Corrigé Série N°4

Exercice 1 :

1/ Calcul de g^E expérimentale en Joule :

On a : $g^E = x_1 g_1^E + x_2 g_2^E$

$g_1^E = RT\ln\gamma_1$ et $g_2^E = RT\ln\gamma_2$

$g^E = RT(x_1 \ln\gamma_1 + x_2 \ln\gamma_2)$

La phase liquide :

On a : $P_1^L = P_1^* \gamma_1 x_1$ et $P_2^L = P_2^* \gamma_2 x_2$

La phase vapeur :

$P_1^V = y_1 P$ et $P_2^V = y_2 P$

A l'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide on a :

$$P_1^L = P_1^V \Rightarrow P_1^* \gamma_1 x_1 = y_1 P \Rightarrow \gamma_1 = y_1 p / P_1^* x_1$$

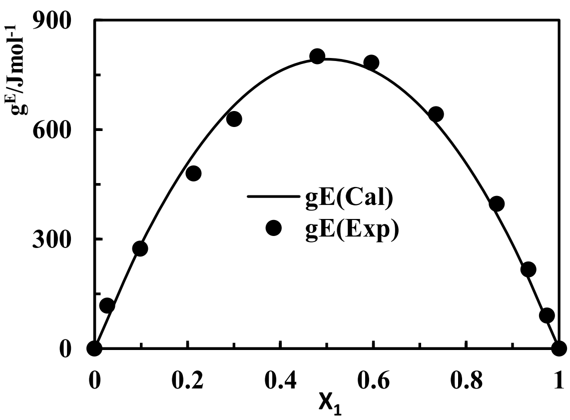
$$P_2^L = P_2^V \Rightarrow P_2^* \gamma_2 x_2 = y_2 P \Rightarrow \gamma_2 = y_2 P / P_2^* x_2$$

x_1	P/kPa	y_1	γ_1	γ_2	g^E/J/mol
0	9.88	0	γ_1^∞	1.00	0
0.027	12.11	0.195	3.15	1.01	117.9
0.098	16.20	0.445	2.65	1.01	273.7
0.213	20.23	0.602	2.06	1.04	479.7
0.301	22.38	0.661	1.77	1.10	628.6
0.48	25.28	0.731	1.39	1.32	801.0
0.596	26.42	0.767	1.23	1.54	782.8
0.735	27.45	0.816	1.10	1.93	642.4
0.866	28.11	0.883	1.03	2.48	396.4
0.934	28.14	0.933	1.01	2.89	217.1
0.974	27.96	0.971	1.00	3.16	90.5
1	27.75	1	1.00	γ_2^∞	0

2/ Solution régulière avec : $g^E = 1{,}2\, RTx_1x_2$

X_1	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
$g_{SR}^E/Jmol^{-1}$	0	507.4	761.1	761.1	507.4	0

3/ Graphe de g^E en fonction de x_1 :



Interprétation : On remarque que les g^E expérimentales sont proches des g^E de la solution régulière, ce qui veut dire que la solution est une solution régulière.

Exercice 2 :

1/ Détermination de l'expression de G^E :

On a : $G^m/RT = n_1 ln\varphi_1 + n_2 ln\varphi_2 + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$

$G^E/RT = G^M/RT - G^{Id}/RT = n_1 ln\varphi_1 + n_2 ln\varphi_2 + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2 - n_1 lnx_1 + n_2 lnx_2$

$G^E/RT = n_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2} + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$

$G^E_{SAR}/RT = G^E_{SAI}/RT + G^E_{Int}/RT$

Avec : $G^E_{SAI}/RT = n_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2}$ et $G^E_{Int}/RT = \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$

2/ Déduction de l'expression de $ln\gamma_1$ = f(P, φ_2, χ):

$$ln\gamma_1 = g_1^E/RT = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \frac{g^E}{RT} + (1 - x_1)\frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$ln\gamma_1 = g_1^E/RT = \left[\frac{\partial(G^E_{SAR}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \left[\frac{\partial(G^E_{SAI}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} + \left[\frac{\partial(G^E_{\text{Int}}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2}$$

$$G^E_{SAI}/RT = n_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2}$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1V_1^*}{n_1V_1^* + n_2V_2^*} = \frac{n_1}{n_1 + Pn_2} \ , \ \varphi_2 = \frac{n_2V_2^*}{n_1V_1^* + n_2V_2^*} = \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2}$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \ , \ x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$G^E_{FH}/RT = n_1 ln\frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} + n_2 ln\frac{P(n_1 + n_2)}{n_1 + Pn_2}$$

$$G^E_{FH}/RT = (n_1 + n_2)\ln(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2)\ln(n_1 + Pn_2) + n_2 lnP$$

$$ln\gamma_1^{SAI} = \left[\frac{\partial(G^E_{SAI}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = ln\frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} + 1 - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} = ln\frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

$$\boxed{ln\gamma_1^{SAI} = ln\frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}}$$

$$G^E_{Int}/RT = \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2 = \chi\frac{Pn_1n_2}{n_1 + Pn_2}$$

$$ln\gamma_1^{Int} = \left[\frac{\partial(G^E_{\text{Int}}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \chi\varphi_2^2 \Rightarrow ln\gamma_1^{Int} = \chi\varphi_2^2$$

$$\boxed{ln\gamma_1^{SAR} = ln\gamma_1^{SAI} + ln\gamma_1^{Int} = ln\frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + \chi\varphi_2^2}$$

On a :

$$\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + Px_2} \Rightarrow \frac{\varphi_1}{x_1} = \frac{1}{x_1 + Px_2} = \frac{x_1 + x_2}{x_1 + Px_2} = \frac{x_1}{x_1 + Px_2} + \frac{1}{P}\frac{Px_2}{x_1 + Px_2} = \varphi_1 + \frac{1}{P}\varphi_2$$

$$\frac{\varphi_1}{x_1} = (1 - \varphi_2) + \frac{1}{P}\varphi_2 = 1 + \left(\frac{1}{P} - 1\right)\varphi_2$$

$$\boxed{ln\gamma_1^{SAR} = ln\left[1 + \left(\frac{1}{P} - 1\right)\varphi_2\right] - \left(\frac{1}{P} - 1\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2}$$

3/ Détermination du paramètre χ :

$$ln\gamma_1^{SAR} = ln\gamma_1^{SAI} + ln\gamma_1^{Int} \Rightarrow n\gamma_1^{SAR} - ln\gamma_1^{SAI} = ln\gamma_1^{Int} \Rightarrow ln\frac{\gamma_1^{SAR}}{\gamma_1^{SAI}} = ln\gamma_1^{Int} = \chi\varphi_2^2$$

Et $\quad P_1 = P_1^0x_1\gamma_1^{SAR}$ et $P_1^{'} = P_1^0x_1\gamma_1^{SAI} \Rightarrow \frac{\gamma_1^{SAR}}{\gamma_1^{SAI}} = \frac{P_1}{P_1^{'}}$

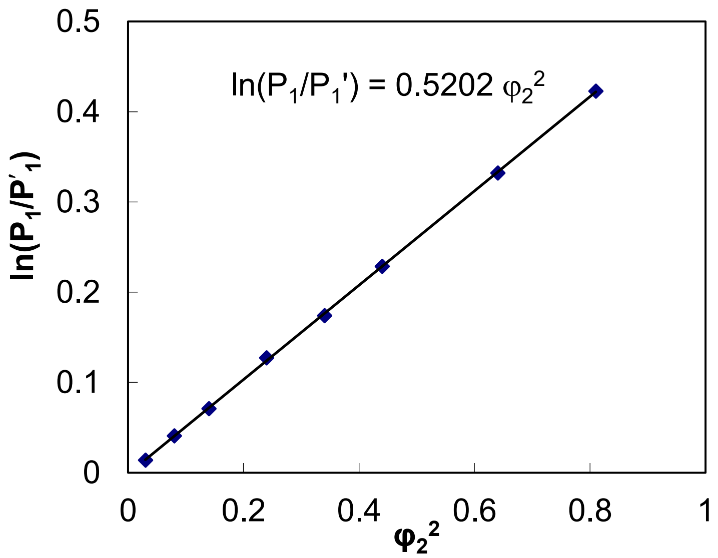
Donc : $\quad ln\frac{\gamma_1^{SAR}}{\gamma_1^{SAI}} = ln\frac{P_1}{P_1^{'}} = \chi\varphi_2^2$

Calculons et traçons $ln\frac{P_1}{P_1^{'}} = f(\varphi_2^2)$ qui doit être une droite qui passe par l'origine dont la pente égale χ.

$$\varphi_2 = \frac{Pn_2}{n_1+Pn_2} = \frac{Px_2}{x_1+Px_2} = \frac{1}{1+(1/P)\frac{1-x_2}{x2}}$$

X_2	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.02	0.045
$\ln(P_1/P'_1)$	0.014	0.041	0.071	0.0127	0.0174	0.229	0.332	0.423
φ^2_2	0.03	0.08	0.14	0.24	0.34	0.44	0.64	0.81

Le graphe $ln\frac{P_1}{P_1'} = f(\varphi_2^2)$



D'après le graphe le paramètre **χ=0.5202**

<u>Exercice 3 :</u>

1/ Calcul de g^E expérimentale en Joules :

On a : $g^E=x_1g_1^E + x_2g_2^E$

$g_1^E=RTln\gamma_1$ *et* $g_2^E=RTln\gamma_2$

$g^E= RT(x_1ln\gamma_1 + x_2ln\gamma_2)$

La phase liquide :

On a : $P_1=P_1^*\gamma_1x_1 \rightarrow \gamma_1=P_1/ P_1^*x_1$

$P_2=P_2^*\gamma_2x_2 \rightarrow \gamma_2=P_2/ P_2^*x_2$

x_2	P_1/mmHg	P_2/mmHg	γ_1	γ_2	g^E/J/mol
0	224	0	1.00	γ_2^∞	0
0.1	206	48	1.02	2.31	263.9
0.25	180	90	1.07	1.73	483.7
0.5	144	136	1.29	1.31	665.2
0.75	96	170	1.71	1.09	510.1
0.9	50	191	2.23	1.02	251.9
1	0	208	γ_1^∞	1.00	0

A/ Calcul des g^E à l'aide du modèle de Hildbrand-Scachard

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

Avec $\varphi_1 = \frac{x_1V_1^*}{x_1V_1^*+x_2V_2^*}$, $\varphi_2 = \frac{x_2V_2^*}{x_1V_1^*+x_2V_2^*} = 1 - \varphi_1$ et $V = x_1V_1^* + x_2V_2^*$

Et $\delta_1 = \left[\frac{\Delta H_1^V - RT}{V_1}\right]^{1/2} = \left[\frac{7054*4,18-8,31*318,15}{90,4}\right]^{1/2} = 17,2\ [J/cm^3]^{1/2}$

Et $\delta_2 = \left[\frac{\Delta H_2^V - RT}{V_2}\right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{7120*4,18-8,31*318,15}{53}\right]^{\frac{1}{2}} = 22,6[J/cm^3]^{1/2}$

Les valeurs de g_{HS}^E sont dans le tableau suivant :

x_2	V/cm^3mol^{-1}	φ_1	φ_2	$g^E(HS)/Jmol^{-1}$	$g^E(Exp)/\ Jmol^{-1}$	$\Delta g^E\ /Jmol^{-1}$
0.1	86.7	0.939	0.061	145.1	263.9	118.8
0.25	81.1	0.837	0.163	323.2	483.7	160.5
0.5	71.7	0.630	0.370	487.1	665.2	178.1
0.75	62.4	0.362	0.638	420.1	510.1	90.0
0.9	56.7	0.159	0.841	221.6	251.9	30.3

+/ Comparaison des résultats

On calcul $\Delta g^E = \left|g_{Exp}^E - g_{HS}^E\right|$

Nous remarquons que l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le modèle de Hildebrand-Scatchard est très important, ce qui veut dire que cette solution n'est pas une solution régulière.

B/ Calcul des g^E à l'aide du modèle de Flory-Huggins

$$g^E = RT(x_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2})$$

Les valeurs de g_{FH}^E sont dans le tableau suivant :

X_2	V/cm^3	φ_1	φ_2	$g^E(FH)/Jmol^{-1}$	$g^E(Exp)/\ Jmol^{-1}$
0.10	86.7	0.939	0.061	-28.5	263.9
0.25	81.1	0.837	0.163	-62.3	483.7
0.50	71.7	0.630	0.370	-90.2	665.2
0.75	62.4	0.362	0.638	-74.2	510.1
0.90	56.7	0.159	0.841	-37.9	251.9

Nous remarquons que les valeurs calculées par le modèle de Flory-Huggins sont totalement différentes des valeurs expérimentales, ce qui nous amène à dire que cette solution n'est pas une solution athermique.