

Matière : Thermodynamique des solutions

Interrogation N°1

Question

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

Exercice 1

Le volume d'une solution obtenue par addition de n_1 moles de méthanol à 1000 ml d'eau à 25 °C s'exprime comme suit :

$$V(ml) = 1000 + 35 n_1 + 0.5 n_1^2$$

Déterminer pour $n_1 = 1$ mole les grandeurs suivantes :

- Le volume total du mélange (V)
- Le volume molaire du mélange (v)
- Les volumes molaires partiels des deux composés, V_1 et V_2
- Le volume total de mélange (V^m)
- Le volume molaire de mélange (v^m)
- Les volumes molaires partiels de mélange des deux composés, V_1^m et V_2^m
- Déduire le volume total d'excès (V^E), le volume molaire d'excès (v^E) et les volumes molaires partiels d'excès V_1^E et V_2^E .

Données : à $T=25$ °C, $V^*(\text{méthanol}) = 40.5$ ml/mol ; $V^*(\text{H}_2\text{O}) = 18$ ml/mol

Corrigé

Question

La différence entre la solution parfaite et la solution athermique :

Dans la solution athermique la forme et la taille des molécules sont différentes et dans la solution parfaite sont les mêmes.

Exercice

$$V(ml) = 1000 + 35 n_1 + 0.5 n_1^2$$

Détermination des grandeurs suivantes :

1/ Le volume total : $V(cm^3) = 1000 + 35 + 0.5 = 1035.5 cm^3$

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

$$\text{et } n_2 = \frac{V_e}{V_e^*} = \frac{1000}{18} = 55.56 mol$$

$$v = \frac{1035.5}{55.56+1} = 18.31 cm^3 mol^{-1}$$

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

- Détermination de V_1 :

$$V_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = 35 + n_1 = 35 + 1 = 36 cm^3 mol^{-1}$$

- Détermination de V_2 :

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{1}{n_2} (V - n_1 V_1) = \frac{1}{55.56} (1035.5 - 1 * 36) = 17.99 cm^3 mol^{-1}$$

4/ Le volume total de mélange :

$$V^m = V - V^* = 1000 + 35 n_1 + 0.5 n_1^2 - (n_1 V_1^* + n_2 V_2^*)$$

$$V^m = 1035.5 - (1 * 40.5 + 55.56 * 18) = -5 cm^3$$

5/ Le volume molaire de mélange

$$v^m = \frac{V^m}{n} = \frac{V^m}{n_1+n_2} = \frac{-5}{55.56+1} = -0.09 cm^3 mol^{-1}$$

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

- Détermination de V_2^m :

$$V_1^m = \left(\frac{\partial V^m}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = V_1 - V_1^* = 36 - 40.5 = -4.5 cm^3 mol^{-1}$$

$$V_2^m = \left(\frac{\partial V^m}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \frac{1}{n_2} (V^m - n_1 V_1^m) = V_2 - V_2^* = 17.99 - 18 = -0.01 cm^3 mol^{-1}$$

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

$$V^E = V^{mR} - V^{mId} = V^{mR} = V^m = -5 cm^3$$

$$v^E = v^{mR} - v^{mId} = v^{mR} = v^m = -0.09 cm^3$$

$$V_1^E = V_1^{mR} - V_1^{mId} = V_1^{mR} = V_1^m = -4.5 cm^3 mol^{-1}$$

$$V_2^E = V_2^{mR} - V_2^{mId} = V_2^{mR} = V_2^m = -0.01 cm^3 mol^{-1}$$