

### Examen de thermodynamique des solutions

#### Question : (4 points)

1/ Indiquer la différence entre les solutions suivantes :

- 1- La solution athermique et la solution régulière ;
- 2- La solution athermique et la solution parfaite ;
- 3- La solution réelle et la solution athermique ;
- 4- La solution réelle et la solution idéale.

#### Exercice 1 (6 points)

1/ Dans le modèle de Margules l'enthalpie libre molaire d'excès

est donnée par l'expression suivante :  $g^E/RT = x_1x_2(Ax_1 + Bx_2)$

- Déterminer l'expression de  $g_2^E/RT$ .

2/ Dans le modèle de la solution athermique l'enthalpie libre molaire de mélange

est donnée par l'expression suivante :

$$g^m/RT = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2$$

- Déterminer l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès  $g^E/RT$

et l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle d'excès  $g_1^E/RT$ .

#### Exercice 2 (10 points)

L'étude expérimentale de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire benzène (1) + cyclopentane (2) à 25 °C, a donné les résultats suivants :

$x_1$	0	0.1417	0.2945	0.4362	0.5166	0.5625	0.8465	1
$\gamma_1$	1.623	1.428	1.268	1.162	1.119	1.097	1.013	1
$\gamma_2$	1	1.009	1.040	1.090	1.129	1.154	1.364	1.535

1/ Calculer en Joule par mole à partir des données expérimentales du tableau ci-dessus, l'enthalpie libre molaire d'excès,  $g^E$ , à chaque fraction molaire  $x_1$ .

2/ Calculer pour les mêmes  $x_1$  du tableau ci-dessus l'enthalpie libre molaire d'excès,  $g^E$ , à l'aide du modèle Van Laar :  $g^E/RT = \frac{Ax_1Bx_2}{Ax_1+Bx_2}$ , en supposant que les paramètres A et B sont déterminés à partir des coefficients d'activité à dilution infinie.

3/ Comparer les résultats obtenus et conclure.

**Donnée :**  $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

## Corrigé

### Question (4points)

1/ La différence entre les solutions suivantes : (1 point/réponse)

- 1- Entre la solution athermique et la solution régulière : dans la solution athermique les interactions intermoléculaires sont négligeables et les molécules sont de tailles et de formes différentes par contre dans la solution régulière les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables et les molécules sont de mêmes formes, de mêmes tailles et de géométrie sphérique.
- 2- Entre la solution athermique et la solution parfaite : dans la solution athermique les molécules sont de tailles et de formes différentes par contre dans la solution parfaite les molécules sont de mêmes formes et de mêmes tailles.
- 3- Entre la solution réelle et la solution athermique : dans la solution réelle les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables et les molécules sont de tailles et de formes différentes par contre la solution athermique est composée de macromolécules du soluté tel que les polymères et de petites molécules du solvant et les interactions intermoléculaires sont négligeables.
- 4- Entre la solution réelle et la solution idéale : dans la solution réelle les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables et le coefficient d'activité est différent de 1 par contre dans la solution idéale les interactions intermoléculaires sont négligeables et le coefficient d'activité égal 1.

### Exercice 1 (6 points)

1/ Modèle de Van Laar :  $g^E/RT = x_1x_2(Ax_1 + Bx_2)$

Détermination de l'expression de  $g_2^E/RT$  : (2.5 Points)

A/ A partir de la grandeur totale :

$$\begin{aligned}g^E/RT &= x_1x_2[Ax_1 + Bx_2] \\g_2^E/RT &= \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \\G^E/RT &= (n_1 + n_2) g^E/RT \\G^E/RT &= (n_1 + n_2)x_1x_2(Ax_1 + Bx_2) = \frac{n_1n_2}{n_1+n_2} \left( A \frac{n_1}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) \\ \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} &= \left( \frac{n_1}{n_1+n_2} \right)^2 \left( A \frac{n_1}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) + \frac{n_1n_2}{n_1+n_2} \left( -A \frac{n_1}{(n_1+n_2)^2} + B \frac{n_1}{(n_1+n_2)^2} \right) \\ &= \left( \frac{n_1}{n_1+n_2} \right)^2 \left( A \frac{n_1}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) + \left( \frac{n_1}{n_1+n_2} \right)^2 \left( -A \frac{n_2}{n_1+n_2} + B \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) \\ &= x_1^2 [Ax_1 + Bx_2 - Ax_2 + Bx_2] = x_1^2 [A - Ax_2 + Bx_2 - Ax_2 + Bx_2] \\ &= x_1^2 [A + 2(B - A)x_2] \\ g_2^E/RT &= [A + 2(B - A)x_2]x_1^2\end{aligned}$$

B/ A partir de la grandeur molaire :

$$\begin{aligned}g_2^E/RT &= g^E/RT - x_1 \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} \\ \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} &= \frac{\partial}{\partial x_1} [(x_1 - x_1^2)((A - B)x_1 + B)] \\ \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} &= (1 - 2x_1)((A - B)x_1 + B) + (x_1 - x_1^2)(A - B) \\ \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} &= (x_2 - x_1)((A - B)x_1 + B) + x_1x_2(A - B) \\ g_2^E/RT &= x_1x_2(Ax_1 + Bx_2) - x_1[(x_2 - x_1)((A - B)x_1 + B) + x_1x_2(A - B)]\end{aligned}$$

$$g_2^E/RT = x_1x_2(Ax_1 + Bx_2) - x_1x_2((A - B)x_1 + B) + x_1^2((A - B)x_1 + B) - x_1^2x_2(A - B)$$

$$g_2^E/RT = x_1x_2(Ax_1 + Bx_2) - x_1x_2(Ax_1 + Bx_2) + x_1^2[(A - B)x_1 + B - x_2(A - B)]$$

$$g_2^E/RT = x_1^2[(A - B)x_1 + B - x_2(A - B)] = x_1^2[(A - B)(x_1 - x_2) + B]$$

$$g_2^E/RT = x_1^2[(A - B)(1 - x_2 - x_2) + B] = x_1^2[(A - B)(1 - 2x_2) + B]$$

$$g_2^E/RT = x_1^2[2(B - A)x_2 + A - B + B]$$

$$g_2^E/RT = x_1^2[2(B - A)x_2 + A]$$

2/ Solution athermique :  $g^m/RT = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2$

- Détermination de l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès  $g^E/RT$  : (1 Point)

-  $g^E/RT = g^m/RT - g^{mId}/RT = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 - x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2$

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

- Détermination de l'expression de  $g_1^E/RT$  : (2.5 Points)

$$g_1^E/RT = \left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = g^E/RT - x_2 \frac{d(g^E/RT)}{dx_2}$$

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

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

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

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

$$G^E/RT = (n_1 + n_2) \ln(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2) \ln(n_1 + P n_2) + n_2 \ln P$$

$$\left[ \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \ln(n_1 + n_2) + \frac{n_1 + n_2}{n_1 + n_2} - \ln(n_1 + P n_2) - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + P n_2}$$

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

$$g_1^E/RT = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

### Exercice 2 (10 points)

Mélange : benzène (1) + cyclopentane (2) à T=25 °C = 298.15 K

1/ Calcul pour chaque  $x_1$  du tableau  $g^E$  expérimentale en Joule / mole : (2.5 Points)

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

$$g_1^E = RT \ln \gamma_1 \quad \text{et} \quad g_2^E = RT \ln \gamma_2$$

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

$x_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	$g^E(\text{exp}) / \text{Jmol}^{-1}$
0	1.623	1	0.4843	0	0
0.1417	1.428	1.009	0.3563	0.0090	143.2
0.2945	1.268	1.040	0.2374	0.0392	240.8
0.4362	1.162	1.090	0.1501	0.0862	282.4
0.5166	1.119	1.129	0.1124	0.1213	288.9
0.5625	1.097	1.154	0.0926	0.1432	283.9
0.8465	1.013	1.364	0.0129	0.3104	144.5
1	1	1.535	0	0.4285	0

2/ Calcul pour les mêmes  $x_1$  du tableau  $g^E$  à l'aide du modèle de Van Laar : (7.5 Points)

+/ Détermination des paramètres A et B à partir des coefficients d'activités à dilution infini :

$$\text{On a : } \ln\gamma_1 = g_1^E/RT = A \left( \frac{Bx_2}{Ax_1+Bx_2} \right)^2 \text{ et } \ln\gamma_2 = g_2^E/RT = B \left( \frac{Ax_1}{Ax_1+Bx_2} \right)^2$$

$$\text{Avec : } A = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^\infty = 0.4843$$

$$B = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^\infty = 0.4285$$

$x_1$	$g^E(\text{exp}) / \text{Jmol}^{-1}$	$g^E(\text{cal}) / \text{Jmol}^{-1}$	$\Delta g^E =  g^E(\text{cal}) - g^E(\text{exp}) $
0.1417	143.2	143.3	0.1
0.2945	240.8	240.1	0.7
0.4362	282.4	279.3	3.1
0.5166	288.9	280.8	8.1
0.5625	283.9	275.2	8.7
0.8465	144.5	140.5	4.0

**Conclusion :** d'après les résultats, on remarque que l'écart entre les valeurs de  $g^E(\text{exp})$  et les valeurs de  $g^E(\text{cal})$  est faible, ce qui veut dire que ce modèle de Van Laar est en bonne corrélation avec ce mélange benzène + cyclopentane.