

SERIE N° 3 : Thermodynamique Chimique

Exercice I : Solutions idéales, Loi de Raoult, Applications

1°) On considère une solution idéale de deux liquides (1) et (2) en équilibre avec sa vapeur (assimilée à un gaz parfait) qui la surmonte. On désignera x_i la fraction molaire du constituant (i) dans le mélange liquide, et $\mu_i^\circ(T)$ et P_i^* respectivement le potentiel chimique de référence et la pression de vapeur saturante, à la température T, du constituant (i) à l'état pur.

Le potentiel chimique du constituant (i) dans la phase liquide (idéale) est : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$

Montrer que la pression partielle du constituant (i) dans la phase vapeur est : $P_i = x_i P_i^*$

2°) Application : on considère le mélange liquide de 900 g d'eau (H_2O) et 80 g de méthanol (CH_3OH) à la température uniforme de 20°C. Les pressions de vapeur saturante de l'eau et du méthanol sont respectivement 18 et 94 mm de Hg, à 20°C. Déterminer :

- a- La pression totale du mélange gazeux qui surmonte la solution, supposée idéale.
- b- La fraction molaire des constituants dans la phase vapeur. Conclusion.

On donne : $M(C) = 12 \text{ g/mol}$; $M(H) = 1 \text{ g/mol}$; $M(O) = 16 \text{ g/mol}$.

Exercice II : Solutions réelle et idéale

Le coefficient d'activité de mercure (Hg) dans une solution liquide mercure - cadmium est donné par la relation suivante :

$$\ln \gamma = \frac{-3,22}{(1+1,9y)^2} \quad \text{Avec} \quad y = \frac{x_{Hg}}{x_{Cd}}$$

A température $T=323^\circ\text{C}$, la pression de vapeur saturante du mercure pur est égale à $P_{Hg}^* = 0,515 \text{ atm}$

1°) à $T=323^\circ\text{C}$ représenter sur un même graphe la pression de vapeur saturante du mercure en fonction de sa fraction molaire dans le cas où :

- a- la solution est considérée comme idéale.
- b- la solution n'est pas considérée comme idéale.

Valeurs de x_{Hg} conseillées pour tracer les courbes :

x_{Hg}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9

Unités conseillées : $0,1 \text{ atm} = 2 \text{ cm}$ et $0,1x = 1 \text{ cm}$

2°) On prépare un alliage liquide en mélangeant des masses égales de mercure et de cadmium. Une fois que le mélange est en équilibre avec sa vapeur saturante à la température $T= 323^\circ\text{C}$, calculer la pression de vapeur saturante du mercure dans le cas où :

- a- la solution est considérée comme idéale.
- b- la solution n'est pas considérée comme idéale.

3°) On considère une mole de mélange précédent à $T = 323^\circ\text{C}$, calculer $\Delta G_{\text{mélange}}$ dans le cas où :

- a- la solution est considérée comme idéale.
- b- la solution n'est pas considérée comme idéale.

L'activité de cadmium dans le cas de cette solution est : $a_{Cd} = 0,407$

On donne : $M(Cd) = 112 \text{ g/mol}$; $M(Hg) = 200 \text{ g/mol}$; $R = 8,31 \text{ J/mol.K}$

$$f = \frac{mb}{V_{kg}}$$

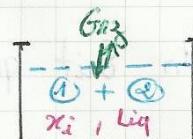
$$= \frac{1000}{1084,4}$$

$$f = 0,92 \text{ g/ml}$$

SÉRIE N° 3 :

$\mu_i^\circ(T)$ = potentiel chimique de référence.

P_i^* : Pression de vapeur saturante
de (i) pur



1) Montrer que : $P_i = x_i P_i^*$

à l'équilibre on a : $\mu_i(T, P)_{\text{éq}} = \mu_i^\circ(T, P)_{\text{gaz}}$

$$\mu_i^\circ(T)_{\text{gaz}} + RT \ln P_i$$

Pour $x_i = 1$

On a : $P_i = P_i^* = \text{pression de Vapeur saturante de } (i) \text{ pur}$

$$\mu_i^\circ(T)_{\text{éq}} = \mu_i^\circ(T)_{\text{gaz}} + RT \ln P_i^*$$

Pour une solution idéale on a :

$$\mu_i(T, P)_{\text{éq}} = \mu_i^\circ(T)_{\text{éq}} + RT \ln x_i(\text{éq})$$

$$= \mu_i^\circ(T)_{\text{gaz}} + RT \ln P_i^* + RT \ln x_i(\text{éq})$$

$$\boxed{\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T)_{\text{gaz}} + RT \ln x_i(\text{éq}) P_i^*}$$

09-05-2012: الدرس

l'eq on a:

$$\mu_i(T, P)_{\text{liq}} = \mu_i(T, P)_{\text{gas}}$$

$$\mu_i^{\circ}(T)_{\text{gas}} + RT \ln x_i P_i^* = \mu_i^{\circ}(\text{liq}) + RT \ln P_i$$

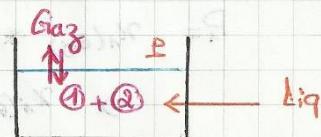
$$\ln x_i P_i^* = \ln P_i$$

$$P_i = x_i \cdot P_i^*$$

la loi de Raoult.

السؤال
2)

$$\begin{cases} m_1 = 900 \text{ g} \\ P_1^* = 18 \text{ mmHg} \end{cases}$$



$$\begin{cases} m_2 = 80 \text{ g} \\ P_2^* = 94 \text{ mmHg} \end{cases}$$

--- a) Calcul de La pression totale de mélanger gaze : ---

$$P_{\text{tot}} = \sum_{i=1} P_i = \sum_i x_i \cdot P_i^*$$

$$= x_1 P_1^* + x_2 P_2^*$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}$$

$$= \frac{900 / 18}{900 / 18 + 80 / 32}$$

$$x_1 = 0,95$$

$$x_2 = 1 - x_1$$

$$= 1 - 0,95 \Rightarrow x_2 (\text{CH}_3\text{OH liq}) = 0,048$$

$$= 0,048$$

$$P_{\text{totale}} = 0,952 \times 18 + 0,048 \times 94$$

$$= 21,554$$

$$P_{\text{tot}} = 21,554 \text{ mmHg}$$

b) Calcul des fractions moléculaires de (1) et (2) dans la phase vapeur:

$$P_i = x_i(\text{Gaz}) * P_{\text{tot}} \quad : \text{Loi de Dalton.}$$

$$x_i(\text{Gaz}) = \frac{m_i(\text{Gaz})}{m_i(\text{tot})}$$

$$P_1 = x_1(\text{Gaz}) * P_{\text{tot}}$$

$$\Rightarrow x_1(\text{Gaz}) = \frac{P_1}{P_{\text{tot}}} \quad (P_1 = x_1 * P_1^*)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow x_1(\text{Gaz}) &= \frac{x_1 * P_1^*}{P_{\text{tot}}} \\ &= \frac{17,186}{21,554} \end{aligned}$$

$$x_1(\text{Gaz}) = 0,795$$

$$P_2 = x_2(\text{Gaz}) * P_{\text{tot}} \Rightarrow x_2 = \frac{P_2}{P_{\text{tot}}}$$

$$x_2(\text{Gaz}) = 0,205 = x(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{Gaz}}$$

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4 * x(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{liq}}$$

EXERCICE II :

$$\ln \gamma = \frac{-3,122}{(1+1,9y)^2} \quad \text{avec } y = \frac{x_{\text{Hg}}}{x_{\text{CD}}} \quad , \quad T = 323^\circ\text{C}$$

$$1^\circ \rightarrow T = 323^\circ\text{C} ; \quad P_{\text{Hg}(\text{atm})} = f(x_{\text{Hg}})$$

2) La solution est considérée comme idéale :

$$P_{Hg} = \chi_{Hg} * P_{Hg}^*$$

-- b°) La solution n'est pas considérée comme idéale "réelle" :

$$P_{Hg} = \alpha_{Hg} * P_{Hg}^*$$

$$P_{Hg} = \gamma_{Hg} * \chi_{Hg} * P_{Hg}^*$$

χ_{Hg}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1
y	0,11	0,25	0,428	0,666	1,5	2,333	4	9	—
α_{Hg}	0,111	0,228	0,375	0,534	0,805	0,897	0,957	0,996	1
P_{Hg}	0,0057	0,023	0,058	0,110	0,249	0,323	0,374	0,458	0,515

$$\rightarrow P_{Hg} = \gamma_{Hg} * \chi_{Hg} * P_{Hg}^*$$

$$\chi_{Hg} + \chi_{cd} = 1 \Rightarrow y = \frac{\chi_{Hg}}{1 - \chi_{Hg}}$$

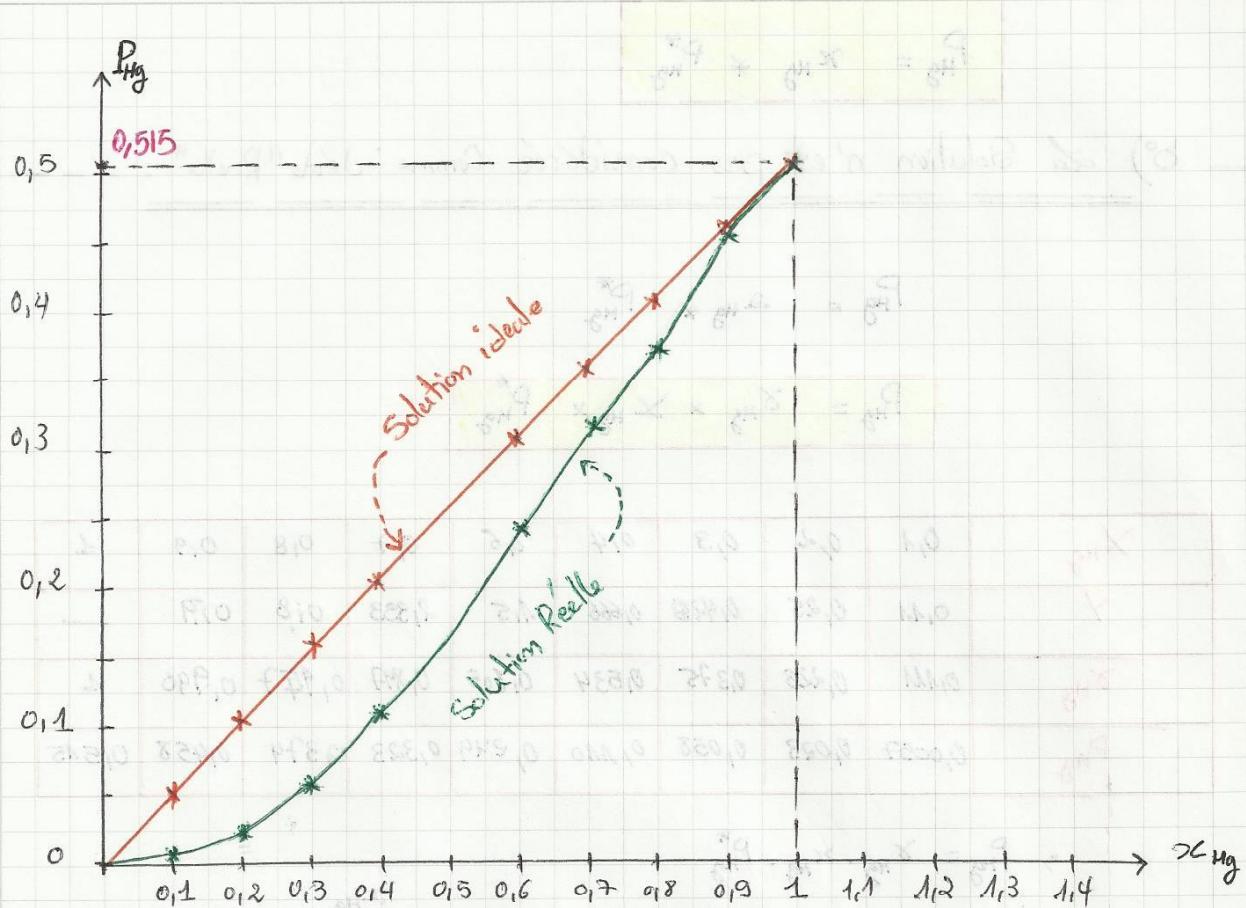
$$\ln \gamma_{Hg} = \frac{-3,22}{(1+1,9y)^2}$$

$$\gamma_{Hg} = \exp\left(\frac{-3,22}{(1+1,9y)^2}\right)$$

$$\gamma_{Hg} = ??? ; \text{ dans cette solution } P_{Hg}^* = 0,515 \text{ atm}$$

* Solution idéale : $P_{Hg} = \chi_{Hg} * P_{Hg}^*$

* Solution Réelle : $P_{Hg} = \alpha_{Hg} * P_{Hg}^*$



pour la solution idéale :

$$P_{Hg} = x_{Hg} \cdot P_{Hg}^* \quad \text{avec } P_{Hg}^* = 0,515 \text{ atm.}$$

x_{Hg}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1
P_{Hg}	0,0515	0,103	0,1545	0,206	0,309	0,365	0,412	0,463	0,515

d°) Calcul de la Pression de Vapeur Saturant du Hg pour la solution idéale et Réelle :

$$m_{Hg} = m_{cd} = m \Rightarrow x_{Hg} = \frac{m_{Hg}}{m_{Hg} + m_{cd}}$$

$$x_{Hg} = \frac{m/M(Hg)}{m/M(Hg) + m/M(cd)}$$

$$x_{Hg} = \frac{M_{Hg}}{M_{Hg} + M_{ad}} \Rightarrow x_{Hg} = 0,359$$

a - La solution est considérée comme idéale :

$$P_{Hg} = x_{Hg} * P_{Hg}^*$$

$$= 0,354 \times 0,515$$

$$P_{Hg} = 0,184 \text{ atm}$$

b - la solution n'est pas considérée comme idéale :

$$P_{Hg} = x_{Hg} \cdot \gamma_{Hg} \cdot P_{Hg}^*$$

$$\text{En a : } x_{Hg} = 0,359 \Rightarrow$$

$$\gamma = \frac{x_{Hg}}{1-x_{Hg}} = \frac{0,359}{0,641} = 0,56$$

$$\gamma = \exp \left(-\frac{3,32}{(1+1,9y)^2} \right)$$

$$P_{Hg} = 0,47 \times 0,359 \times 0,595$$

$$P_{Hg} = 0,087 \text{ atm}$$

3°) Enthalpie libre du mélange $\Delta G_{\text{mélanger}}$

$$\Delta G_{\text{mélange}} = \sum_i n_i (\bar{\mu}_i - \mu_i^*)$$

$$= \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*)$$

$$= \sum_i n_i (\mu_i - \mu_i^*) / m_t$$

$$\Delta G_{\text{mélanger}} = \sum_i x_i (\mu_i - \mu_i^*)$$

a) La solution est considérée comme idéale :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i ; \mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T)$$

$$\Delta G_{\text{mélange}} = \sum_i x_i RT \ln x_i$$

$$= RT (x_{\text{Hg}} * \log x_{\text{Hg}} + x_{\text{Cd}} * \log x_{\text{Cd}})$$

$$= 8,31 \times 596 (0,359 \log 0,359 + 0,641 \log 0,641)$$

$$\boxed{\Delta G_{\text{mélanger}} = -3233 \text{ J/mol}}$$

b) La solution n'est pas considérée comme idéale :

On a la formule :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_{\text{mélange}} = RT \sum_i x_i \ln a_i$$

$$= RT (x_{\text{Hg}} \ln a_{\text{Hg}} + x_{\text{Cd}} \ln a_{\text{Cd}})$$

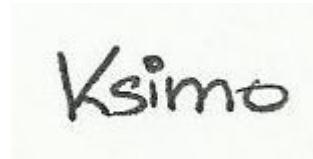
$$= 8,31 \times 596 (0,359 \ln 0,159 + 0,641 \ln 0,407)$$

$$\boxed{\Delta G_{\text{mélange}} = -6014,88 \text{ J/mol}}$$

activité : $a_i = \gamma_i * x_i$

par Groupe facebook : **SMC Fsa 2013**

source : **ksimo smara**



<https://www.facebook.com/groups/smcfsa2013/>