

Matière : Thermodynamique des solutions

Interrogation N°2

Question

Citer les deux hypothèses principales de la solution athermique ?

Exercice 1

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

x_1	$\ln \gamma_2$
0.10	0.02
0.25	0.07
0.50	0.25
0.75	0.54
0.90	0.80

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 $\ln \gamma_2$, calculer $\ln \gamma_2$ 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
$V^* / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	53.0	90.4
$\delta [J/\text{cm}^3]^{1/2}$	22,6	17.2

Corrigé

Question

Hypothèses de la solution athermique :

- 1/ Les molécules des composés de cette solution sont de formes et de tailles différentes.
- 2/ Les interactions intermoléculaires sont négligeables.

Exercice

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

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

$$\ln \gamma_2 = g_2^E / RT = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = g^E / RT - x_1 \frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

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

$$\varphi_1 = \frac{n_1 V_1^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*}, \quad \varphi_2 = \frac{n_2 V_2^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*} \quad \text{et } V = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

$$G^E/RT = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2 = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{n_1 n_2 V_1^* V_2^*}{n_1 V_1^* + n_2 V_2^*}$$

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

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

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* (\varphi_1 - \varphi_1 \varphi_2)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* \varphi_1 (1 - \varphi_2)$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* \varphi_1^2$$

$$\ln \gamma_2 = g_2^E / RT = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* \varphi_1^2$$

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

X_1	$\ln \gamma_2^{Exp}$	$\varphi_1 = \frac{x_1 v_1^*}{x_1 v_1^* + x_2 v_2^*}$	$\ln \gamma_2^{SR}$	$\Delta \ln \gamma_1 = \ln \gamma_2^{SR} - \ln \gamma_2^{Exp} $
0.10	0.02	0.06	0.00	0.02
0.25	0.07	0.16	0.03	0.04
0.50	0.25	0.37	0.14	0.11
0.75	0.54	0.64	0.41	0.13
0.90	0.80	0.84	0.70	0.10
$\Delta \ln \gamma_1 (\text{moyen}) = \sum \frac{\Delta \ln \gamma_1}{5}$				0.08

Conclusion : l'écart absolu moyen est de 0.08 et pour les coefficients d'activité cet écart est important, ce que veut dire que les modèle des solutions régulières n'est pas adéquat pour ce mélange.