

**EXERCICE 1**

On dissout dans l'éther E [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) O] un composé organique A de formule [C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O]<sub>n</sub> avec n un nombre entier la solution obtenue est parfaite.

**a-**Déterminer la pression totale dans la vapeur en équilibre avec le liquide en fonction de X<sub>A</sub> (fraction molaire de A dans le liquide) P<sub>A</sub><sup>o</sup>, P<sub>E</sub><sup>o</sup> se sont des pressions de vapeur saturante de A et E.

**b-**à la température de l'expérience ,on néglige P<sub>A</sub><sup>o</sup> devant P<sub>E</sub><sup>o</sup> alors Exprimer en fonction de X<sub>A</sub> LA variation relative de la pression de vapeur qui surmonte l'éther quand on dissout une faible quantité de A dans l'éther.

**C-**on dissout à 20°C, 10gr de A dans 100gr de l'éther (P<sub>E</sub><sup>o</sup>=440mmHg à 20°C) et on mesure la pression de vapeur de solution soit P=420mmHg, Déduire de cette mesure la masse molaire de A et la valeur de l'entier n ?

**EXERCICE2**

Dans une expérience on dissout 4.94gr de benzoate d'éthyle dans 200gr de benzène, la pression de vapeur du benzène est abaissée à 80°C de 751.9 mm Hg à 742.6 mm Hg .

Calculer la masse moléculaire M<sub>2</sub> de ce produit.

On donne la masse moléculaire de benzène égale 78g/mol.

**EXERCICE 3**

Soit un mélange liquide à deux constituants A et B , l'étude de la composition et de la pression de phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide montre que le mélange liquide n'est pas idéal. eL'écart à l'idéalité est décrit pour chaque constituant de la phase liquide par la grandeur sans dimension appelé coefficient d'activité telle que:

$$\mu_i^L(T, p, x_i^L) = \mu_{i,x}^{*L}(T, p) + RT \ln(\gamma_{i,x}^L x_i^L)$$

Ou i désigne le constituant A ou le constituant B et  $\mu_{i,x}^{*L}(T,P)$  le potentiel chimique du liquide purs à la température T et la pression P afin de condenser les notations on :  $\gamma_{i,x}^{\circ,L} = \gamma_i$  ainsi que :

$$RT \ln(\gamma_A) = \lambda_{A,1}(T, p) \cdot x_B^f + \lambda_{A,2}(T, p) \cdot (x_B^f)^2$$

$$RT \ln(\gamma_B) = \lambda_{B,1}(T, p) \cdot x_A^f + \lambda_{B,2}(T, p) \cdot (x_A^f)^2$$

1-Montrer que les expressions de coefficients d'activité sont compatibles avec les comportements asymptotiques attendus.

2-En appliquant la relation de Gibbs-DUHEM à la phase liquide, montrer que les fonctions  $\lambda_A(T, P)$  et  $\lambda_B(T, P)$  sont nulles.

3-Exprimer le volume molaire partiel de chaque constituant en fonction du volume molaire du corps pur, Calculer la variation de volume  $\Delta V_{\text{mix}}$  observée lors du mélange de la quantité de matière  $X_A^I$  de A corps pur avec la quantité de matière  $X_B^I$  de B corps pur.

4-Exprimer l'entropie molaire partielle de chaque constituant en fonction de l'entropie molaire des corps purs. Commenter les résultats ?

5- Exprimer l'enthalpie molaire partielle de chaque constituant en fonction de l'enthalpie molaire de Corps purs. Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H_{\text{mix}}$  observées lors de mélange de la quantité de  $X_A^I$  et  $X_B^I$ .

## Solution de TD :

### EXERCICE 1 :

a)- la pression totale dans la phase vapeur est égale à la somme des pressions partielles

$$P = P_A + P_E$$

On appliquant la loi de RAOULT :  $P = P_A^{\circ} X_A + P_E^{\circ} X_E = X_A(P_A^{\circ} - P_E^{\circ}) + P_E^{\circ}$

## TD DE CHAPITRE II

2019-2020

b)- On néglige  $P^{\circ}A$  devant  $P^{\circ}E$  la relation devient :

$$P = - X_A P^{\circ}E + P^{\circ}E$$

La variation relative de la pression de vapeur qui surmonte l'éther quand on dissout une faible quantité de A dans l'éther est :

$$X_A = \frac{P^{\circ}E - P}{P^{\circ}E}$$

C)- On dissout 10gr de A dans 100gr d'éther avec :

$$P^{\circ}E = 440 \text{ mm Hg et } P = 420 \text{ mm Hg à } T = 20^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Donc } X_A = \frac{440 - 420}{440} = 0.0454$$

Le nombre de mole de l'éther dans 100gr est de :  $n_E = \frac{100}{74} = 1.351 \text{ mole}$

On a  $X_A = \frac{n_A}{n_A + n_E}$  Alors  $n_A = X_A n_E = 1.351 * 0.0454 = 0.0613 \text{ mole}$

Donc 0.0613 mole ont une masse de 10gr alors la masse molaire de A est :

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} = \frac{10}{0.0613} = 163.13 \text{ gr / mole}$$

On peut calculer la masse molaire de composé A d'après sa formule cad ;

$$n ( 12 * 11 + 1 * 15 + 16 * 1 ) = 163.13$$

$$n = 1$$

Le composé A est  $C_{11}H_{15}O$

### **EXERCICE 2 :**

D'après l'expérience on a un mélange entre le benzène et le benzoate à  $80^{\circ}\text{C}$  on aura un abaissement de pression de vapeur donc l'application de la loi de RAOULT est très important tel

$$\text{que : } P_T = \sum X_i P_i^{\circ}$$

## TD DE CHAPITRE II

2019-2020

Le probleme de trouver la masse molaire  $M_2 = ?$

Alors  $M_2 = \frac{m_2}{n_2}$  (1)

Pour le benzene  $P_1 = X_1 P^{\circ}_1 \rightarrow X_1 = \frac{P_1}{P^{\circ}_1}$  Avec  $X_1 + X_2 = 1 \rightarrow X_2 = 1 - X_1$

$X_2 = 1 - \frac{P_1}{P^{\circ}_1} = \frac{P^{\circ}_1 - P_1}{P^{\circ}_1} = \frac{\Delta P}{P^{\circ}_1}$  (2) avec  $P^{\circ}_1 = 751.9 \text{ mm Hg}$

On a  $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$  (3) Si on suppose que  $n_1 \gg n_2$

Bilan (2) = (3) on obtient  $n_2 = \frac{\Delta P n_1}{P^{\circ}_1}$  (4)

On renplase (4) dans (1) on a  $M_2 = \frac{m_2 P^{\circ}_1}{\Delta P n_1}$  Avec  $n_1 = \frac{m_1}{M_1}$

Alors :  $M_2 = \frac{m_2 P^{\circ}_1 M_1}{\Delta P m_1}$

AN :  $m_1 = 200 \text{ gr}$  ,  $m_2 = 4.94 \text{ gr}$  ,  $P^{\circ}_1 = 751.9 \text{ mm Hg}$  ,  $M_1 = 78 \text{ gr/mol}$

Et  $\Delta P = P^{\circ}_1 - P_1 = 751.9 - 742.8 = 9.3 \text{ mm Hg}$

On trouve que  $M_2 = 155.7 \text{ gr /mol}$

### EXERCICE 3

1. Quand la fraction molaire en B en phase liquide tend vers zéro, le mélange tend vers A corps pur et le terme  $RT \ln(\gamma_A)$  tend vers zéro, soit  $\gamma_A$  vers 1. La référence choisie pour exprimer le potentiel chimique de A est donc bien la référence corps pur. Le même résultat est obtenu pour B.

2. À température et pression fixées, la relation de GIBBS-DUHEM impose :

$$\sum_i x_i^{\ell} d\mu_i^{\ell} = 0$$

la variation de potentiel chimique est due à deux constituant tel que :

$$x_A^{\ell} d\mu_A^{\ell} + x_B^{\ell} d\mu_B^{\ell} = 0.$$

## TD DE CHAPITRE II

2019-2020

:

Pour le potentiel chimique est en fonction de composition de la phase pour l'espèce A .

$$\mu_A^\ell = \mu_{A,x}^{*,\ell}(T, p) + RT \ln x_A^\ell + \lambda_{A,1}(T, p)x_B^\ell + \lambda_{A,2}(T, p)(x_B^\ell)^2.$$

La différentielle de cette relation à température et pression fixée est :

$$d\mu_A^\ell = RT \frac{dx_A^\ell}{x_A^\ell} + \lambda_{A,1} dx_B^\ell + 2\lambda_{A,2} x_B^\ell dx_B^\ell.$$

La même démarche on fait pour le corps B et en remplaçant dans l'équation de Gibbs DUHHEM

On obtient :

$$x_A^\ell \cdot \left( RT \frac{dx_A^\ell}{x_A^\ell} + \lambda_{A,1} dx_B^\ell + 2\lambda_{A,2} x_B^\ell dx_B^\ell \right) + x_B^\ell \cdot \left( RT \frac{dx_B^\ell}{x_B^\ell} + \lambda_{B,1} dx_A^\ell + 2\lambda_{B,2} x_A^\ell dx_A^\ell \right) = 0$$

On a par définition que  $x_A + x_B = 1$  ET  $dx_A = -dx_B$

Et donc

$$-x_A^\ell \cdot (\lambda_{A,1} dx_A^\ell + 2\lambda_{A,2} x_B^\ell dx_A^\ell) + x_B^\ell \cdot (\lambda_{B,1} dx_A^\ell + 2\lambda_{B,2} x_A^\ell dx_A^\ell) = 0.$$

la simplification l'équation de Gibbs DUHHEM devint un polynôme de deuxième degré

$$-x_A^\ell \cdot (\lambda_{A,1} + 2\lambda_{A,2}(1 - x_A^\ell)) + (1 - x_A^\ell) \cdot (\lambda_{B,1} + 2\lambda_{B,2}x_A^\ell) = 0$$

$$2(\lambda_{A,2} - \lambda_{B,2}) \cdot (x_A^\ell)^2 - (\lambda_{A,1} + \lambda_{B,1} + 2(\lambda_{B,2} - \lambda_{A,2})) \cdot x_A^\ell + \lambda_{B,1} = 0.$$

La solution de cette relation est :

- $\lambda_{A,2} = \lambda_{B,2}$
- $\lambda_{A,1} + \lambda_{B,1} + 2(\lambda_{B,2} - \lambda_{A,2}) = 0$
- $\lambda_{B,1} = 0$

On trouve que :

$$\lambda_{A,1} = \lambda_{B,1} = 0 \quad \text{et} \quad \lambda_{A,2} = \lambda_{B,2} = \lambda$$

où  $\lambda$  est une fonction de la température et de la pression.

3. Pour un système à deux constituants, la différentielle de l'enthalpie libre de la phase liquide en variables  $(T, p, n_A, n_B)$  s'écrit :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A^\ell dn_A + \mu_B^\ell dn_B.$$

La définition du volume molaire partiel de A et l'application du théorème de SCHWARZ conduisent à :

$$\bar{V}_A = \left( \frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} = \left( \frac{\partial \mu_A^\ell}{\partial p} \right)_{T, n_A, n_B}.$$

Fixer les quantités de matière  $n_A$  et  $n_B$  c'est fixer la composition du système. En utilisant les expressions des potentiels chimiques, nous obtenons :

$$\bar{V}_A = \left( \frac{\partial \mu_{A,x}^{*,\ell}}{\partial p} \right)_T + \left( \frac{\partial (RT \ln(\gamma_A x_A^\ell))}{\partial p} \right)_T.$$

En tenant compte de l'expression du coefficient d'activité en fonction de la fonction  $\lambda$  et en tenant compte de l'expression du volume molaire du corps pur, noté  $V_{m,A}$ , il vient :

$$\bar{V}_A = V_{m,A} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial p} \right)_T (x_B^\ell)^2.$$

De la même méthode pour le corps B on obtient :

$$\bar{V}_B = V_{m,B} + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial p} \right)_T (x_A^\ell)^2.$$

Le volume molaire de mélange  $\Delta_{\text{mel}}V$  est défini par :

$$\Delta_{\text{mel}}V = x_A^\ell \bar{V}_A + x_B^\ell \bar{V}_B - (x_A^\ell V_{m,A} + x_B^\ell V_{m,B})$$

On conclue que le volume n'est pas une propriété spécifique pour le mélange idéal.

## TD DE CHAPITRE II

2019-2020

4. En procédant de façon comparable à ce qui a été fait pour le volume à la question 3., nous obtenons :

$$\bar{S}_A = \left( \frac{\partial S}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = - \left( \frac{\partial \mu_A^\ell}{\partial T} \right)_{p,n_A,n_B}$$

On remplaçant les termes par leurs relation on obtient :

$$\bar{S}_A = - \left( \frac{\partial \mu_{A,x}^{*,\ell}}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial (RT \ln(\gamma_A x_A^\ell))}{\partial T} \right)_p = s_A^* - R \ln(x_A^\ell) - \frac{\partial \lambda}{\partial T} (x_B^\ell)^2.$$

L'entropie molaire partiel est la somme des trois entropie de corps purs et le melange.

5. En utilisant la relation de GIBBS-HELMHOLTZ, nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_A^\ell}{T} \right) = - \frac{\bar{H}_A}{T^2} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_{A,x}^{*,\ell}}{T} \right) \right)_p + \left( \frac{\partial}{\partial T} (R \ln(\gamma_A)) \right)_p$$

En remplaçant  $\lambda$  par sa relation on trouve :

$$\bar{H}_A = H_{m,A} - T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\lambda}{T} \right) \right)_p (x_B^\ell)^2.$$

On fait la meme pour le corps B .

Un calcul similaire à celui conduit à la question 3. conduit à :

$$\Delta_{\text{mel}} H = -x_A^\ell x_B^\ell T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\lambda}{T} \right) \right)_p = -x_A^\ell (1 - x_A^\ell) T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\lambda}{T} \right) \right)_p.$$

