

Fiche de TD 1

Thermodynamique des solutions

Exercice 1 : Volumes molaires partiels

On veut préparer **un litre** d'une solution 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**.
- Quelle sera la variation du potentiel chimique de l'eau liquide et celle de l'eau gaz à **25°C**, lorsque la pression varie de **P₀ = 1 bar** à **P₀ = 10 bars**. Discuter. ($V^*_{\text{eau liq}} \text{ à } 25^\circ\text{C} = 18 \text{ cm}^3$).
- Un ballon fermé de **1 L** contient, à la température de **300K**, du monoxyde de carbone **CO** et du dioxyde de carbone **CO₂**.

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 **P⁰=1 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 **x₂** du **propanol** dans la phase liquide.

x ₂	0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	0.95	1
P₂ (mm Hg)	0	5.05	10.8	12.7	13.6	14.2	15.5	17.8	19.4	20.8	21.8
P₁ (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 **P₁** et **P₂** en fonction de **x₂**. Le mélange **eau-propanol** est-il **idéal** ?
- 2- Discuter **l'allure** des courbes précédentes au voisinage de **x₂ = 0** et **x₂ = 1**.
- 3- Calculer les **coefficients d'activité** γ_1 et γ_2 des constituants du mélange pour **x₂ = 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** γ_1 et γ_2 des constituants pour **x₂ = 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 : **H₂O**). Discuter.
- B-** Dans une pièce fermée de **40m³**, 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.