

Matière : Thermodynamique des solutions

Interrogation N°1

Question

Quelle est la différence entre la solution parfaite et la solution régulière ?

Exercice 1

A 25 °C le volume total d'une solution de NaCl (2) dans 1000 ml de H₂O (1) s'exprime en fonction de nombre de mole de NaCl (n₂) comme suit :

$$V(\text{cm}^3) = 1000 + 16.4 n_2 + 2.14 n_2^{3/2} + 0.0027 n_2^{5/2}$$

Déterminer pour n₂ =1 mole les grandeurs suivantes :

- Le volume total de la solution (V)
- Le volume molaire de la solution (v)
- Les volumes molaires partiels des deux composés, V₂ et V₁
- Le volume total de mélange (V^m)
- Le volume molaire de mélange (v^m)
- Les volumes molaires partiels de mélange des deux composés, V₁^m et V₂^m
- Déduire le volume total d'excès (V^E), le volume molaire d'excès (v^E) et les volumes molaires partiels d'excès V₁^E et V₂^E.

Données : à T=25 °C, V*(NaCl) = 27 cm³/mol ; V*(H₂O) = 18 cm³/mol

Corrigé

Question

La différence entre la solution parfaite et la solution régulière :

- 1/ Les interactions intermoléculaires sont négligeables dans la solution parfaite par contre dans la solution régulière non.
- 2/ Dans la solution parfaite la géométrie des molécules est quelconque par contre dans la solution régulière sont de géométrie sphérique.

Exercice

$$V(\text{cm}^3) = 1000 + 16.4 n_2 + 2.14 n_2^{3/2} + 0.0027 n_2^{5/2}$$

Détermination des grandeurs suivantes :

1/ Le volume total : $V(\text{cm}^3) = 1000 + 16.4 + 2.14 + 0.0027 = 1018.5427 \text{ cm}^3$

2/ Le volume molaire : $v = \frac{V}{n} = \frac{V}{n_1+n_2}$ avec $n_2=1 \text{ mol}$

$$\text{et } n_1 = \frac{V_e}{V_e^*} = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol}$$

$$v = \frac{1018.5427}{55.56+1} = 18.0082 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

3/ Les volumes molaires partiels des deux composés, V_2 et V_1

- Détermination de V_2 :

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 16.4 + 3.21 n_2^{1/2} + 0.00675 n_2^{3/2} = 16.4 + 3.21 + .00675 = 19.62675 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- Détermination de V_1 :

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{1}{n_1} (V - n_2 V_2) = \frac{1}{55.56} (1018.5427 - 1 * 19.62675) = 17.979 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

4/ Le volume total de mélange :

$$V^m = V - V^* = 1000 + 16.4 n_2 + 2.14 n_2^{3/2} + 0.0027 n_2^{5/2} - (n_1 V_1^* + n_2 V_2^*)$$

$$V^m = 1018.5427 - (55.56 * 18 + 1 * 27) = -8.5373 \text{ cm}^3$$

5/ Le volume molaire de mélange

$$v^m = \frac{V^m}{n} = \frac{V^m}{n_1+n_2} = \frac{-8.5373}{55.56+1} = -0.1509 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

6/ Les volumes molaires partiels de mélange des deux composés, V_1^m et V_2^m

- Détermination de V_2^m :

$$V_2^m = \left(\frac{\partial V^m}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = V_2 - V_2^* = 19.62675 - 27 = -7.37325 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_1^m = \left(\frac{\partial V^m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \frac{1}{n_1} (V^m - n_2 V_2^m) = V_1 - V_1^* = 17.979 - 18 =$$

$$-0.021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

7/ Déduction de V^E , v^E , V_1^E et V_2^E :

$$V^E = V^{mR} - V^{mId} = V^{mR} = V^m = -8.5373 \text{ cm}^3$$

$$v^E = v^{mR} - v^{mId} = v^{mR} = v^m = -0.1509 \text{ cm}^3$$

$$V_1^E = V_1^{mR} - V_1^{mId} = V_1^{mR} = V_1^m = -0.021 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_2^E = V_2^{mR} - V_2^{mId} = V_2^{mR} = V_2^m = -7.37325 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$