.8	7977	1.013	1.250	4996.1	2960.5	7956.6	0.63
0.9	7158	1.003	1.334	5568.1	1579.0	7147.1	0.78
1	6168	1.000	1.436	6168.0	0.0	6168.0	1

Le diagramme d'ELV selon le modèle de Redlich-Kister



D/ Modèle de Réseau rigide

- Calcul du paramètre g_{12}/RT

$$g^E/RT = x_1 \ln \phi_1/x_1 + x_2 \ln \phi_2/x_2 + [(x_1 x_2 q_1 q_2)/(x_1 q_1 + x_2 q_2)] g_{12}/R$$

$$g^E/RT = g_{Comb}^E/RT + \frac{q_1 q_2 x_1 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} g_{12}/RT$$

$$g_{Comb}^E/RT = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2}$$

$$g_{12}/RT = \frac{q_1 x_1 + q_2 x_2}{q_1 q_2 x_1 x_2} (g^E/RT - g_{Comb}^E/RT)$$

X1	gE/J/MOL	ϕ_1	ϕ_2	gE/RT(SA)	g12/RT
0.1	76.1	0.089	0.911	-0.0007	0.161
0.2	135.9	0.180	0.820	-0.0013	0.160
0.3	179.3	0.274	0.726	-0.0017	0.159
0.4	206.4	0.370	0.630	-0.0019	0.158
0.5	216.8	0.468	0.532	-0.0020	0.158
0.6	210.2	0.569	0.431	-0.0019	0.158
0.7	186.1	0.673	0.327	-0.0017	0.158
0.8	143.6	0.779	0.221	-0.0013	0.158
0.9	81.9	0.888	0.112	-0.0007	0.159
g12/RT(moyen)					0.159

Dans le modèle de réseau rigide :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi_1}{x_1} + q_1 (1 - \xi_1)^2 g_{12}/RT$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + 1 - \frac{\phi_2}{x_2} + q_2 (1 - \xi_2)^2 g_{12}/RT$$

- Calcul de $p=f(x_1, y_1)$, $P = P_1 + P_2$ avec $P_1 = P_1^\circ x_1 \gamma_1$ et $P_2 = P_2^\circ x_2 \gamma_2$, $y_1 = \frac{P_1}{P}$

x1	P(Exp)/Pa	ξ_1	ξ_2	ϕ_1	ϕ_2	γ_1	γ_2	P1/Pa	P2/Pa	P(RR)/Pa	Y1
0	11838	0.000	1.000	0.000	1.000		1.000	0.0	11838.0	11838.0	0
0.1	11506	0.091	0.909	0.089	0.911	1.312	1.003	809.4	10686.3	11495.8	0.07
0.2	11139	0.183	0.817	0.180	0.820	1.245	1.012	1536.0	9587.6	11123.6	0.14
0.3	10737	0.278	0.722	0.274	0.726	1.187	1.029	2196.5	8524.1	10720.6	0.20
0.4	10298	0.374	0.626	0.370	0.630	1.137	1.053	2806.0	7476.9	10282.8	0.27
0.5	9815	0.473	0.527	0.468	0.532	1.096	1.085	3378.8	6424.4	9803.2	0.34
0.6	9378	0.574	0.426	0.569	0.431	1.062	1.128	3928.5	5342.0	9270.5	0.42
0.7	8673	0.677	0.323	0.673	0.327	1.035	1.183	4468.4	4200.1	8668.5	0.52
0.8	7977	0.782	0.218	0.779	0.221	1.016	1.251	5012.0	2962.2	7974.2	0.63
0.9	7158	0.890	0.110	0.888	0.112	1.004	1.336	5573.4	1582.1	7155.5	0.78
1	6168	1.000	0.000	1.000	0.000	1.000		6168.0	0.0	6168.0	1

Le diagramme d'ELV selon le modèle du réseau rigide

