Université A.MIRA
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie Mai 2026

3ème Année Licence Chimie Fondamentale

Examen de thermodynamique des solutions

Exercice 1

1/ Dans le modèle de Van Laar l'enthalpie libre molaire d'excès est donnée par l'expression suivante : $g^E/RT = \frac{Ax_1 Bx_2}{Ax_1+Bx_2}$

- Déterminer l'expression de g_1^E/RT.

2/ Dans le modèle semi-empirique de wilson l'enthalpie libre molaire d'excès et le logarithme du coefficient d'activité pour un mélange à plusieurs constituants sont données par les expressions suivantes : $g^E/RT = -\sum_{i=1}^{N} x_i ln\left[\sum_{j=1}^{N} \Lambda_{ij} x_j\right]$

$ln\gamma_i = 1 - ln\left(\sum_{j=1}^{N} \Lambda_{ij} x_j\right) - \sum_{k=1}^{N} \frac{\Lambda_{ki} x_k}{\sum_{j=1}^{N} \Lambda_{kj} x_j}$

Avec : $\Lambda_{ij} = \frac{v_j^*}{v_i^*} exp\left(-\frac{\lambda_{ij}-\lambda_{ii}}{RT}\right)$

- Déterminer pour un mélange binaire l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E/RT et l'expression simplifiée du $ln\gamma_1$.

Exercice 2

Les logarithmes des coefficients d'activité, déterminés à partir des valeurs expérimentales d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire : composé (1) + composé (2) à 318 K sont rassemblés dans le tableau ci-dessous où x_1 est la fraction molaire du composé (1) :

x_1	0.18	0.29	0.40	0.51	0.60	0.72	0.82
$ln\gamma_1$	0.16	0.12	0.09	0.06	0.04	0.02	0.01
$ln\gamma_2$	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.12	0.16

1/ A partir des valeurs du tableau, calculer en joule par mole les enthalpies libres molaires d'excès correspondantes(g^E).

2/ En utilisant le modèle des solutions régulières, calculer pour chaque fraction molaire du tableau ci-dessus, l'enthalpie libre molaire d'excès. $g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v\varphi_1\varphi_2$

3/ Comparer entre les valeurs calculées à partir du tableau et celles calculées par le modèle et conclure.

Données : R=8.31 J mol^{-1} K^{-1}

	V_i^*/ml mol^{-1}	$\delta_i/(J/ml)^{0.5}$
Composé (1)	53	22.6
Composé (2)	90.4	17.2

Corrigé

Exercice 1 : (5 Points)

1/ Le modèle de Van Laar : (2.5)

$$g^E/RT = \frac{Ax_1Bx_2}{Ax_1+Bx_2}$$

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

$$G^E/RT = (n_1+n_2)\, g^E/RT$$

$$G^E/RT = (n_1+n_2)\frac{Ax_1Bx_2}{Ax_1+Bx_2} = \frac{An_1Bn_2}{An_1+Bn_2}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = \frac{ABn_2(An_1+Bn_2) - AABn_1n_2}{(An_1+Bn_2)^2}$$

$$\left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n_2} = A\left[\frac{Bn_2}{An_1+Bn_2}\right]^2 = A\left[\frac{Bx_2}{Ax_1+Bx_2}\right]^2$$

$$\boxed{g_1^E/RT = ln\gamma_1 = A\left(\frac{Bx_2}{Ax_1+Bx_2}\right)^2}$$

2/ Le modèle de wilson : $g^E/RT = -\sum_{i=1}^{N} x_i ln\left[\sum_{j=1}^{N}\Lambda_{ij}x_j\right]$

$$ln\gamma_i = 1 - ln\left(\sum_{j=1}^{N}\Lambda_{ij}x_j\right) - \sum_{k=1}^{N}\frac{\Lambda_{ki}x_k}{\sum_{j=1}^{N}\Lambda_{kj}x_j}$$

Pour un mélange binaire : (2.5)

$g^E/RT = -[x_1 ln(\Lambda_{11}x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 ln(\Lambda_{21}x_1 + \Lambda_{22}x_2)]$ avec $\Lambda_{11} = \Lambda_{22} = 1$

$$\boxed{g^E/RT = -[x_1 ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2)]}$$

$$ln\gamma_1 = 1 - ln(\Lambda_{11}x_1 + \Lambda_{12}x_2) - \left[\frac{\Lambda_{11}x_1}{\Lambda_{11}x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}x_2}{\Lambda_{21}x_1+\Lambda_{22}x_2}\right]$$

$$ln\gamma_1 = 1 - ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - \left[\frac{x_1}{x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}x_2}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right]$$

$$ln\gamma_1 = -ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - \left[-1 + \frac{x_1}{x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}x_2}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right]$$

$$ln\gamma_1 = -ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - \left[-\frac{x_1+\Lambda_{12}x_2}{x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{x_1}{x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}x_2}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right]$$

$$ln\gamma_1 = -ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - \left[-\frac{\Lambda_{12}x_2}{x_1+\Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}x_2}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right]$$

$$\boxed{ln\gamma_1 = -ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2+\Lambda_{21}x_1}\right]}$$

Exercice 2 *(15 Ponts)*

1/ Calcul des g^E à partir des valeurs du tableau :

$$g^E = x_1 g_1^E + x_2 g_2^E$$

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

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

X1	lnγ_1	lnγ_2	$g^E(Exp)$/J mol^{-1}
0.18	0.16	0.01	97.8
0.29	0.12	0.02	129.5
0.4	0.09	0.04	158.6
0.51	0.06	0.06	158.6
0.6	0.04	0.08	148.0
0.72	0.02	0.12	126.8
0.82	0.01	0.16	97.8

2/ Calcul des g^E avec le modèle des solutions régulières : $g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 v\varphi_1\varphi_2$

$$v = x_1V_1^* + x_2V_2^* \; ; \; \varphi_1 = \frac{x_1V_1^*}{x_1V_1^*+x_2V_2^*} \text{ et } \varphi_2 = \frac{x_2V_2^*}{x_1V_1^*+x_2V_2^*} = 1 - \varphi_1$$

X1	v	φ_1	φ_2	$g^E(SR)$/J mol^{-1}
0.18	83.67	0.11	0.89	246.5
0.29	79.55	0.19	0.81	361.6
0.4	75.44	0.28	0.72	444.5
0.51	71.33	0.38	0.62	489.5
0.6	67.96	0.47	0.53	493.4
0.72	63.47	0.60	0.40	443.8
0.82	59.73	0.73	0.27	345.2

3/ Comparaison : $\Delta g^E = |g^E(SR) - g^E(Exp)|$

$g^E(Exp)$/J mol^{-1}	$g^E(SR)$/J mol^{-1}	Δg^E/J mol^{-1}
97.8	246.5	148.7
129.5	361.6	232.1
158.6	444.5	285.9
158.6	489.5	330.9
148.0	493.4	345.4
126.8	443.8	316.9
97.8	345.2	247.5

Conclusion : nous remarquons que l'écart entre les valeurs de g^E, calculées par le modèle des solutions régulières et celles calculées à partir des données expérimentales est très important, ce que veut dire que la solution n'est pas une solution régulière.