Université A.MIRA — Juin 2025
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie
3ème Année Licence Chimie Fondamentale

Examen de Rattrapage de thermodynamique des solutions

Exercice 1

A 25 °C le volume total de mélange d'une solution NaCl (2) dans 55.5 moles de H_2O (1) s'exprime comme suit : $V(cm^3) = 1002.94 + 16.4n_2 + 2.14n_2^{3/2} + 0.0027n_2^{5/2}$

Déterminer pour n_2 =1 mole les grandeurs suivantes :

1- Le volume total du mélange (V)
2- Le volume molaire du mélange (v)
3- Les volumes molaires partiels des deux composés, V_2 et V_1
4- Le volume total de mélange (V^m)
5- Le volume molaire de mélange (v^m)
6- Les volumes molaires partiels de mélange des deux composés, V_2^m et V_1^m
7- 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 : V^*(NaCl) à 25 °C=27 cm^3 ; $V^*(H_2O)$ à 25 °C=18.07 cm^3

Exercice 2

L'enthalpie libre totale du mélange du système binaire cyclohexane(1) + polystyrène(2) est donnée par l'équation de Flory-Huggins appliquée aux solutions athermiques réelles suivante :

$$G^m/RT = n_1 ln\varphi_1 + n_2 ln\varphi_2 + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$$

1- Etablir l'expression de l'enthalpie libre totale d'excès de cette solution
2- En déduire l'expression de $ln\gamma_1$ en fonction de P, χ et φ_2
3- Déterminer le paramètre χ à l'aide des données ci-dessous :

X_2	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.02	0.045
P_1/P'_1	1.01397	1.04191	1.07369	1.13584	1.19036	1.25704	1.39392	1.52843

Avec : P est le nombre de segments de la molécule du polystyrène, $P=V^*_2/V^*_1=195$

V^*_2 : est le volume molaire du polystyrène et V^*_1 : est le volume molaire du cyclohexane

X_2 : fraction molaire du polystyrène en solution

P_1 : pression partiel du cyclohexane en solution athermique réelle

P'_1 : pression partiel du cyclohexane en solution athermique idéale

Corrigé

Exercice 1 (8 Points)

$$V(cm^3) = 1002.94 + 16.4n_2 + 2.14n_2^{3/2} + 0.0027n_2^{5/2}$$

Détermination des grandeurs suivantes pour n_2=1 :

1/ Le volume total :

$$V(cm^3) = 1002.94 + 16.4 * 1 + 2.14 * 1 + 0.0027 * 1 = 1021.4827\ cm^3$$

2/ Le volume molaire : $v = \frac{V}{n} = \frac{V}{n_1+n_2}$ avec n_2=1 mol et n_1=55.5 mol

$$v = \frac{1021.4827}{55.5+1} = 18.08\ cm^3mol^{-1}$$

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

7. Détermination de V_2 :

$$V_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = 16.4 + 3.21n_2^{1/2} + 0.00675n_2^{3/2} = 16.4 + 3.21 * 1 + 0.00675 * 1 = 19.6168\ cm^3mol^{-1}$$

8. Détermination de V_1 :

$$V = n_1V_1 + n_2V_2 \Rightarrow V_1 = \frac{1}{n_1}(V - n_2V_2)$$

$$V_1 = \frac{1}{55.5}(1021.4827 - 1 * 19.6168) = 18.05\ cm^3mol^{-1}$$

4/ Le volume total de mélange :

$$V^m = V - V^* = 1002.94 + 16.4n_2 + 2.14n_2^{3/2} + 0.0027n_2^{5/2} - (n_1V_1^* + n_2V_2^*)$$

$$V^m = 1021.4827 - (55.5 * 18.07 + 1 * 27) = -8.4023\ cm^3$$

5/ Le volume molaire de mélange

$$v^m = \frac{V^m}{n} = \frac{V^m}{n_1+n_2} = \frac{-8.4023}{55.5+1} = -0.1487\ cm^3mol^{-1}$$

6/ Les volumes molaires partiels de mélange des deux composés, V_2^m et V_1^m

9. Détermination de V_2^m :

$$V_2^m = \left(\frac{\partial V^m}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = V_2 - V_2^* = 19.6168 - 27 = -7.3832\ cm^3mol^{-1}$$

$$V_1^m = \left(\frac{\partial V^m}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \frac{1}{n_1}(V^m - n_2V_2^m) = V_1 - V_1^* = 18.06 - 18.07 = -0.01\ cm^3mol^{-1}$$

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

$$V^E = V^{mR} - V^{mId} = V^{mR} = V^m = -8.4023\ cm^3$$

$$v^E = v^{mR} - v^{mId} = v^{mR} = v^m = -0.1487\ cm^3mol^{-1}$$

$$V_1^E = V_1^{mR} - V_1^{mId} = V_1^{mR} = V_1^m = -0.01\ cm^3mol^{-1}$$

$$V_2^E = V_2^{mR} - V_2^{mId} = V_2^{mR} = V_2^m = -7.3832\ cm^3mol^{-1}$$

Exercice 2 (12 Points)

1/ Détermination de l'expression de G^E :

On a : $G^m/RT = n_1 ln\varphi_1 + n_2 ln\varphi_2 + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$

$G^E/RT = G^M/RT - G^{Id}/RT = n_1 ln\varphi_1 + n_2 ln\varphi_2 + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2 - n_1 lnx_1 + n_2 lnx_2$

$G^E/RT = n_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2} + \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$

$G^E_{SAR}/RT = G^E_{SAI}/RT + G^E_{Int}/RT$

Avec : $G^E_{SAI}/RT = n_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2}$ et $G^E_{Int}/RT = \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2$

2/ Déduction de l'expression de $ln\gamma_1 = f(P, \varphi_2, \chi)$:

$$ln\gamma_1 = g_1^E/RT = \left[\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \frac{g^E}{RT} + (1 - x_1)\frac{d(g^E/RT)}{dx_1}$$

$$ln\gamma_1 = g_1^E/RT = \left[\frac{\partial(G^E_{SAR}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \left[\frac{\partial(G^E_{SAI}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} + \left[\frac{\partial(G^E_{\mathrm{Int}}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2}$$

$$G^E_{SAI}/RT = n_1 ln\frac{\varphi_1}{x_1} + n_2 ln\frac{\varphi_2}{x_2}$$

$$\varphi_1 = \frac{n_1V_1^*}{n_1V_1^* + n_2V_2^*} = \frac{n_1}{n_1 + Pn_2} \ , \ \varphi_2 = \frac{n_2V_2^*}{n_1V_1^* + n_2V_2^*} = \frac{Pn_2}{n_1 + Pn_2}$$

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

$$G^E_{FH}/RT = n_1 ln\frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} + n_2 ln\frac{P(n_1 + n_2)}{n_1 + Pn_2}$$

$$G^E_{FH}/RT = (n_1 + n_2)\ln(n_1 + n_2) - (n_1 + n_2)\ln(n_1 + Pn_2) + n_2 lnP$$

$$ln\gamma_1^{SAI} = \left[\frac{\partial(G^E_{SAI}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = ln\frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} + 1 - \frac{n_1 + n_2}{n_1 + Pn_2} = ln\frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

$$\boxed{ln\gamma_1^{SAI} = ln\frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}}$$

$$G^E_{Int}/RT = \chi(n_1 + Pn_2)\varphi_1\varphi_2 = \chi\frac{Pn_1n_2}{n_1 + Pn_2}$$

$$ln\gamma_1^{Int} = \left[\frac{\partial(G^E_{\mathrm{Int}}/RT)}{\partial n_1}\right]_{T,P,n2} = \chi\varphi_2^2 \Rightarrow ln\gamma_1^{Int} = \chi\varphi_2^2$$

$$\boxed{ln\gamma_1^{SAR} = ln\gamma_1^{SAI} + ln\gamma_1^{Int} = ln\frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + \chi\varphi_2^2}$$

On a : 1/ $\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{x_1}{Px_2} = \frac{x_1}{P(1 - x_1)} \Rightarrow P(1 - x_1)\varphi_1 = \varphi_2 x_1 \Rightarrow P\varphi_1 - P\varphi_1 x_1 = \varphi_2 x_1$

$\frac{\varphi_1}{x_1} = \frac{\varphi_2}{P} + \varphi_1 = \frac{\varphi_2}{P} + 1 - \varphi_2 = 1 + \varphi_2(\frac{1}{P} - 1)$

2/ $\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + P(1 - x_1)} \Rightarrow \varphi_1(x_1 + P(1 - x_1)) = x_1 \Rightarrow \varphi_1 x_1 + P\varphi_1 - P\varphi_1 x_1 = x_1$

$\Rightarrow x_1(1 - \varphi_1 + P\varphi_1) = P\varphi_1 \Rightarrow \frac{\varphi_1}{x_1} = \frac{1}{P}((1 - \varphi_1) + P(1 - \varphi_2))$

$\frac{\varphi_1}{x_1} = \frac{1}{P}(\varphi_2 + P - P\varphi_2) = 1 + \frac{\varphi_2}{P}(1 - P) \Rightarrow \frac{\varphi_1}{x_1} = 1 + \varphi_2\left(\frac{1}{P} - 1\right)$

$$\boxed{ln\gamma_1^{SAR} = ln\left[1 + \left(\frac{1}{P} - 1\right)\varphi_2\right] - \left(\frac{1}{P} - 1\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2}$$

3/ Détermination du paramètre χ :

$$ln\gamma_1^{SAR} = ln\gamma_1^{SAI} + ln\gamma_1^{Int} \Rightarrow n\gamma_1^{SAR} - ln\gamma_1^{SAI} = ln\gamma_1^{Int} \Rightarrow ln\frac{\gamma_1^{SAR}}{\gamma_1^{SAI}} = ln\gamma_1^{Int} = \chi\varphi_2^2$$

Et $P_1 = P_1^0 x_1 \gamma_1^{SAR}$ et $P_1' = P_1^0 x_1 \gamma_1^{SAI} \Rightarrow \frac{\gamma_1^{SAR}}{\gamma_1^{SAI}} = \frac{P_1}{P_1'}$

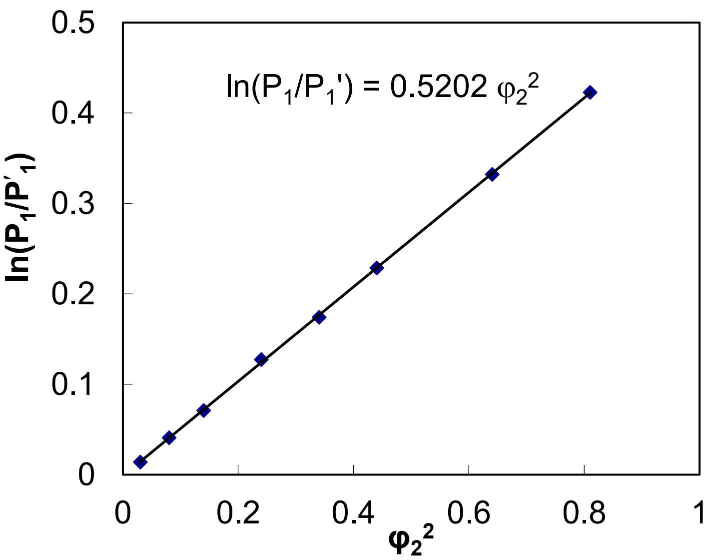
Donc : $ln\frac{\gamma_1^{SAR}}{\gamma_1^{SAI}} = ln\frac{P_1}{P_1'} = \chi\varphi_2^2$

Calculons et traçons $ln\frac{P_1}{P_1'} = f(\varphi_2^2)$ qui doit être une droite qui passe par l'origine dont la pente égale χ.

$$\varphi_2 = \frac{Pn_2}{n_1+Pn_2} = \frac{Px_2}{x_1+Px_2} = \frac{1}{1+(1/P)\frac{1-x_2}{x2}}$$

X_2	0.001	0.002	0.003	0.005	0.007	0.01	0.02	0.045
$ln(P_1/P'_1)$	0.014	0.041	0.071	0.0127	0.0174	0.229	0.332	0.423
φ^2_2	0.03	0.08	0.14	0.24	0.34	0.44	0.64	0.81

Le graphe $ln\frac{P_1}{P_1'} = f(\varphi_2^2)$



D'après le graphe le paramètre **χ=0.5202**