

**Examen de Rattrapage de thermodynamique des solutions**

**Exercice 1(6 Points)**

Le volume d'une solution obtenue par addition de  $n_2$  moles de méthanol à 1000 ml d'eau à 25 °C s'exprime comme suit :

$$V(ml) = 1000 + 35 n_2 + 0.5 n_2^2$$

Déterminer pour  $n_2 = 1$  mole les grandeurs suivantes :

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

**Données :** à  $T=25$  °C,  $V^*$ (méthanol) = 40.5 ml/mol ;  $V^*$ (H<sub>2</sub>O) = 18 ml/mol

**Exercice 2 (14 points)**

L'étude expérimentale de l'équilibre liquide-vapeur du système binaire acétonitrile (1) + benzène(2) à 45 °C a donné les résultats suivants :

$x_1$	0	0.094	0.183	0.291	0.398	0.507	0.596	0.721	0.815	1
$\ln \gamma_1$	1.120	0.849	0.657	0.487	0.357	0.252	0.178	0.096	0.048	0
$\ln \gamma_2$	0	0.016	0.045	0.097	0.167	0.254	0.344	0.502	0.655	1.040

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/ L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès selon le modèle des solutions régulières est :

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

- Calculer pour les mêmes  $x_1$  du tableau ci-dessus,  $g^E$  correspondant et comparer les résultats obtenus aux résultats expérimentaux calculés dans la première question et conclure.

3/ Calculer pour les mêmes  $x_1$  du tableau ci-dessus l'enthalpie libre molaire d'excès,  $g^E$ , à l'aide du modèle de Margules :  $g^E/RT = x_1 x_2 (Ax_1 + Bx_2)$ , en supposant que les paramètres A et B sont déterminés à partir des coefficients d'activité à dilution infinie.

- Comparer les résultats obtenus et conclure.

Données à  $T= 45$  °C :

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

Avec  $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

## Corrigé

### Exercice 1 (6 Points)

$$V(ml) = 1000 + 35 n_2 + 0.5 n_2^2$$

Détermination des grandeurs suivantes pour  $n_2=1$  :

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

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

$$\text{et } n_1 = \frac{V_e}{V_e^*} = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ mol}$$

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

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

- Détermination de  $V_2$  :

$$V_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = 35 + n_2 = 35 + 1 = 36 cm^3 mol^{-1}$$

- Détermination de  $V_1$  :

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

4/ Le volume total de mélange :

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

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

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,  $V_2^m$  et  $V_1^m$

- Détermination de  $V_2^m$  :

$$V_2^m = \left( \frac{\partial V^m}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = V_2 - V_2^* = 36 - 40.5 = -4.5 cm^3 mol^{-1}$$

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

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

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

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

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

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

**Exercice 2 (14 points)**

Mélange : acétonitrile (1) + benzène(2) à  $T=45\text{ °C} = 45+273.15=318.15\text{ K}$

1/ Calcul pour chaque  $x_1$  du tableau  $g^E$  expérimentale en Joule / mole : (2.25 Pts)

$$\text{On a : } g^E(\text{exp})=x_1g_1^E + x_2g_2^E$$

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

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

$x_1$	$\ln\gamma_1$	$\ln\gamma_2$	$g^E/\text{J mol}^{-1}$
0	1.120	0	0
0.094	0.849	0.016	249.3
0.183	0.657	0.045	415.1
0.291	0.487	0.097	556.5
0.398	0.357	0.167	641.4
0.507	0.252	0.254	668.9
0.596	0.178	0.344	647.9
0.721	0.096	0.502	553.3
0.815	0.048	0.655	423.8
1	0	1.040	0

2/ Calcul pour les mêmes  $x_1$  du tableau  $g^E$  à l'aide du modèle des solutions régulières : (7.5 Pts)

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

$$\text{Avec : } v = x_1 v_1 + x_2 v_2, \quad \varphi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2}, \quad \varphi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} = 1 - \varphi_1$$

$x_1$	$V/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$g^E(\text{SR})/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta g^E =  g^E(\text{SR}) - g^E(\text{exp}) $
0	90.4	0	1	0.0	
0.094	86.9	0.057	0.943	136.9	112.4
0.183	83.6	0.116	0.884	250.0	165.1
0.291	79.5	0.194	0.806	362.5	194.0
0.398	75.5	0.279	0.721	443.3	198.2
0.507	71.4	0.376	0.624	488.8	180.0
0.596	68.1	0.464	0.536	493.9	154.0
0.721	63.4	0.602	0.398	443.0	110.2
0.815	59.9	0.721	0.279	351.6	72.2
1	53.0	1	0	0.0	
$\Delta g^E(\text{Moy})$					148.3

**Conclusion :** d'après les résultats, on remarque que l'écart entre les valeurs de  $g^E(\text{exp})$  et les valeurs de  $g^E(\text{SR})$  est très important, ce qui veut dire que ce cette solution n'est pas une solution régulière.

3/ Calcul pour les mêmes  $x_1$  du tableau  $g^E$  à l'aide du modèle de Margules : (4.25 Pts)

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

$$\text{On a : } \ln \gamma_1 = [B + 2(A - B)x_1]x_2^2$$

$$\ln \gamma_2 = [A + 2(B - A)x_2]x_1^2$$

Avec :  $B = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^\infty = 1.12$        $A = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\infty = 1.04$

$x_1$	$g^E(\text{exp})/\text{J mol}^{-1}$	$g^E(\text{Mrg})/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta g^E =  g^E(\text{Mrg}) - g^E(\text{exp}) $
0	0	0	
0.094	249.3	250.5	1.2
0.183	415.1	436.9	21.9
0.291	556.5	598.2	41.7
0.398	641.4	689.3	47.9
0.507	668.9	713.3	44.5
0.596	647.9	682.6	34.7
0.721	553.3	565.0	11.7
0.815	423.8	420.5	3.3
1	0	0	
$\Delta g^E(\text{Moy})$			25.9

**Conclusion :** d'après les résultats, on remarque que l'écart entre les valeurs de  $g^E(\text{exp})$  et les valeurs de  $g^E(\text{Mrg})$  est plus faible que l'écart par rapport au modèle des solution régulières, ce qui veut dire que le modèle de Margules est le modèle le plus proche de cette solution que le modèle des solutions régulières.