

Fiche de TD 1

*Thermodynamique des solutions*

**Exercice 1 : Volumes molaires partiels**

On veut préparer **un litre** d'une solution **A** en mélangeant **600 ml** d'eau (sol 1) et **400 ml** d'éthanol (sol 2).

- 1- Peut-on avoir la solution **A** à partir des deux solutions : (sol 1) et (sol 2) ?
- 2- Quels sont alors les **volumes** de (sol 1) et de (sol 2) qu'il faut mélanger pour obtenir un mélange **demême composition** que la solution **A** et ayant un volume égale à **1 litre** ?
- 3- On considère une **solution B** de ces deux constituants de composition  $x_1=0.75$ . Sachant que **1 Kg** de cette solution contient **10 moles** de (sol 2), calculer sa **masse volumique**.

**Données :** Masses volumiques (g/ml) :  $\rho_{(\text{sol } 1)} = 1$   $\rho_{(\text{sol } 2)} = 0.7852$

Masses molaires (g/mol) :  $M_{(\text{sol } 1)} = 18$   $M_{(\text{sol } 2)} = 46$

Volumes molaires partiels pour quelques valeurs de  $x_2$  (*fraction molaire de l'éthanol*).

$x_2$	0.1	0.13	0.17	0.25
$\bar{V}_1$ ml/mol	18	17.95	17.80	17.56
$\bar{V}_2$ ml/mol	52.52	54	54.83	55.76

**Exercice 2 : Potentiel chimique et notion de fugacité**

- Calculer le **changement** du **potentiel chimique** d'un gaz parfait lorsque la pression augmente d'une façon isotherme de **92 kPa** à **252 kPa** à **30°C**.
- Qu'elle sera la variation du potentiel chimique de l'eau liquide et celle de l'eau gaz à **25°C**, lorsque la pression varie de  $P_0 = 1$  bar à  $P_0 = 10$  bars. Discuter. ( $V_{\text{eau liq}}^*$  à  $25^\circ\text{C} = 18 \text{ cm}^3$ ).
- Un ballon fermé de **1 L** contient, à la température de **300K**, du monoxyde de carbone **CO** et du dioxyde de carbone **CO<sub>2</sub>**.

**1-** Calculer le **potentiel chimique** de **chaque gaz** considéré comme étant parfait.

**2-** Quelle est l'**enthalpie libre** du mélange ?

**Données :** à **300 K** et sous  $P^\circ=1 \text{ atm}$  :  $\mu^\circ_{(\text{CO})} = -169 \text{ KJ mol}^{-1}$  et  $\mu^\circ_{(\text{CO}_2)} = -458 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

$n_{(\text{CO})} = 10^{-2} \text{ mol}$  et  $n_{(\text{CO}_2)} = 3.10^{-2} \text{ mol}$ .

- Calculer la **fugacité** de l'ammoniac à **298K** en utilisant l'équation d'état de **Virriel** sous une pression de **1 bar** puis **50 bars**. On donne :  $B = -261 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  à **298K**.

Sachant que :  $\ln(f/P) = \int_0^P (Z - 1) \cdot dp/p$  et  $Z = 1 + (B/RT) \cdot P$

**Exercice 3 : solutions réelles : mélange eau-propanol**

Les pressions partielles des mélanges d'eau (1) et de **propanol (2)**, mesurés à **25 °C**, sont représentées en fonction de la fraction molaire **x<sub>2</sub>** du **propanol** dans la phase liquide.

<b>x<sub>2</sub></b>	0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	0.95	1
<b>P<sub>2</sub></b> (mm Hg)	0	5.05	10.8	12.7	13.6	14.2	15.5	17.8	19.4	20.8	21.8
<b>P<sub>1</sub></b> (mm Hg)	23.8	23.5	23.2	22.7	21.8	21.7	19.9	13.4	8.1	4.2	0

- 1- Tracer le **diagramme** donnant les variations des pressions de vapeur **P<sub>1</sub>** et **P<sub>2</sub>** en fonction de **x<sub>2</sub>**. Le mélange **eau-propanol** est-il **idéal** ?
- 2- Discuter **l'allure** des courbes précédentes au voisinage de **x<sub>2</sub> = 0** et **x<sub>2</sub> = 1**.
- 3- Calculer les **coefficients d'activité**  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  des constituants du mélange pour **x<sub>2</sub> = 0.2** en se référant aux constituants **purs**.
- 4- En déduire l'**enthalpie libre d'excès**  $\Delta G_{\text{mélange}}$ .
- 5- Calculer les **coefficients d'activité**  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  des constituants pour **x<sub>2</sub> = 0.2** en se référant aux constituants infiniment **dilués** ..... **Application pour étudiant**

**Exercice 4 : Règle des phases et tension de vapeur**

- A-** Calculer la variance d'un corps à l'état **pur**, sur les **courbes d'équilibres** et en **point Triple sur le diagramme d'équilibre d'un corps pur** (exemple : **H<sub>2</sub>O**). Discuter.
- B-** Dans une pièce fermée de **40m<sup>3</sup>**, on place un récipient ouvert contenant **0,5 litre** d'eau : la température y est **20°C** et le taux d'humidité **65%\***.
- 1- Quel volume en **restera-t-il** dans le récipient ? On donne : la pression de vapeur de l'eau à **20°C = 23mbar**.

\*La pression partielle de la vapeur d'eau est **65%** de la pression de vapeur saturante à cette température.