

Matière : Thermodynamique des solutions

Interrogation N°2

Questions

- 1/ Citer un modèle empirique des solutions réelles et indiquer comment déterminer ces paramètres.
- 2/ Citer un modèle semi-empirique des solutions réelles et indiquer le concept de base de son élaboration.
- 3/ Quelle est la différence entre la solution régulière et la solution athermique ?

Exercice

Les valeurs des enthalpies molaires partielles d'excès déterminées à partir des valeurs expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du système binaire benzène (1) + cyclopentane (2) à 25 °C, sont rassemblées dans le tableau suivant :

x_1	g_1^E / Jmol^{-1}	g_2^E / Jmol^{-1}
0.14	882.7	22.2
0.29	588.3	97.2
0.44	372.0	213.5
0.52	278.6	300.6
0.56	229.4	354.9
0.85	32.0	769.1

- 1/ Calculer à partir des données 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 l'enthalpie libre molaire d'excès, g^E à l'aide du modèle : $g^E (\text{J/mol}) = 1151.1 x_1 x_2$.
- 3/ Comparer les résultats obtenus et conclure.

Corrigé

Questions

1/ Modèles empiriques :

1- Modèle de Van Laar : $g^E/RT = \frac{A_{12}x_1A_{21}x_2}{A_{12}x_1+A_{21}x_2}$

2- Modèle de Margules : $g^E/RT = x_1x_2[A_{12}x_1 + A_{21}x_2]$

3- Modèle de Redlich-Kister : $g^E/RT = x_1x_2 \sum_{i=0}^N A_i(x_1 - x_2)^i$

Les paramètres de ces modèles sont soit ajustés sur des valeurs de g^E déterminés à partir des données expérimentales d'ELV ou bien à partir des coefficients d'activité à dilution infinie.

2/ Les modèles sumi-empiriques :

1- Le modèle de Wilson

2- Le modèle NRTL

Ces deux modèles sont élaborés sur la base du concept de la composition locale.

3/ La différence entre la solution régulière et la solution athermique :

- 1- Dans la solution régulière, les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables, par contre dans la solution athermique sont négligeables.
- 2- Dans la solution régulière, les molécules des constituants de la solution, sont de mêmes formes et de mêmes tailles et de géométrie sphérique, par contre dans la solution athermique, les molécules des constituants de la solution, sont de formes et de tailles totalement différentes.

Exercice 1

1/ Calcul de l'enthalpie libre molaire d'excès à partir des valeurs du tableau :

$$g^E = x_1g_1^E + x_2g_2^E$$

X_1	$g_1^E/Jmol^{-1}$	$g_2^E/Jmol^{-1}$	$g^E(Exp)/jmol^{-1}$
0.14	882.7	22.2	142.7
0.29	588.3	97.2	239.6
0.44	372.0	213.5	283.2
0.52	278.6	300.6	289.2
0.56	229.4	354.9	284.6
0.85	32.0	769.1	142.6

1/ Calcul de l'enthalpie libre molaire d'excès avec le modèle empirique de la solution régulière :

$$g^E(J/mol) = 1151.1 x_1x_2.$$

X_1	$g^E(Mod)/jmol^{-1}$
0.14	138.6
0.29	237.0
0.44	283.6
0.52	287.3
0.56	283.6
0.85	146.8

3/ Comparaison :

$$\Delta g^E = |g^E(Exp) - g^E(Mod)|$$

X_l	$g^E(Exp)/\text{Jmol}^{-1}$	$g^E(Mod)/\text{Jmol}^{-1}$	$\Delta g^E / \text{Jmol}^{-1}$
0.14	142.7	138.6	4.1
0.29	239.6	237.0	2.6
0.44	283.2	283.6	0.4
0.52	289.2	287.3	1.8
0.56	284.6	283.6	1.0
0.85	142.6	146.8	4.2

Conclusion : on remarque que la différence entre les valeurs de l'enthalpie libre molaire d'excès, calculées à partir des valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec le modèle empirique de la solution régulière, est faible ce qui veut dire, que la solution est une solution régulière.