

Matière : Thermodynamique des solutions

Interrogation N°1

Questions

- 1/ Citer les hypothèses de la solution parfaite.
- 2/ Quelle est la différence entre la solution parfaite et la solution régulière ?

Exercice 1

1/ Selon le modèle de Heldebrand-Scatchard des solutions régulière, l'expression de l'enthalpie molaire d'excès est :

$$h^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \phi_1 \phi_2$$

- Déterminer l'expression de $\ln \gamma_1$.

Exercice 2

A 25 °C on mélange 400 ml d'éthanol et 600 ml d'eau. Dans cette solution, les volumes molaires partiels de l'eau ($V_1=17.85$ ml) et de l'éthanol ($V_2=54.70$ ml).

Déterminer :

- 1- Le volume total de la solution ;
- 2- Le volume molaire de la solution ;
- 3- Le volume total de mélange ;
- 4- Le volume molaire de mélange ;
- 5- Les volumes molaires partiels de mélange V_1^m et V_2^m ;
- 6- En déduire : le volume total d'excès, le volume molaire d'excès et les volumes molaires partiels d'excès.

Données : $V_1^*(H_2O)=18$ ml/mol et $V_2^*(C_2H_5OH)=58$ ml/mol

Corrigé

Questions

1/ Les hypothèses de la solution parfaite sont :

- 1- Les molécules des composés de la solution doivent être de la même forme et de la même taille.
- 2- Les interactions intermoléculaires sont négligeables

2/ Les différences entre la solution parfaite et la solution régulière :

- 1- Dans la solution parfaite les interactions intermoléculaires sont négligeables par contre dans la solution régulière existent
- 2- Dans la solution régulière la géométrie des molécules est sphérique par contre dans la solution parfaite peuvent être de l'importe quelle géométrie.

Exercice 1

1/ Détermination de l'expression de $\ln\gamma_1$ dans le cas du modèle de Heldebrand-Scatchard

Dans le cas de la solution régulière, $g^E = h^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v \varphi_1 \varphi_2$

$$G^E = (n_1 + n_2)g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \varphi_1 \varphi_2$$

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

$$\ln\gamma_1 = g_1^E / RT = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} = \frac{g^E}{RT} - x_2 \frac{d(g^E/RT)}{dx_2}$$

$$\ln\gamma_1 = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2}$$

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

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

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

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

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

$$= \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_1^* \varphi_2 (1 - \varphi_1) = \frac{1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 V_2^* \varphi_2^2$$

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

Exercice 2

A 25 °C on mélange 400 ml d'éthanol et 600 ml d'eau. Dans cette solution, les volumes molaires partiels de l'eau ($V_1=17.85$ ml) et de l'éthanol ($V_2=54.70$ ml).

Détermination :

1/ Le volume total de la solution :

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad \text{Avec} \quad n_1 = \frac{V_1}{V_1^*} = \frac{600}{18} = 33.33 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_2 = \frac{V_2}{V_2^*} = \frac{400}{58} = 6.90 \text{ mol}$$

$$V = 33.33 * 17.85 + 6.9 * 54.70 = 972.37 \text{ ml}$$

2/ Le volume molaire de la solution

$$v = \frac{V}{n_1+n_2} = \frac{972.37}{33.33+6.9} = 24.17 \text{ ml/mol}$$

3/ Le volume total de mélange

$$V^m = V - V^* = V - (n_1V_1^* + n_2V_2^*) = 972.37 - (33.33 * 18 + 6.9 * 58) = -27.77 \text{ ml}$$

4/ Le volume molaire de mélange

$$v^m = \frac{V^m}{n_1 + n_2} = v - v^* = v - (x_1V_1^* + x_2V_2^*) = \frac{-27.77}{33.33 + 6.9} = -0.69 \text{ ml/mol}$$

5/ Les volumes molaires partiels de mélange V_1^m et V_2^m

$$V_1^m = V_1 - V_1^* = 17.85 - 18 = -0.15 \text{ ml/mol}$$

$$V_2^m = V_2 - V_2^* = 54.70 - 58 = -3.30 \text{ ml/mol}$$

6/ En déduire :

a- Le volume total d'excès

$$V^E = V^{mR} - V^{mI} = V^{mR} = V^m = -27.77 \text{ ml}$$

b- Le volume molaire d'excès

$$v^E = v^{mR} - v^{mI} = v^{mR} = v^m = -0.69 \text{ ml/mol}$$

c- Les volumes molaires partiels d'excès

$$V_1^E = V_1^m = -0.15 \text{ ml/mol}$$

$$V_2^E = V_2^m = -3.33 \text{ ml/mol}$$