Université A.MIRA **2024/2025**
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
L3 Chimie Fondamentale

Matière : Thermodynamique des solutions

Interrogation N°2

Question

Citer les deux hypothèses principales de la solution régulière ?

Exercice 1

L'étude expérimentale à 318 K °C du système binaire acétonitrile (1) + benzène (2) a donné les résultats suivants :

X_1	$\ln\gamma_1$
0.10	0.84
0.25	0.55
0.50	0.27
0.75	0.09
0.90	0.02

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès selon le modèle des solutions régulières est : $g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v\varphi_1\varphi_2$

- Déterminer l'expression de $\ln\gamma_1$, calculer $\ln\gamma_1$ pour chaque valeur de x_1 du tableau et comparer les valeurs trouvées aux valeurs expérimentales et conclure.

Données à T= 318 K :

composé	acétonitrile	benzène
$V^* / cm^3\ mol^{-1}$	53.0	90.4
$\delta[J/cm^3]^{1/2}$	22,6	17.2

Corrigé

Question

Hypothèses de la solution régulière :

1/ Les molécules des composés de cette solution doivent être de mêmes formes, de mêmes tailles et de géométrie sphérique.

2/ Les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables.

Exercice

$$g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v\varphi_1\varphi_2$$

1/ Détermination de l'expression de $\ln\gamma_1$:

$$ln\gamma_1 = g_1^E/RT = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = g^E/RT + (1-x_1)\frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$\frac{\mathrm{G^E}}{\mathrm{RT}} = (n_1+n_2)\,g^E/RT = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\mathrm{V}\varphi_1\varphi_2$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1V_1^*}{n_1V_1^*+n_2V_2^*}\ ,\ \varphi_2 = \frac{n_2V_2^*}{n_1V_1^*+n_2V_2^*}\ et\ V = n_1V_1^* + n_2V_2^*$$

$$\mathrm{G^E/RT} = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\mathrm{V}\varphi_1\varphi_2 = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\frac{n_1n_2V_1^*V_2^*}{n_1V_1^*+n_2V_2^*}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\left(\frac{n_2V_1^*V_2^*}{V} - \frac{n_1n_2V_1^*V_1^*V_2^*}{V^2}\right)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\mathrm{V_1^*}\left(\frac{n_2V_2^*}{V} - \frac{n_1n_2V_1^*V_2^*}{V^2}\right)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\mathrm{V_1^*}(\varphi_2 - \varphi_1\varphi_2)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\mathrm{V_1^*}\varphi_2(1-\varphi_1)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \frac{1}{\mathrm{RT}}(\delta_1-\delta_2)^2\mathrm{V_1^*}\varphi_2^2$$

$$ln\gamma_1 = g_1^E/RT = \frac{1}{RT}(\delta_1-\delta_2)^2V_1^*\varphi_2^2$$

2/ Calcul de $\ln\gamma_1$ en fonction de x_1 et comparaison avec les valeurs expérimentales :

X_1	$\ln\gamma_1^{Exp}$	$\boldsymbol{\varphi_2 = \frac{x_2v_2^*}{x_1v_1^*+x_2v_2^*}}$	$\ln\gamma_1^{SR}$	$\boldsymbol{\Delta ln\gamma_1 = \lvert ln\gamma_1^{SR} - ln\gamma_1^{Exp}\rvert}$
0.10	0.84	0.94	0.52	0.32
0.25	0.55	0.84	0.41	0.14
0.50	0.27	0.63	0.23	0.04
0.75	0.09	0.36	0.08	0.01
0.90	0.02	0.16	0.01	0.01
			$\boldsymbol{\Delta ln\gamma_1(moyen) = \sum\frac{\Delta ln\gamma_1}{5}}$	0.10

Conclusion : l'écart absolu moyen est de 0.1 et pour les coefficients d'activité cet écart est important, ce que veut dire que le modèle des solutions régulières n'est pas adéquat pour ce mélange.