

Nom :

Section :

Prénoms :

Matricule :

Groupe :

Troisième année LMD – SM / Corrigé de l'épreuve de rattrapage du module de thermodynamique

Exercice 1 (7 pts) : Le comportement thermodynamique d'un gaz pur obéit à l'équation d'état suivante :

$$P = \frac{RT}{(v-b)} + \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$$

Où : P est en atm, v est en $L \text{ mol}^{-1}$; $a = 63.8058 L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ atm K}^{0.5}$; $b = 0.0297 L \text{ mol}^{-1}$ 1) Etablir l'expression de l'énergie interne résiduelle ΔU_{res} suivante : $\Delta U_{\text{res}} = \int_{\infty}^v \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv$

Réponse :

Par définition, l'énergie interne résiduelle est donnée par : $\Delta U_{\text{res}} = \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv - \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial U^*}{\partial v} \right)_T dv$ (1)Où : U représente l'énergie interne du gaz réel et U^* celle du gaz parfait.

- Pour le gaz parfait, d'après la 1^{ère} loi de Joule, $U^* = f(T)$: donc $\left(\frac{\partial U^*}{\partial v} \right)_T = 0$
- Pour le gaz réel, $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T$ est non nulle.

L'expression (1) de l'énergie interne résiduelle, se réduit alors à : $\Delta U_{\text{res}} = \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T dv$ (2)L'énergie interne est donnée par : $U = F + TS$.

Par conséquent :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T + S \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_T$$

Où : $\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = -P$ (car $dF = -PdV - SdT$) ; $\left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ (relation de Maxwell) ; $\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_T = 0$ D'où : $\left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ Finalement, on obtient : $\Delta U_{\text{res}} = \int_{\infty}^v \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv$ (3)2) Calculer l'énergie interne résiduelle molaire du gaz, ΔU_{res} , à 373 K pour $v = 0.22 L \text{ mol}^{-1}$

Réponse :

Le gaz réel étudié obéit à l'équation d'état suivante : $P = \frac{RT}{(v-b)} + \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$ donc : $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{1}{2} \frac{a T^{-\frac{3}{2}}}{v(v+b)}$ L'équation (3) s'écrit alors : $\Delta u_{\text{res}} = \int_{\infty}^v \left[-\frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}} + T \left(\frac{RT}{(v-b)} - \frac{1}{2} \frac{a T^{-\frac{3}{2}}}{v(v+b)} \right) \right] dv$

$$\Delta u_{\text{res}} = \int_{\infty}^v \left[-\frac{a T^{-\frac{1}{2}}}{v(v+b)} - \frac{1}{2} \frac{a T^{-\frac{1}{2}}}{v(v+b)} \right] dv = \int_{\infty}^v \left[-\frac{3}{2} \frac{a T^{-\frac{1}{2}}}{v(v+b)} \right] dv = \left(\frac{-3a T^{-\frac{1}{2}}}{2b} \right) \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{dv}{v} \right) - \left(\frac{dv}{(v+b)} \right) \right] = \left(\frac{-3a T^{-\frac{1}{2}}}{2b} \right) \left[\ln \frac{v}{(v+b)} \right]_{\infty}^v$$

quand $v \rightarrow \infty \frac{v}{(v+b)} \rightarrow 1$ donc $\ln \frac{v}{(v+b)} \rightarrow 0$ Finalement : $\Delta u_{\text{res}} = \left(\frac{-3a T^{-\frac{1}{2}}}{2b} \right) \ln \frac{v}{(v+b)}$ AN : $\Delta u_{\text{res}} = 21.13 L \text{ atm mol}^{-1}$

Exercice 2 (7 pts)

Les variations de l'enthalpie libre molaire totale de mélange, g^M , en fonction de la composition, du système binaire *n* hexane (1) + pyridine (2), sont reportées ci-dessous :

1) Compléter le tableau en justifiant votre réponse.

Réponse :

x_1	0.00	0.05	0.1	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00
$g^M / J \text{ mol}^{-1}$	0	-132	-156	-156	-148	-130	-122	-125	-132	-156	-170	-172	-160	-130	0

Les valeurs de la grandeur g^M sont nulles pour les valeurs 0 et 1 de la fraction molaire x_1 , car ces compositions correspondent à celles des deux systèmes « corps purs », respectivement, 1 et 2, séparés.

Représenter graphiquement les variations de g^M en fonction de x_1 . (Papier millimétré fourni). Indiquer l'échelle.

Réponse : voir graphe sur feuille de papier millimétré

2) Le système présente-t-il une lacune de miscibilité ? Justifiez votre réponse.

Réponse :

La courbe représentative des variations de g^M en fonction de x_1 , présente deux valeurs minimales pour des valeurs de x_1 différentes et une partie de cette courbe présente une concavité orientée vers le bas, ce qui correspond à la condition d'instabilité de diffusion : $\left(\frac{\partial^2 g^M}{\partial x_1^2} \right)_{(T,P)} < 0 \rightarrow$ Le mélange présente une lacune de miscibilité.

3) Si oui, déterminer la composition des phases liquides en équilibre.

Réponse :

En traçant la droite tangente commune aux deux points minimaux présentés par la courbe, on obtient les valeurs de x_1 pour les deux phases liquides, α et β , en équilibre. Soient : $x_1^{(\alpha)} = 0.12$ et $x_1^{(\beta)} = 0.83$

Exercice 3 (7 pts)

L'enthalpie libre molaire totale d'excès, g^E , du mélange liquide binaire Benzène (1) + tétra-décane (2), peut être exprimée comme suit :

$$g^E = AB x_1 x_2 / (Ax_1 + Bx_2) \quad (1)$$

Où : x_1 et x_2 représentent les fractions molaires des constituants 1 et 2, respectivement. Les coefficients A et B dépendent de la température seulement.

1) Mettre l'expression (1) sous la forme : $Y = \alpha x_1 + \beta$

Réponse :

En inversant l'expression (1) on obtient la relation ci-dessous :

$$x_1 x_2 / g^E = (Ax_1 + Bx_2) / AB$$

En réarrangeant l'équation précédente on aura : $x_1 x_2 / g^E = (1/B) x_1 + (1/A) x_2$

Sachant que, $x_2 = 1 - x_1$, on obtient finalement : $x_1 x_2 / g^E = (1/B - 1/A) x_1 + (1/A)$

On pose : $Y = x_1 x_2 / g^E$; $\alpha = (1/B - 1/A)$; $\beta = (1/A)$

On obtient finalement : $Y = \alpha x_1 + \beta$

- 1) Les paramètres α et β , peuvent être déterminés en utilisant les données expérimentales reportées dans le tableau ci-dessous. Expliquez comment et déterminer leurs valeurs.

Réponse :

- Méthode graphique :

On reporte graphiquement les variations de la grandeur $Y \cdot 10^3$ en fonction de x_1 . On obtient une droite, dont la pente est $\alpha = -1.98 \cdot 10^{-3}$ et dont l'ordonnée à l'origine est $\beta = 2.28 \cdot 10^{-3}$

- Méthode analytique :

la valeur de α est calculée comme suit : $\alpha = \frac{(Y(x_1=0.758) - Y(x_1=0.213))}{0.213 - 0.758} = -1.94 \cdot 10^{-3}$

la valeur de β est calculée comme suit : $\beta = Y(x_1 = 0.758) - \alpha \cdot 0.758 = 2.277 \cdot 10^{-3}$

- 3.1. En déduire les valeurs des coefficients A et B de l'équation (1)

Réponse :

On a posé précédemment : $\alpha = (1/B - 1/A)$ et $\beta = (1/A)$

Donc : $A = 1/\beta = 439$ $B = 1/(\alpha + \beta) = 3033$

- 3.2. Recalculer l'enthalpie libre molaire totale d'excès, g^E_{calc} , pour chacune des valeurs de x_1 . (Compléter le tableau). Commentez les résultats.

Réponse :

On injecte les valeurs des constantes A et B dans l'expression initiale de g^E et on calcule g^E_{cal} pour chaque x_1 . On obtient les résultats ci-dessous :

x_1	0.213	0.405	0.502	0.613	0.758
$g^E / \text{J mol}^{-1}$	90	162	197	228	229
$g^E_{\text{cal}} / \text{J mol}^{-1}$	90.00	161.88	192.35	218.96	229.00

Les valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales. L'équation proposée permet de représenter correctement les variations de g^E en fonction de x_1 du système étudié.

Nom :

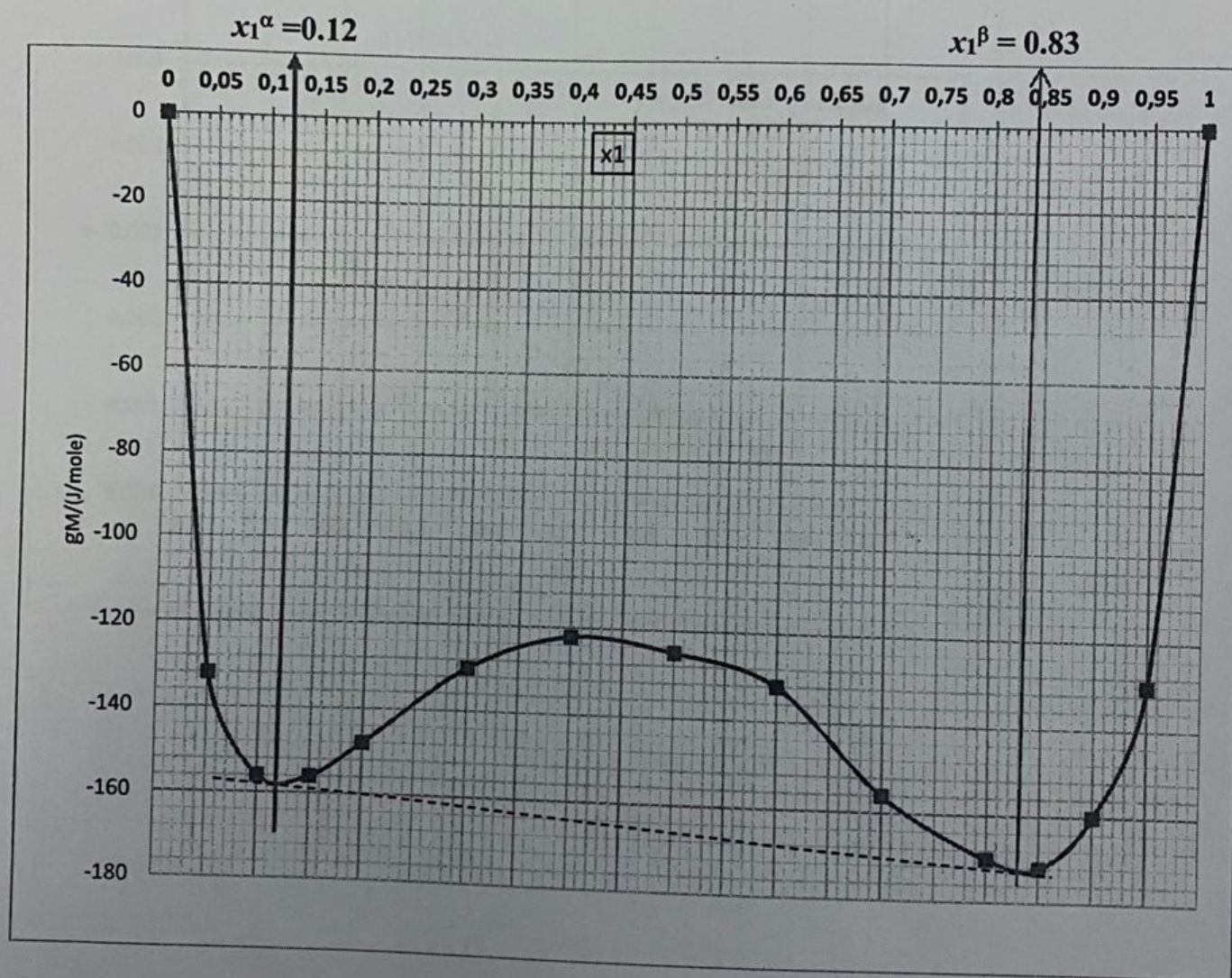
Prénoms :

Matricule :

Section :

Groupe :

Troisième année LMD – SM
Corrigé Epreuve de rattrapage du module de thermodynamique
Durée 1h30mn



Nom :

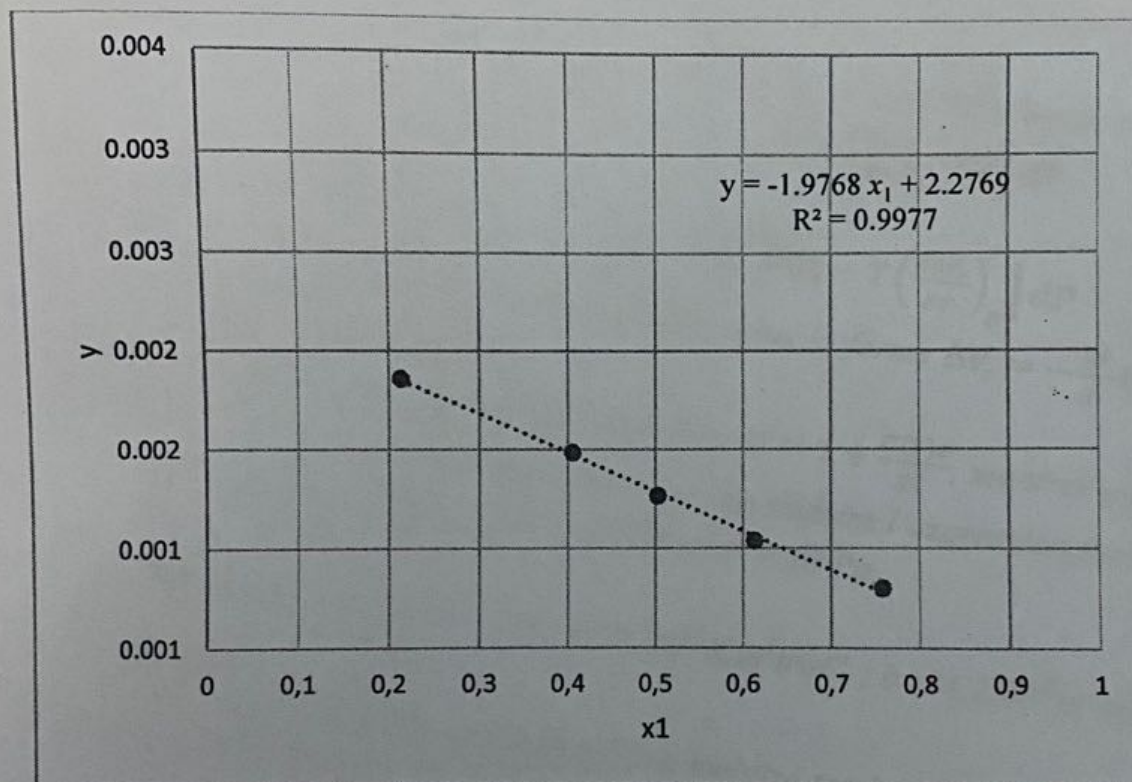
Prénoms :

Matricule :

Section :

Groupe :

Troisième année LMD – SM
Corrigé Epreuve de rattrapage du module de thermodynamique
Durée 1h30mn



Troisième année LMD – SM Module : Thermodynamique des solutions
Epreuve de rattrapage ⊕ corrigé

Exercice 1 :

Le volume résiduel d'un gaz est défini par : $\Delta V_r = V^* - V$ où V^* est le volume molaire du gaz parfait et V , celui du gaz réel. Cette grandeur a la particularité d'être finie et accessible expérimentalement. On se propose alors de déterminer la grandeur résiduelle ΔH_r en fonction de ΔV_r .

- a) Montrer que la grandeur résiduelle ΔH_r est donnée par l'expression suivante:

$$\Delta H_r = \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial V_r}{\partial T} \right)_P - V_r \right] dP$$

En déduire que :

$$\Delta H_r = \int_0^P \left[\Delta V_r - T \left(\frac{\partial \Delta V_r}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

- b) Montrer que ΔV_r peut se mettre sous la forme $\Delta V_r = -\frac{RT}{P} (Z - 1)$ où Z est le facteur de compressibilité.
 c) Si le gaz est décrit par l'équation $Z = 1 + \frac{B(T)P}{RT}$, montrer que le volume résiduel ΔV_r reste fini quand P tend vers zéro. En déduire l'expression finale de ΔH_r .
 d) Calculer ΔH_r à $T = 283 \text{ K}$ et $P = 10 \text{ Pa}$.

Données : $B(T) = \frac{a}{T} + b$; $a = -2,05 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$; $b = 21,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2 :

L'expression de l'enthalpie libre molaire totale d'excès dans la théorie de Flory des solutions athermiques est donnée pour un mélange binaire par la relation suivante :

$$\frac{g_F}{RT} = \left[x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right] \quad (1)$$

où φ_1 et φ_2 sont les fractions volumiques des constituants (1) et (2).

- a) Montrer que le coefficient d'activité du constituant (2), supposé être le soluté, peut se mettre sous la forme :

$$\ln \gamma_{2F} = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + (1 - m) \varphi_1 \quad (2)$$

Où m est tel que $\frac{x_2}{v_1} = m$

Calculer γ_{2F} à $x_1 = 0,5$ et le comparer avec $\gamma_{2\text{exp}}(0,5)$

- b) L'expression (1) peut être modifiée en introduisant un terme correctif, de sorte que :

$$\frac{g_C}{RT} = \frac{g_F}{RT} + A_{12} x_1 x_2 \quad (3)$$

où A_{12} est une constante.

De quel phénomène le terme correctif peut-il tenir compte? Montrer que :

$$\ln \gamma_{2C} = \ln \gamma_{2F} + A_{12} x_1^2 \quad (4)$$

- c) Calculer γ_{2C} et le comparer avec $\gamma_{2\text{exp}}(0,5)$. Conclusions?

Données : $A_{12} = 0,68$; $\gamma_{2\text{exp}}(0,5) = 1,005$; $m = 10$.

Corrigé

Troisième année LMD – SM Module : Thermodynamique des solutions
Corrigé et barème de l'épreuve de rattrapage

Exercice 1 (8 points)

a) Démonstration de l'expression de ΔH_r :

$$\Delta H_r = \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP \quad (\text{voir cours})$$

2pts

$$\Delta V_r = V^* - V \quad \text{ou} \quad V = V^* - \Delta V_r$$

$$\text{D'où : } T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = T \left[\left(\frac{\partial V^*}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \Delta V_r}{\partial T} \right)_P \right] = V^* - T \left(\frac{\partial \Delta V_r}{\partial T} \right)_P$$

On en déduit :

$$\Delta H_r = \int_0^P \left[\Delta V_r - T \left(\frac{\partial \Delta V_r}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

2pts

b) Etablissement de l'expression de ΔV_r :

$$\Delta V_r = V^* - V = \frac{RT}{P} - Z \frac{RT}{P} = - \frac{RT}{P} (Z - 1)$$

1pt

c) Limite de ΔV_r :

$$Z = 1 + \frac{B(T)P}{RT}. \text{ En remplaçant dans l'expression précédente, on trouve :}$$

$$\Delta V_r = -B(T) = - \left[\frac{a}{T} + b \right] = - \frac{a}{T} - b, \text{ indépendante de la pression } P.$$

ΔV_r est donc bien une quantité finie quand la pression est suffisamment petite (tend vers zéro).

1pt

d) Calcul de ΔH_r :

$$T \left(\frac{\partial \Delta V_r}{\partial T} \right)_P = T \frac{a}{T^2} = \frac{a}{T}$$

$$\Delta H_r = \int_0^P \left[- \frac{a}{T} - b - T \left(\frac{\partial \Delta V_r}{\partial T} \right)_P \right] dP = - \int_0^P \left[\frac{2a}{T} + b \right] dP = - \left[\frac{2a}{T} + b \right] P \quad \underline{1ps}$$

Application numérique :

$$\Delta H_r = -(-2.2,05 \cdot 10^{-3}/283 + 21,2 \cdot 10^{-6})10 = + 0,0408 \text{ J/mol.} \quad \underline{1pt}$$

Exercice 2 (12 points)

a) Expression de $\ln \gamma_{2F}$:

On a: $\frac{g_F^E}{RT} = \left[x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right]$

$$\ln \gamma_{2F} = \frac{g_{2F}^E}{RT} = \left(\frac{\partial (G_F^E/RT)}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

Avec: $(G_F^E/RT) = n(g_F^E/RT)$ et $n = n_1 + n_2$

Dans un premier temps, on peut retrouver la forme courante suivante de $\ln \gamma_{2F}$:

$$\ln \gamma_{2F} = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + 1 - \frac{\varphi_2}{x_2} \quad (\text{établie en TD})$$

Cette dernière équation peut se transformer comme suit:

$$\ln \gamma_{2F} = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + 1 - \frac{\varphi_2}{x_2} = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + (\varphi_1 + \varphi_2) - \frac{\varphi_2}{x_2} = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + \varphi_1 + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{x_2} \right)$$

$$\ln \gamma_{2F} = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + \varphi_1 \left(1 + \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \left(1 - \frac{1}{x_2} \right) \right) = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + \varphi_1 \left(1 - \frac{\varphi_2 x_1}{\varphi_1 x_2} \right)$$

Comme $\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = m \frac{x_2}{x_1}$, on en déduit: $\ln \gamma_{2F} = \ln \left(\frac{\varphi_2}{x_2} \right) + \varphi_1 (1 - m)$ 4pts

Calcul de γ_{2F} : $\frac{\varphi_2}{x_2} = \frac{m}{x_1 + m x_2}$; $\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + m x_2}$

Pour $m=10$ et $x_1 = x_2 = 0,5$, le calcul donne: $\gamma_{2F} = 0,802$

1pt

γ_{2F} calculé par le modèle athermique de Flory s'écarte de manière consistante de la valeur expérimentale. Il y a donc un effet thermique dans le mélange à prendre en considération.

1pt

b) Le terme correctif tient compte de ce que le mélange n'est pas athermique. Ce terme tient donc compte de l'existence d'un effet thermique.

$$\frac{g_C^E}{RT} = \frac{g_F^E}{RT} + A_{12} x_1 x_2$$

L'expression du coefficient d'activité corrigé est alors:

$$\ln \gamma_{2C} = \frac{g_{2C}^E}{RT} = \left(\frac{\partial (G_C^E/RT)}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \text{ Avec } (G_C^E/RT) = n(g_C^E/RT) \text{ et } n = n_1 + n_2$$

$$\ln \gamma_{2C} = \left(\frac{\partial (G_F^E/RT)}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} + \left(\frac{\partial (n A_{12} x_1 x_2)}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

1pt

Le développement donne:

$$\ln \gamma_{2c} = \ln \gamma_{2F} + A_{12} x_1^2$$

3pts

c) Calcul de γ_{2c} :

$$\gamma_{2c} = -0,220 + 0,220 = 0$$

$$D'o\grave{u} \gamma_{2c} = 1,000$$

1pt

Cette valeur est nettement plus proche du résultat expérimental. Ce qui justifie bien le terme correctif.

1pt

Nom :

Section :

Prénoms :

Matricule :

Groupe :

Troisième année LMD – SM
Epreuve finale du module de thermodynamique
Durée 1h30mn

L3
Epreuve Finale

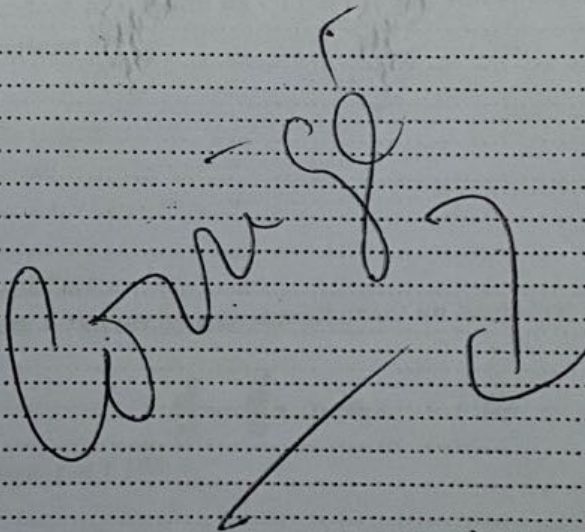
Exercice 1 (8pts): L'étude expérimentale d'un gaz réel à $T=298,15\text{K}$ a donné les résultats suivants :

P(atm)	0	1	5	10	15	20	25	30	35
Z	1,000	0,9924	0,9609	0,9194	0,8748	0,8263	0,7725	0,7111	0,6369

où Z est le facteur de compressibilité du gaz étudié.

On se propose de déterminer expérimentalement le coefficient de fugacité ϕ de ce gaz réel.

- 1) Montrer que le coefficient de fugacité ϕ est tel que : $\ln \phi = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP$



- 2) On pose $Y = \frac{(Z-1)}{P}$. Quelle est la signification géométrique de la quantité $\int_0^P Y dP$ sur le graphe $Y = f(P)$?

- 3) Expliquer brièvement la détermination graphique du coefficient de fugacité ϕ .

- x 4) Déterminer graphiquement le coefficient de fugacité ϕ à $P = 35 \text{ atm}$.

Exercice 2 (12pts):

On se propose de modéliser un mélange binaire liquide (1) + (2) à $t = 25^\circ\text{C}$.

A) Modèle des solutions athermiques de Flory:

Dans ce modèle, l'enthalpie libre molaire totale d'excès est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{g_F}{RT} = \left[x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right] \quad (1)$$

A.1) Etablir les expressions $\ln \gamma_{1F}$ et $\ln \gamma_{2F}$

.....
.....
A.2) Calculer la pression totale de vapeur saturante du mélange $x_1 = 0,5$ avec le modèle de Flory.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
A.3) Comparer le résultat du calcul avec la valeur expérimentale. Le mélange étudié est-il athermique ?

.....
.....
B) Modèle de Flory corrigé :

L'équation (1) peut être corrigée en introduisant un deuxième terme :

$$\frac{g_C^F}{RT} = \frac{g_F^F}{RT} + \chi_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

où $\chi_{12} = \text{constante} = 1,178$

B.1) De quel phénomène est-il tenu compte dans la relation (2) ?

.....
.....
.....
.....
B.2) Etablir les expressions $\ln \gamma_{1C}$ et $\ln \gamma_{2C}$

B.3) Calculer la pression totale de vapeur saturante du mélange à $x_1 = 0,5$ avec le modèle de Flory corrigé.

B.4) Comparer le résultat du calcul avec la valeur expérimentale et conclure.

Données : $v_1 = 90,4 \text{ ml/mol}$; $v_2 = 53,0 \text{ ml/mol}$; $p_1^{\text{sat}} = 224 \text{ mmHg}$; $p_2^{\text{sat}} = 208 \text{ mmHg}$;
 $P_{\text{exp}} = 280 \text{ mmHg}$

Troisième année LMD – SM
Epreuve finale du module de thermodynamique
Correction type

Exercice 1 (8pts): L'étude expérimentale d'un gaz réel à $T=298,15\text{K}$ a donné les résultats suivants :

Tableau 1 :

$P(\text{atm})$	0	1	5	10	15	20	25	30	35
Z	1,000	0,9924	0,9609	0,9194	0,8748	0,8263	0,7725	0,7111	0,6369
$Y.10^3$	-7,55	-7,60	-7,82	-8,06	-8,35	-8,68	-9,10	-9,63	-10,37

où Z est le facteur de compressibilité du gaz étudié.

- 1) Montrer que le coefficient de fugacité ϕ est tel que : $\ln \phi = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP$

Le potentiel chimique d'un gaz réel à la température T et sous une pression P est :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln f = \mu^*(T, P) + RT \ln \phi$$

La différentiation à droite et à gauche donne : $d\mu(T, P) = d\mu^*(T, P) + RT d\ln \phi$

A une température T constante, on a : $d\mu(T, P) = -SdT + v dP = v dP$

On en déduit : $v dP = v^* dP + RT d\ln \phi$ et : $d\ln \phi = \frac{(v-v^*)}{RT} dP$

Sachant que pour un gaz réel $Pv = ZRT$ et pour un gaz parfait $Pv^* = RT$, on obtient la relation demandée :

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP$$

- 2) On pose $Y = \frac{(Z-1)}{P}$. Quelle est la signification géométrique de la quantité $\int_0^P Y dP$ sur le graphe $Y = f(P)$?

L'intégrale $\int_0^P Y dP$ correspond à la surface S comprise entre la courbe $Y = f(P)$, l'axe des abscisses (P) et les verticales $P=0$ et $P=P$.

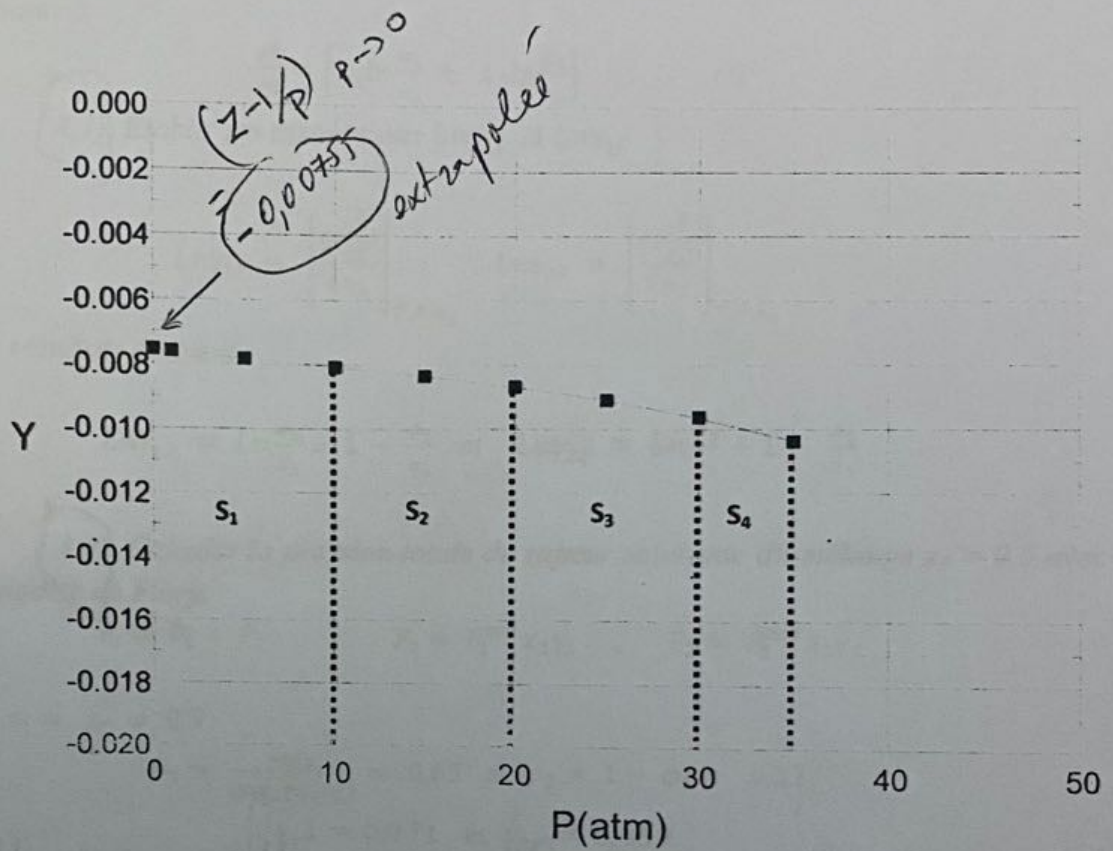
- 3) Expliquer brièvement la détermination graphique du coefficient de fugacité ϕ .

Pour déterminer graphiquement le coefficient de fugacité ϕ , on calcule Y (Tableau 1) aux différentes valeurs de P et on trace le graphe $Y = f(P)$. A $P=0$, la valeur de Y est évaluée de manière graphique (prolongement de la courbe quand $P=0$).

La surface S est alors évaluée au mieux (figures géométriques simples) et en tenant compte de l'échelle utilisée.

- 4) Déterminer graphiquement le coefficient de fugacité ϕ à $P = 35 \text{ atm}$.

Les résultats donnent $\ln \phi = S = -0,3033$ et donc $\phi = 0,738$



Les surfaces S_1, S_2, S_3 et S_4 sont celles de trapèzes.

$$S_1 = - \frac{(0,00755 + 0,00806) \cdot 10}{5} = -0,07805$$

$$S_2 = - \frac{(0,00806 + 0,00868) \cdot 10}{5} = -0,08370$$

$$S_3 = - \frac{(0,00868 + 0,00963) \cdot 10}{5} = -0,09155$$

$$S_4 = - \frac{(0,00963 + 0,01037) \cdot 5}{5} = -0,05000$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 = -0,3033$$

Exercice 2 (12pts):

On se propose de modéliser un mélange binaire liquide (1) + (2) à $t = 25^\circ\text{C}$.

A) Modèle des solutions athermiques de Flory:

Dans ce modèle, l'enthalpie libre molaire totale d'excès est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{g_F^E}{RT} = \left[x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right] \quad (1)$$

A.1) Etablir les expressions $\ln \gamma_{1F}$ et $\ln \gamma_{2F}$

$$\ln \gamma_{1F} = \left[\frac{\partial \left(\frac{g_F^E}{RT} \right)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} ; \ln \gamma_{2F} = \left[\frac{\partial \left(\frac{g_F^E}{RT} \right)}{\partial n_2} \right]_{T, P, n_1}$$

Les résultats donnent :

$$\ln \gamma_{1F} = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} \quad \text{et} \quad \ln \gamma_{2F} = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + 1 - \frac{\varphi_2}{x_2}$$

A.2) Calculer la pression totale de vapeur saturante du mélange $x_1 = 0,5$ avec le modèle de Flory.

$$P_t = P_1 + P_2 \quad ; \quad P_1 = P_1^{\text{sat}} x_1 \gamma_1 \quad ; \quad P_2 = P_2^{\text{sat}} x_2 \gamma_2$$

A $x_1 = x_2 = 0,5$:

$$\varphi_1 = \frac{x_1 v_1}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)} = 0,63 \quad \text{et} \quad \varphi_2 = 1 - \varphi_1 = 0,37$$

$$\gamma_{1F} = 0,971 \quad \text{et} \quad \gamma_{2F} = 0,959$$

$$\text{D'où : } P_t = 208,6 \text{ mmHg}$$

A.3) Comparer le résultat du calcul avec la valeur expérimentale. Le mélange étudié est-il athermique ?

La valeur de la pression calculée est très différente de celle de l'expérience. Le mélange ne peut pas être considéré comme athermique.

B) Modèle de Flory corrigé :

L'équation (1) peut être corrigée en introduisant un deuxième terme :

$$\frac{g_C^E}{RT} = \frac{g_F^E}{RT} + \chi_{12} x_1 x_2 \quad (2)$$

où $\chi_{12} = \text{constante} = 1,178$

B.1) De quel phénomène est-il tenu compte dans la relation (2) ?

Dans le deuxième terme ajouté, il est tenu compte des interactions entre les molécules : ce qui n'est pas le cas dans les solutions athermiques.

B.2) Etablir les expressions $\ln \gamma_{1c}$ et $\ln \gamma_{2c}$

$$\ln \gamma_{1c} = \ln \gamma_{1F} + \chi_{12} x_2^2 \quad \text{et} \quad \ln \gamma_{2c} = \ln \gamma_{2F} + \chi_{12} x_1^2$$

B.3) Calculer la pression totale de vapeur saturante du mélange à $x_1 = 0,5$ avec le modèle de Flory corrigé.

De manière analogue que dans A.2), les calculs donnent :

$$\gamma_{1c} = 1,304 \quad \text{et} \quad \gamma_{2c} = 1,288$$

La pression totale est alors de 280,0 mmHg.

B.4) Comparer le résultat du calcul avec la valeur expérimentale et conclure.

La valeur calculée est la même que celle de l'expérience. Le mélange étudié n'est pas athermique. Il y a donc des interactions non négligeables entre les molécules des deux constituants.

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen final (durée 1H 30)

⊕ corrigé

Exercice 1 :

Un gaz obéit à l'équation d'état $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$ où V est le volume molaire du gaz, P , sa pression et T , sa température. B est supposé être indépendant de la température.

- 1) Etablir l'expression suivante du coefficient de fugacité ϕ :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^*) dP \quad (1)$$

où V^* est le volume molaire du gaz parfait.

- 2) En déduire la valeur de ϕ à $P = 200 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Commenter le résultat.
 3) L'entropie molaire résiduelle ΔS_R du gaz est donnée par la relation :

$$\Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (2)$$

- a) Etablir la relation (2).
 b) Calculer ΔS_R à $P = 200 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$.

Données : $B = 0,02 \text{ L/mol}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Exercice 2 :

- 1) A travers quelles grandeurs thermodynamiques sont exprimées les déviations à l'idéalité dans des solutions en phase liquide ?
 2) On considère une solution binaire parfaite (1) + (2) constituée de N_1 molécules de (1) et de N_2 molécules de (2). Les molécules de type (1) et (2) ont des tailles identiques. Le nombre de combinaisons Ω de $(N_1 + N_2)$ molécules dans un réseau est donné par la relation : $\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$

L'entropie totale de mélange idéale $S_{\text{idéale}}^M$ est liée à Ω par la relation de Boltzmann: $S_{\text{idéale}}^M = k \ln \Omega$, où k est la constante de Boltzmann.

Montrer que l'expression de l'enthalpie libre molaire totale de mélange idéale $g_{\text{idéale}}^M$ pour une solution binaire parfaite est donnée par :

$$g_{\text{idéale}}^M = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

- 3) L'étude thermodynamique expérimentale d'un mélange binaire à 25°C , a conduit aux résultats suivants :

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
$g^M \text{ cal/mol}$	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0

Où g^M est l'enthalpie libre molaire totale de mélange réelle (expérimentale).

En déduire l'enthalpie libre molaire totale d'excès g_{exp}^E (expérimentale) à chaque composition.

- 4) L'expression de l'enthalpie libre molaire totale d'excès dans la théorie des solutions régulières au sens de Hildebrand-Scatchard (HS) est donnée pour un mélange binaire par la relation suivante :

$$g_{\text{HS}}^E = v \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen final (durée 1H 30)
Correction type-barème

Exercice 1 : (8 pts)1) Expression du coefficient de fugacité ϕ :

A température constante, on a :

Pour un gaz parfait : $dg^*(T, P) = V^* dP = RT d \ln P$ (1) (0,5)

Pour un gaz réel : $dg(T, P) = V dP = RT d \ln f$ (2) (0,5)

Les équations (1) et (2) donnent :

$$RT d \ln \left(\frac{f}{P} \right) = (V - V^*) dP$$

Ce qui donne : $\ln \left(\frac{f}{P} \right) = \ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^*) dP$ (3) (1,0)

2) Calcul du coefficient de fugacité ϕ :

Sachant que $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$, on en déduit que $V = \frac{RT}{P} + B$

L'équation (3) devient :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} + B - \frac{RT}{P} \right) dP = \frac{BP}{RT} \quad (4) \quad (1,0)$$

Application numérique : $\phi = \exp \left(\frac{0,02 \cdot 200}{0,082 \cdot 300} \right) = 1,177$

A $P=200$ atm et $T=300$ K, on a bien à faire un gaz réel. L'écart au gaz parfait est notable ($\phi > 1$). (1,0)

3)

a) Expression de ΔS_R :

$$\Delta S_R = S^* - S \quad (0,5)$$

$$d\Delta S_R = dS^* - dS$$

Pour un gaz réel :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{à } T = \text{constante}) \quad (0,5)$$

Pour un gaz parfait et à $T = \text{constante}$: $dS^* = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* dP$. (0,5)

On en déduit : $\Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right] dP$ (0,5)

La relation de Maxwell donne :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{et de manière analogue : } \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^* = - \frac{R}{P}$$

D'où : $\Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - - \frac{R}{P} \right] dP$ (1,0)

b) Calcul de ΔS_R :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^* \quad \text{On en déduit : } \Delta S_R = 0 \quad (1,0)$$

où v est le volume molaire total, φ_1 et φ_2 les fractions de volume des constituants (1) et (2) et δ_1 et δ_2 leurs paramètres de solubilité.

a) Calculer l'enthalpie libre molaire totale d'excès g_{HS}^E dans tout le domaine de composition.

b) Les valeurs théoriques sont elles en accord avec celles de l'expérience ? Conclusion.

5) L'expression (1) peut être modifiée en ajoutant un terme correctif :

$$g_C^E = g_{HS}^E + 2l_{12}v\delta_1\delta_2\varphi_1\varphi_2 \quad (2)$$

Où l_{12} est un paramètre ajustable sur les données expérimentales de g_{exp}^E .

Déterminer la valeur de l_{12} à $x_1 = 0,5$.

a) Calculer les valeurs de g_C^E et les comparer à celles de l'expérience. (Présenter les résultats sous la forme du tableau ci-dessous).

b) Commenter les résultats.

Tableau de résultats

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
g^M (cal/mol)	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0
g_{id}^M (cal/mol)							
g_{exp}^E (cal/mol)							
v (ml/mol)							
φ_1							
φ_2							
g_{HS}^E (cal/mol)							
g_C^E (cal/mol)							

Données :

Formule de Stirling: $\ln(x!) = x\ln x - x$

La constante de Boltzmann k est liée à la constante des gaz parfaits R et au nombre d'Avogadro N par la relation $R = kN$

$$R = 1,987 \text{ cal. Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Constituant	Paramètre de solubilité (cal/ml) ^{1/2}	Volume molaire (ml/mol)
(1)	7,0	80,0
(2)	10,0	100,0

Exercice 2: (12 pts)

- 1) Les déviations à l'idéalité peuvent s'exprimer à travers des grandeurs d'excès, le plus souvent comme g^E ou v^E . (1,0)
- 2) L'application de la formule de Boltzmann développée, donne :

$$S_{\text{idéale}}^M = k \ln \omega = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} = k [\ln((N_1 + N_2)!) - \ln(N_1!) - \ln(N_2!)]$$

En tenant compte de l'approximation de Stirling on obtient :

$$S_{\text{idéale}}^M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2]$$

Ou :

$$S_{\text{idéale}}^M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

$$S_{\text{idéale}}^M = k[N_1 \ln(N_1 + N_2) + N_2 \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

$$S_{\text{idéale}}^M = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{(N_1 + N_2)} + N_2 \ln \frac{N_2}{(N_1 + N_2)} \right] \quad (1,0)$$

Sachant que : $R = kN$, $\frac{N_1}{N} = n_1$, $\frac{N_2}{N} = n_2$, $\frac{N_1}{(N_1 + N_2)} = x_1$ et $\frac{N_2}{(N_1 + N_2)} = x_2$, on obtient

$$S_{\text{idéale}}^M = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (1,0)$$

La grandeur molaire est donnée en divisant les deux membres de cette dernière expression par le nombre de moles total $n = n_1 + n_2$. ce qui donne :

$$S_{\text{idéale}}^M = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

Et $g_{\text{idéale}}^M = -TS_{\text{idéale}}^M = RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (1,0)$

- 3) $g_{\text{exp}}^E = g^M - g_{\text{id}}^M$ (1,5)
- 4) 4.a : Calcul de g_{HS}^E : $g_{\text{HS}}^E = v \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$ (3,0)

Avec :

$$v = x_1 v_1 + x_2 v_2$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 v_1}{v} \text{ et } \varphi_2 = 1 - \varphi_1$$

4.b : Les valeurs obtenues pour g_{HS}^E sont notablement différentes de celles de l'expérience. Ce qui justifie le terme correctif. (1,0)

- 5) L'évaluation du paramètre l_{12} se fait comme :

$$l_{12} = \frac{(g_{\text{exp}}^E - g_{\text{HS}}^E)}{2v\delta_1\delta_2\varphi_1\varphi_2}$$

A $x_1 = 0,5$, on trouve : $l_{12} = 0,015$ (1,0)

Avec $l_{12} = 0,015$ les valeurs corrigées g_C^E sont les mêmes que celles de l'expérience (Voir graphe). (1,5)

Calculs à 298,15K :

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = 9 \text{ cal/ml}$$

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
$g^M \text{ (cal/mol)}$	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0
$g_{id}^M \text{ (cal/mol)}$	0,0	-192,6	-333,1	-410,6	-333,1	-192,6	0,0
$g_{exp}^E \text{ (cal/mol)}$	0,0	81,6	175,2	246,6	195,8	97,5	0,0
$v \text{ (ml/mol)}$	100	98	95	90	85	83	80
φ_1	0	0,082	0,211	0,444	0,706	0,878	1
φ_2	1	0,918	0,789	0,556	0,294	0,122	0
$g_{HS}^E \text{ (cal/mol)}$	0,0	66,1	142,1	200,0	158,8	79,0	0,0
$g_C^E \text{ (cal/mol)}$	0,0	81,6	175,2	246,6	195,8	97,5	0,0

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen final (durée 1H 30)

Exercice 1 :

(2p5) Un gaz obéit à l'équation d'état $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$ où V est le volume molaire du gaz, P , sa pression et T , sa température. B est supposé être indépendant de la température.

- 1) Etablir l'expression suivante du coefficient de fugacité ϕ :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^*) dP \quad (1)$$

où V^* est le volume molaire du gaz parfait.

- (2p5) 2) En déduire la valeur de ϕ à $P = 200 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Commenter le résultat.
 (4p5) 3) L'entropie molaire résiduelle ΔS_R du gaz est donnée par la relation :

$$\Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (2)$$

- a) Etablir la relation (2).
 b) Calculer ΔS_R à $P = 200 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$.

Données : $B = 0,02 \text{ L/mol}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Exercice 2 :

- 1) A travers quelles grandeurs thermodynamiques sont exprimées les déviations à l'idéalité dans des solutions en phase liquide ?
 2) On considère une solution binaire parfaite (1) + (2) constituée de N_1 molécules de (1) et de N_2 molécules de (2). Les molécules de type (1) et (2) ont des tailles identiques. Le nombre de combinaisons Ω de $(N_1 + N_2)$ molécules dans un réseau est donné par la relation : $\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$

L'entropie totale de mélange idéale $S_{\text{idéale}}^M$ est liée à Ω par la relation de Boltzmann : $S_{\text{idéale}}^M = k \ln \Omega$, où k est la constante de Boltzmann.

Montrer que l'expression de l'enthalpie libre molaire totale de mélange idéale $g_{\text{idéale}}^M$ pour une solution binaire parfaite est donnée par :

$$g_{\text{idéale}}^M = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

- 3) L'étude thermodynamique expérimentale d'un mélange binaire à 25°C , a conduit aux résultats suivants :

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
$g^M \text{ cal/mol}$	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0

Où g^M est l'enthalpie libre molaire totale de mélange réelle (expérimentale).

En déduire l'enthalpie libre molaire totale d'excès g_{exp}^E (expérimentale) à chaque composition.

- 4) L'expression de l'enthalpie libre molaire totale d'excès dans la théorie des solutions régulières au sens de Hildebrand-Scatchard (HS) est donnée pour un mélange binaire par la relation suivante :

$$g_{\text{HS}}^E = v \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

où v est le volume molaire total, ϕ_1 et ϕ_2 les fractions de volume des constituants (1) et (2) et δ_1 et δ_2 leurs paramètres de solubilité.

a) Calculer l'enthalpie libre molaire totale d'excès g_{HS}^E dans tout le domaine de composition.

b) Les valeurs théoriques sont elles en accord avec celles de l'expérience?
Conclusion.

5) L'expression (1) peut être modifiée en ajoutant un terme correctif:

$$g_C^E = g_{HS}^E + 2l_{12}v\delta_1\delta_2\phi_1\phi_2 \quad (2)$$

Où l_{12} est un paramètre ajustable sur les données expérimentales de g_{exp}^E .

Déterminer la valeur de l_{12} à $x_1 = 0,5$.

a) Calculer les valeurs de g_C^E et les comparer à celles de l'expérience.

(Présenter les résultats sous la forme du tableau ci-dessous).

b) Commenter les résultats.

Tableau de résultats

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
g^M (cal/mol)	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0
g_{id}^M (cal/mol)							
g_{exp}^E (cal/mol)							
v (ml/mol)							
ϕ_1							
ϕ_2							
g_{HS}^E (cal/mol)							
g_C^E (cal/mol)							

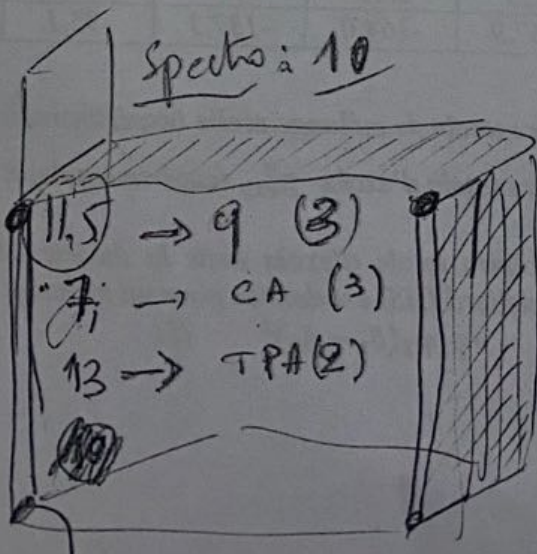
Données :

Formule de Stirling: $\ln(x!) = x\ln x - x$

La constante de Boltzmann k est liée à la constante des gaz parfaits R et au nombre d'Avogadro N par la relation $R = kN$

$$R = 1,987 \text{ cal. Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Constituant	Paramètre de solubilité (cal/ml) ^{1/2}	Volume molaire (ml/mol)
(1)	7,0	80,0
(2)	10,0	100,0



Tequig Farha

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen de rattrapage (durée 1H 30)

+ corrigé

Exercice 1 :

On se propose d'évaluer l'enthalpie résiduelle ΔH_R et la chaleur spécifique résiduelle à pression constante ΔC_{pR} . On utilise pour cela une équation d'état donnée par :

$$Z = 1 + \frac{B(T)P}{RT}$$

où $B(T)$ est le second coefficient du viriel donné par la relation : $B(T) = \alpha + \frac{\beta}{T}$. Les coefficients α et β sont des constantes spécifiques à la substance étudiée.

- 1) Etablir l'expression de ΔH_R .
- 2) Montrer que ΔC_{pR} est donnée par la relation : $\Delta C_{pR} = \left[\frac{d(\Delta H_R)}{dT} \right]_P$ et en déduire son expression finale.
- 3) Calculer ΔH_R et ΔC_{pR} .

Données : $\alpha = 0,04267 \text{ l.mol}^{-1}$; $\beta = -44,39 \text{ l.mol}^{-1}\text{K}$; $P = 10 \text{ atm}$; $T = 298,15\text{K}$

Exercice 2 :

On considère un mélange liquide formé de deux constituants (1) et (2). Les mesures d'équilibre liquide – vapeur à $T=298,15\text{K}$ ont donné les résultats suivants : $P = 300,0 \text{ mmHg}$, $x_1 = 0,50$ et $y_1 = 0,35$.

- 1) Etablir l'expression de $\frac{g_1^E}{RT} = \ln\left(\frac{\varphi_1}{x_1}\right) + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$ dans la théorie de Flory.
- 2) Calculer $\gamma_{1(F)}$ et le comparer à la valeur expérimentale.
- 3) On pose $\frac{g_1^E}{RT} = \left(\frac{g_1^E}{RT}\right) + x_{12} \varphi_2^2$. Que signifie le terme ajouté $x_{12} \varphi_2^2$?
- 4) Calculer γ_1 et le comparer à la valeur expérimentale. Conclusion ?

Données : $P_1^0 = 200,0 \text{ mmHg}$; $x_{12} = 0,2727$; $v_1^0 = 60 \text{ ml/mol}$; $v_2^0 = 120 \text{ ml/mol}$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln\left(\frac{\varphi_1}{x_1}\right) + x_2 \ln\left(\frac{\varphi_2}{x_2}\right)$$

Exercice 3:

A $T=298\text{K}$ les valeurs expérimentales de l'enthalpie libre molaire totale d'excès réduite $\frac{g^E}{RT}$ d'un système binaire liquide, réunies dans le tableau ci-dessous, peuvent être

corrélées à l'aide de l'expression empirique : $\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)]$ (1)

où x_1 représente la fraction molaire x_1 du constituant 1 et A et B sont des constantes ne dépendant que de la température.

- 1) Mettre l'expression (1) sous la forme suivante : $Y = \alpha + \beta X$.
- 2) Déterminer graphiquement les paramètres A et B de l'équation (1).
- 3) Calculer pour un mélange équimolaire ($x_1=0,5$) la valeur de l'enthalpie libre molaire d'excès g^E , à l'aide de l'expression (1). Comparer la valeur obtenue à la valeur expérimentale $(g^E)_{\text{exp}} = 890 \text{ cal/mol}$, pour $x_1 = 0,5$. Conclure.
 (Prendre $R=2 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

x_1	0.15	0.35	0.55	0.70	0.90
(g^E/RT)	1,00	1,55	1,40	1,05	0,35

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen de rattrapage (durée 1H 30)
Correction type – barème

Exercice 1 : (7)1) Expression de ΔH_R :

$$\Delta H_R = H^* - H \quad (1)$$

$$d(\Delta H_R) = d(H^* - H) = dH^* - dH$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

A température constante, on a : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$ et $dH^* = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T^* dP$

Avec $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T^* = 0$ (Deuxième loi de Joule), on aura :

$$d(\Delta H_R) = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{et} \quad \Delta H_R = -\int_0^P \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

D'autre part, on a : $dH = TdS + VdP$

On en déduit : $\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = T\left(\frac{dS}{dP}\right)_T + V \quad (3)$

Sachant que $\left(\frac{dS}{dP}\right)_T = -\left(\frac{dV}{dT}\right)_P$ (Relations de Maxwell), (4)

On en déduit : $\Delta H_R = \int_0^P \left[T\left(\frac{dV}{dT}\right)_P - V \right] dP \quad (5) \quad \underline{2,0 \text{ pts}}$

$$V = \frac{RT}{P} + B(T) \quad \text{et} \quad \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P} + \left(\frac{dB}{dT}\right)_P = \frac{R}{P} - \frac{\beta}{T^2}$$

La relation (5) devient : $\Delta H_R = \int_0^P \left[\frac{RT}{P} - \frac{\beta}{T} - \frac{RT}{P} - \alpha - \frac{\beta}{T} \right] dP$

$$\Delta H_R = \int_0^P \left[-\alpha - \frac{2\beta}{T} \right] dP$$

Ou :

$$\Delta H_R = \left[-\alpha - \frac{2\beta}{T} \right] P \quad (6) \quad \underline{1,0 \text{ pt}}$$

2) Expression de ΔC_{PR} :

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT}\right)_P \quad \text{et} \quad C_P^* = \left(\frac{dH^*}{dT}\right)_P$$

$$\Delta C_{PR} = C_P^* - C_P = \left(\frac{dH^*}{dT}\right)_P - \left(\frac{dH}{dT}\right)_P = \left(\frac{d(H^* - H)}{dT}\right)_P = \left[\frac{d(\Delta H_R)}{dT}\right]_P \quad \underline{1,0 \text{ pt}}$$

La relation (6) donne :

$$\Delta C_{PR} = \frac{2\beta P}{T^2} \quad (7) \quad \underline{1,0 \text{ pt}}$$

3) Calcul de ΔH_R et ΔC_{PR} :

$$\Delta H_R = 0,2550 \text{ l.atm/mol} \quad \text{ou} \quad \Delta H_R = 60,9 \text{ cal/mol} \quad \underline{1,0 \text{ pt}}$$

$$\Delta C_{PR} = -0,01 \text{ l.atm mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{ou} \quad \Delta C_{PR} = -0,242 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \underline{1,0 \text{ pt}}$$

Exercice 2 : (6)1) Expression de $\frac{g_{1(F)}^E}{RT}$:

$$\frac{g_{1(F)}^E}{RT} = \left(\frac{\partial(G^E/RT)}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} = \ln \gamma_{1(F)}$$

$$\ln \gamma_{1(F)} = \ln \left(\frac{\varphi_1}{x_1} \right) + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1}$$

2,0 pts2) Calcul de $\gamma_{1(F)}$:

$$\varphi_1 = \frac{x_1 v_1}{(x_1 v_1 + x_2 v_2)}$$

$$\text{Pour } x_1 = x_2 = 0,5, \quad \varphi_1 = \frac{v_1}{(v_1 + v_2)} = \frac{60}{(60 + 120)} = 0,333$$

$$\ln \gamma_{1(F)} = \ln 0,666 + 1 - 0,666 = -0,0725$$

$$\text{On en déduit : } \gamma_{1(F)} = 0,930$$

0,5 pt

$$\gamma_{1\text{exp}} = \frac{P_1}{P_1^0 x_1} = \frac{P y_1}{P_1^0 x_1}$$

AN :

$$\gamma_{1\text{exp}} = \frac{300,035}{200,05} = 1,050 \quad \underline{1,0 \text{ pt}}$$

$\gamma_{1(F)}$ est inférieur à 1, tandis que $\gamma_{1\text{exp}}$ est supérieur à 1. L'écart entre les deux valeurs est supérieur à 10%. La solution n'est pas strictement athermique. 0,5 pt

3) Signification du terme $\times_{12} \varphi_2^2$:

Le terme $\times_{12} \varphi_2^2$ est un terme interactionnel de type Hildebrand – Scatchard. Il tient donc compte du fait que la solution n'est pas strictement athermique (existence d'un effet thermique).

4) Calcul de γ_1 :

$$\frac{g_1^E}{RT} = \left(\frac{g_{1(F)}^E}{RT} + \times_{12} \varphi_2^2 \right) = \ln \gamma_1 = (\ln \gamma_{1(F)} + \times_{12} \varphi_2^2)$$

AN

$$\ln \gamma_1 = (-0,0725 + 0,2727 \cdot 0,667^2) = 0,0488$$

On en déduit :

$$\gamma_1 = 1,050$$

1,0 pt

γ_1 et $\gamma_{1\text{exp}}$ sont identiques.

Le terme $\times_{12} \varphi_2^2$ prend bien en considération l'existence d'un effet thermique. 1,0 pt

Exercice 3 : (7)

1) Linéarisation de l'expression de g^E/RT : $\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)]$ (1)

1) L'expression (1) peut se mettre sous la forme : $Y = \alpha + \beta X$ comme :

$$\frac{g^E}{RT x_1 x_2} = [A + B(x_1 - x_2)] \quad (a)$$

Ou:

$$\frac{g^E}{RT x_1 x_2} = [(A - B) + 2B x_1] \quad (b)$$

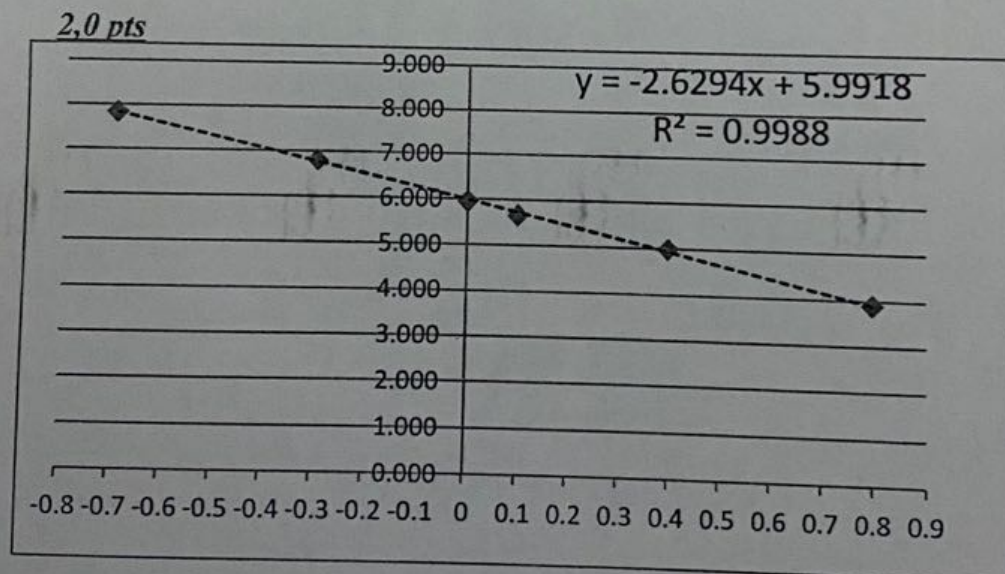
Sous la forme (a): $Y = \frac{g^E}{RT x_1 x_2}$; $\alpha = A$; $\beta = B$ 1,0 pt

Sous la forme (b): $Y = \frac{g^E}{RT x_1 x_2}$; $\alpha = A - B$; $\beta = 2B$

2) Graph $Y = \frac{g^E}{RT x_1 x_2} = f(x_1 - x_2)$:

x_1	0,15	0,35	0,5	0,55	0,7	0,9
g^E/RT	1,000	1,550	1,490	1,400	1,050	0,350
$(g^E/RT)/x_1 x_2$	7,843	6,813	5,960	5,657	5,000	3,889
$x_1 - x_2$	-0,7	-0,3	0	0,1	0,4	0,8

1,0 pts



L'ordonnée à l'origine donne: $A = +5,991$

La pente donne pour valeur: $B = -2,629$

1,0 pt

3) Calcul de g^E à $x_1 = 0,5$:

$A x_1 = 0,5$, on a $\frac{g^E}{RT} = 1,490$

Ce qui donne: $g^E = 1,490 \cdot RT = 1,490 \cdot 2.298 = 888 \text{ cal/mol}$

1,0 pt

Cette dernière valeur est pratiquement celle de l'expérience, ce qui signifie que le polynôme de Redlich-Kister à deux paramètres décrit convenablement les valeurs expérimentales.

1,0 pt

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen final (durée 1H 30)

Exercice 1 :

Un gaz obéit à l'équation d'état $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$ où V est le volume molaire du gaz, P , sa pression et T , sa température. B est supposé être indépendant de la température.

- 1) Etablir l'expression suivante du coefficient de fugacité ϕ :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^*) dP \quad (1)$$

où V^* est le volume molaire du gaz parfait.

- 2) En déduire la valeur de ϕ à $P = 200 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$. Commenter le résultat.
 3) L'entropie molaire résiduelle ΔS_R du gaz est donnée par la relation :

$$\Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (2)$$

- a) Etablir la relation (2).
 b) Calculer ΔS_R à $P = 200 \text{ atm}$ et $T = 300 \text{ K}$.

Données : $B = 0,02 \text{ L/mol}$; $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Exercice 2 :

- 1) A travers quelles grandeurs thermodynamiques sont exprimées les déviations à l'idéalité dans des solutions en phase liquide ?
 2) On considère une solution binaire parfaite (1) + (2) constituée de N_1 molécules de (1) et de N_2 molécules de (2). Les molécules de type (1) et (2) ont des tailles identiques. Le nombre de combinaisons Ω de $(N_1 + N_2)$ molécules dans un réseau est donné par la relation : $\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$

L'entropie totale de mélange idéale $S_{\text{idéale}}^M$ est liée à Ω par la relation de Boltzmann: $S_{\text{idéale}}^M = k \ln \Omega$, où k est la constante de Boltzmann.

Montrer que l'expression de l'enthalpie libre molaire totale de mélange idéale $g_{\text{idéale}}^M$ pour une solution binaire parfaite est donnée par :

$$g_{\text{idéale}}^M = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

- 3) L'étude thermodynamique expérimentale d'un mélange binaire à 25°C , a conduit aux résultats suivants :

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
$g^M \text{ cal/mol}$	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0

Où g^M est l'enthalpie libre molaire totale de mélange réelle (expérimentale).

En déduire l'enthalpie libre molaire totale d'excès g_{exp}^E (expérimentale) à chaque composition.

- 4) L'expression de l'enthalpie libre molaire totale d'excès dans la théorie des solutions régulières au sens de Hildebrand-Scatchard (HS) est donnée pour un mélange binaire par la relation suivante :

$$g_{\text{HS}}^E = v \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

où v est le volume molaire total, ϕ_1 et ϕ_2 les fractions de volume des constituants (1) et (2) et δ_1 et δ_2 leurs paramètres de solubilité.

a) Calculer l'enthalpie libre molaire totale d'excès g_{HS}^E dans tout le domaine de composition.

b) Les valeurs théoriques sont elles en accord avec celles de l'expérience ? Conclusion.

5) L'expression (1) peut être modifiée en ajoutant un terme correctif :

$$g_C^E = g_{HS}^E + 2l_{12}v\delta_1\delta_2\phi_1\phi_2 \quad (2)$$

Où l_{12} est un paramètre ajustable sur les données expérimentales de g_{exp}^E .

Déterminer la valeur de l_{12} à $x_1 = 0,5$.

a) Calculer les valeurs de g_C^E et les comparer à celles de l'expérience.

(Présenter les résultats sous la forme du tableau ci-dessous).

b) Commenter les résultats.

Tableau de résultats

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
g^M (cal/mol)	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0
g_{id}^M (cal/mol)							
g_{exp}^E (cal/mol)							
v (ml/mol)							
ϕ_1							
ϕ_2							
g_{HS}^E (cal/mol)							
g_C^E (cal/mol)							

Données :

Formule de Stirling: $\ln(x!) = x\ln x - x$

La constante de Boltzmann k est liée à la constante des gaz parfaits R et au nombre d'Avogadro N par la relation $R = kN$

$$R = 1,987 \text{ cal. Mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Constituant	Paramètre de solubilité (cal/ml) ^{1/2}	Volume molaire (ml/mol)
(1)	7,0	80,0
(2)	10,0	100,0

Troisième année LMD – SM
Module : Thermodynamique des solutions
Examen final (durée 1H 30)
Correction type-barème

Exercice 1 : (8 pts)1) Expression du coefficient de fugacité ϕ :

A température constante, on a :

$$\text{Pour un gaz parfait : } dg^*(T, P) = V^* dP = RT d \ln P \quad (1) \quad \underline{0,5}$$

$$\text{Pour un gaz réel : } dg(T, P) = V dP = RT d \ln f \quad (2) \quad \underline{0,5}$$

Les équations (1) et (2) donnent :

$$RT d \ln \left(\frac{f}{P} \right) = (V - V^*) dP$$

$$\text{Ce qui donne : } \ln \left(\frac{f}{P} \right) = \ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P (V - V^*) dP \quad (3) \quad \underline{1,0}$$

2) Calcul du coefficient de fugacité ϕ :

$$\text{Sachant que } Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}, \text{ on en déduit que } V = \frac{RT}{P} + B$$

L'équation (3) devient :

$$\ln \phi = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} + B - \frac{RT}{P} \right) dP = \frac{BP}{RT} \quad (4) \quad \underline{1,0}$$

$$\text{Application numérique : } \phi = \exp \left(\frac{0,02 \cdot 200}{0,082 \cdot 300} \right) = 1,177$$

A $P=200$ atm et $T=300$ K, on a bien à faire un gaz réel. L'écart au gaz parfait est notable ($\phi > 1$). 1,0

3)

a) Expression de ΔS_R :

$$\Delta S_R = S^* - S \quad \underline{0,5}$$

$$d\Delta S_R = dS^* - dS$$

Pour un gaz réel :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{à } T = \text{constante}) \quad \underline{0,5}$$

$$\text{Pour un gaz parfait et à } T = \text{constante : } dS^* = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* dP. \quad \underline{0,5}$$

$$\text{On en déduit : } \Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right] dP \quad \underline{0,5}$$

La relation de Maxwell donne :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ et de manière analogue : } \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T^* = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^* = - \frac{R}{P}$$

$$\text{D'où : } \Delta S_R = \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad \underline{1,0}$$

b) Calcul de ΔS_R :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^*. \text{ On en déduit : } \Delta S_R = 0 \quad \underline{1,0}$$

Exercice 2: (12 pts)

- 1) Les déviations à l'idéalité peuvent s'exprimer à travers des grandeurs d'excès, le plus souvent comme g^E ou v^E . 1,0
- 2) L'application de la formule de Boltzmann développée, donne : 1,0

$$S_{\text{idéale}}^M = k \ln \omega = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} = k [\ln((N_1 + N_2)!) - \ln(N_1!) - \ln(N_2!)]$$

En tenant compte de l'approximation de Stirling on obtient :

$$S_{\text{idéale}}^M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - (N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2]$$

Ou :

$$S_{\text{idéale}}^M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

$$S_{\text{idéale}}^M = k[N_1 \ln(N_1 + N_2) + N_2 \ln(N_1 + N_2) - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

$$S_{\text{idéale}}^M = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{(N_1 + N_2)} + N_2 \ln \frac{N_2}{(N_1 + N_2)} \right] \quad \text{1,0}$$

Sachant que : $R = kN$, $\frac{N_1}{N} = n_1$, $\frac{N_2}{N} = n_2$, $\frac{N_1}{(N_1 + N_2)} = x_1$ et $\frac{N_2}{(N_1 + N_2)} = x_2$, on obtient

$$S_{\text{idéale}}^M = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad \text{1,0}$$

La grandeur molaire est donnée en divisant les deux membres de cette dernière expression par le nombre de moles total $n = n_1 + n_2$. ce qui donne :

$$S_{\text{idéale}}^M = -R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$

Et $g_{\text{idéale}}^M = -TS_{\text{idéale}}^M = RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad \text{1,0}$

- 3) $g_{\text{exp}}^E = g^M - g_{\text{id}}^M$ 1,5
- 4) 4.a : Calcul de g_{HS}^E : $g_{\text{HS}}^E = v \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$ 3,0

Avec :

$$v = x_1 v_1 + x_2 v_2$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 v_1}{v} \text{ et } \varphi_2 = 1 - \varphi_1$$

4.b : Les valeurs obtenues pour g_{HS}^E sont notablement différentes de celles de l'expérience. Ce qui justifie le terme correctif. 1,0

- 5) L'évaluation du paramètre l_{12} se fait comme :

$$l_{12} = \frac{(g_{\text{exp}}^E - g_{\text{HS}}^E)}{2v\delta_1\delta_2\varphi_1\varphi_2}$$

Avec $x_1 = 0,5$, on trouve : $l_{12} = 0,015$

Avec $l_{12} = 0,015$ les valeurs corrigées g_C^E sont les mêmes que celles de l'expérience (Voir graphe). 1,0

1,5

Calculs à 298,15K :

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = 9 \text{ cal/ml}$$

x_1	0	0,10	0,25	0,50	0,75	0,90	1,00
$g^M \text{ (cal/mol)}$	0,0	-111,0	-157,9	-164,0	-137,3	-95,1	0,0
$g_{id}^M \text{ (cal/mol)}$	0,0	-192,6	-333,1	-410,6	-333,1	-192,6	0,0
$g_{exp}^E \text{ (cal/mol)}$	0,0	81,6	175,2	246,6	195,8	97,5	0,0
$v \text{ (ml/mol)}$	100	98	95	90	85	83	80
φ_1	0	0,082	0,211	0,444	0,706	0,878	1
φ_2	1	0,918	0,789	0,556	0,294	0,122	0
$g_{HS}^E \text{ (cal/mol)}$	0,0	66,1	142,1	200,0	158,8	79,0	0,0
$g_C^E \text{ (cal/mol)}$	0,0	81,6	175,2	246,6	195,8	97,5	0,0

Contrôle N°1

Exercice 1

- 1) Rappelez les critères définissant une solution liquide
a) Parfaite b) Régulière selon Hildebrand-Scatchard
c) Athermique selon Flory
- 2) Etablir les expressions de l'enthalpie libre molaire totale d'exg g^E et de $\ln \gamma_1$ dans chaque cas
- 3) Calculer g^E et $\ln \gamma_1$ pour un mélange binaire liquide pour la composition $x_1 = 0,5$, dans chaque cas de solution a, b et c.

Données : $V_1^0 = 50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ $V_2^0 = 4 V_1^0$
(à $T = 298 \text{ K}$) $\delta_1 = 8$ et $\delta_2 = 9 \text{ lu (cal.mol.cm}^{-3})^{1/2}$

Exercice 2

- 1) Etablir l'expression $\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$ pour un gaz réel.

- 2) Calculer ϕ et la fugacité f pour $P = 600 \text{ atm}$ et $T = 500 \text{ K}$
sachant que $Z = 1 - 5,8 \cdot 10^{-4} P$
(P en atm)

Fin

Corrigé du Contrôle Continu N°1

Exercice 1

1) Rappels des définitions (critères)

2) Expressions de GE et $\ln \gamma_i$

a) Solution Parfaite

- Molecules de même forme et même dimension
- Interactions moléculaires négligeables (\approx nulles)
- $V^{M \text{ par}} = 0$ $H^{M \text{ par}} = 0$ $S^{M \text{ par}} \neq 0$

$$S^M = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] = S^{M \text{ id}}$$

$$V^E = V^{M \text{ par}} - V^{M \text{ id}} = 0 - 0 = 0$$

$$H^E = H^{M \text{ par}} - H^{M \text{ id}} = 0 - 0 = 0$$

$$S^E = S^{M \text{ par}} - S^{M \text{ id}} = 0$$

$$G^{M \text{ par}} = H^{M \text{ par}} - TS^{M \text{ par}} = 0 - TS^{M \text{ par}}$$

$$G^{M \text{ par}} = RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$G^E = G^{M \text{ par}} - G^{M \text{ id}} = RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] - RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

$$\boxed{G^E = 0} \text{ which } (G^E = H^E - TS^E = 0 - T \times 0 = 0)$$

Une solution parfaite n'est présente aucun écart à l'idéalité ($V^E = 0$; $H^E = 0$; $S^E = 0$; $G^E = 0$)

Remarque

pour 1 mol de mélange binaire :

$$\Delta \bar{H}^{M \text{ par}} = -R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$
$$\bar{G}^{M \text{ par}} = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$$
$$\ln \gamma_i = \frac{G_i^E}{RT} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = 0 \Rightarrow \boxed{\gamma_i = 1}$$

Corrigé du Contrôle N°1 (suite)

exercice 1 / 192) b)

b) Solutions Régulières du sens de Hildebrand-Scatchard

- Modèle Cellulaire (voir cours)
- molécules sphériques et apolaires / interactions appréciable
- $v^E = 0$; $\beta^E = 0$ $R^E \neq 0$ $q^E \neq 0$

$$g^E = v \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = R^E = u^E \gg$$

$$v = (x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0)$$

$$\phi_1 = \frac{n_1 v_1^0}{n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0} = \frac{x_1 v_1^0}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} \quad \left| \quad \phi_1 + \phi_2 = 1 \right.$$

$$\phi_2 = \frac{n_2 v_2^0}{n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0} = \frac{x_2 v_2^0}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0}$$

$$\delta_i = \left[\frac{\Delta h_i^{vp} - RT}{v_i^0} \right]^{1/2} \quad \text{paramètre de solubilité de i pu}$$

$$\ln \gamma_{iHS} = \frac{q_{iHS}^E}{RT} = \left(\frac{\partial G_{iHS}^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = v_i^0 \phi_j^2 (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (i \neq j)$$

$$\ln \gamma_{1HS} = v_1^0 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \equiv A x_2^2$$

$$\ln \gamma_{2HS} = v_2^0 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \equiv A x_1^2$$

$$\frac{q_{iHS}^E}{RT} \equiv A x_1 x_2 \quad (\text{Redlich-Kister} \rightarrow 1 \text{ seul paramètre})$$

Exercice 1 / 19/2 c)

c) Solution athermique au sens de Flory

- molécules de tailles très différentes
ex mélange de polymères

$$v_2^0 = m v_1^0 \quad (2) \text{ soluté (Polystyrène)}$$

$$m \text{ très grand} \quad (1) \text{ solvant (Toluène)}$$

- modèle basé sur le Réseau Quasi-cristallin.

- Entropie de mélange selon Flory-Huggins

$$S_F^M = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]$$

$$H_F^M = 0$$

$$G_F^M = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2]$$

$$G_F^E = G_F^M - G^{id} = RT \left[n_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + n_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right]$$

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G_F^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i}$$

Remarque

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 = \frac{n_1 v_1^0}{n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0} = \frac{n_1}{n_1 + m n_2} \left(= \frac{x_1}{x_1 + m x_2} \right) \\ \phi_2 = \frac{n_2 v_2^0}{n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0} = m \frac{n_2}{n_1 + m n_2} \left(= \frac{m x_2}{x_1 + m x_2} \right) \end{array} \right.$$

$$\frac{\phi_1}{x_1} = \frac{n_1 + m n_2}{n_1 + m n_2} \quad \phi_2 = \frac{m (n_1 + n_2)}{n_1 + m n_2}$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{m} \right) \phi_2$$

Corrigé du contrôle N°1 (suite)

Exercice 1/3) Application Numérique

a) Solutions Parfaites : $\left\{ \begin{array}{l} \Delta E = H E = J E = G E = 0 \\ \ln \delta_i = 0 \quad x_i = 1 \end{array} \right.$

b) Solution Régulière :

$$g^E = v (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$$

$$\left(\begin{array}{l} x_1 = 0,5 = x_2 \\ n_1 = n_2 \end{array} \right) \quad v = 0,5 (v_1^0 + v_2^0) (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{v_1^0 v_2^0}{(v_1^0 + v_2^0)^2}$$

$$g^E = \frac{v_1^0 v_2^0 (\delta_1 - \delta_2)^2}{2(v_1^0 + v_2^0)} = \frac{50 \cdot 4 \cdot 50 (8-9)^2}{2(50+4 \cdot 50)}$$

$$\frac{g^E}{JAS} = \dots \text{cal mol}^{-1}$$

$$\ln \delta_1 = \frac{v_1^0 \phi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{H_3} = 50 \times \left(\frac{4}{5}\right)^2 (8-9)^2 = \dots$$

c) Solution Atmosphérique

$$g^E = \frac{G^E}{F} = RT \left[x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right]$$

$$g_F^E = 0,5 RT \left[\ln \left(\frac{2}{1+m} \right) + \ln \frac{2m}{1+m} \right]$$

$$g_F^E = 0,5 RT \ln \frac{4m^2}{(1+m)^2} \quad (m=4) \quad (v_2^0 = 4v_1^0)$$

$$g_F^E = 0,5 RT \ln \frac{64}{25}$$

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad T = 298,15 \text{ K}$$

$$g_F^E = \dots \text{ J. mol}^{-1}$$

$$\ln \delta_{1F} = \ln \left(\frac{2}{1+m} \right) + 1 - \frac{2}{1+m} = \dots$$

Exercice Contrôles N°1 (suite)

Exercice 2

$$1) \begin{aligned} d\overset{\neq}{g} &= \overset{\neq}{v}dP - RT d\ln \overset{\neq}{P} \\ d\overset{\neq}{g} &= \overset{\neq}{v}dP = RT d\ln \overset{\neq}{P} \Rightarrow d\overset{\neq}{g} - d\overset{\neq}{g} = RT d\ln \frac{\overset{\neq}{P}}{P} \\ & \quad (v - v^{\neq})dP = RT d\ln \varphi \end{aligned}$$

$$\Rightarrow d\ln \varphi = \left(\frac{v - v^{\neq}}{RT} \right) dP = \left(\frac{Pv - Pv^{\neq}}{RT} \right) \frac{dP}{P}$$

$$\int_{\varphi=1}^{\varphi} d\ln \varphi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

$$\boxed{\ln \varphi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}}$$

$$2) Z = 1 - 5,8 \cdot 10^{-4} P$$

$$\left(\frac{Z-1}{P} \right) = -5,8 \cdot 10^{-4}$$

$$\ln \varphi = \int_0^P -5,8 \cdot 10^{-4} dP$$

$$\boxed{\ln \varphi = -5,8 \cdot 10^{-4} P} = -5,8 \times 10^{-4} \times 600$$

$$\ln \varphi = - \dots \Rightarrow \varphi = \dots$$

$$\phi = \varphi P = 600 \varphi = \dots$$

F.P.N.

Fair