Thermodynamique des solutions.

corrigé type du contrôle N° 1

Exo1 : (7 points)

1)

$$PV = RT + BP \Rightarrow V = \frac{RT}{P} + B \Rightarrow \frac{V}{RT} = \frac{1}{P} + \frac{B}{RT}$$

$$\boxed{f = P\, e^{\int_0^P \left(\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right) dP}} \quad (0,5)$$

$$= P\, e^{\int_0^P \left(\frac{B}{RT}\right) dP}$$

$$\boxed{f = P\, e^{\frac{B}{RT} \cdot P}} \ (0,5) \quad \text{et} \quad \boxed{\gamma = \frac{f}{P} = e^{\frac{B}{RT} \cdot P}} \ (0,5)$$

2) à $T = 120°c = 393\ K$ (0,5) et $R = 0,082\ l.atm.K^{-1}.mol^{-1}$ (0,5)

$$B = 0,1046 - \frac{5,065}{0,082 . 393} - \frac{6,6 . 10^5}{(393)^3}$$

$$\boxed{B = 0,0633\ l} \ (0,25) \ (0,25)$$

P(atm)	1	5	50	1000	
γ	0,998 (0,5)	0,996 (0,5)	0,906 (0,5)	0,104 (0,5)	
f(atm)	0,998 (0,5)	4,995 (0,5)	45,3 (0,5)	104 (0,5)	

on remarque que lorsque la pression augmente ($P\nearrow$) le coefficient de fugacité s'écarte de un (1) puisque l'écart entre la pression (P) et la fugacité (f) est de plus en plus grand. (0,5)

Exo 2 (7 points)

1) La droite ① représente la loi de Henry : $f_i = H_{x_i} x_i$

La droite ② représente la loi de Raoult : $f_i = x_i f_i^* \ (f_i^{sat})$

2) Le point ① est la constante de Henry (H_{x_i}) 0,5

Le point ② est $f_i^{sat} = f_i^*$ de (i) à l'état pur 0,5

3) La droite ① est tangente ⇒ (i) est le soluté 0,5

La droite ② est tangente ⇒ (i) est le solvant 0,5

4) Les deux droites se superposent dans le cas des solutions parfaites ⇒ $f(x_i) = H_{x_i} x_i = x_i f^{sat}$ 0,5

↳ une droite 0,5

Exo 3 (6 points)

$$g^E = w x_1 x_2$$

1) La solution est strictement régulière ⇒ $\boxed{s^E = 0}$ 0,5

⇒ $\boxed{S^M = S^{Mid}}$ 0,5

2) $\boxed{g_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}}$ 0,5 / $\boxed{G^E = \underbrace{RT\,a}_{= W} x_1 x_2 (n_1 + n_2)}$ 0,5

$$\Rightarrow \boxed{G^E = W \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$ 0,5

$$\Rightarrow g_1^E = W\left(\frac{n_2}{n_1+n_2} - \frac{n_1 n_2}{(n_1+n_2)^2}\right) = W \frac{n_2}{(n_1+n_2)^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{g_1^E = W x_2^2} \text{ 0,5 et } \boxed{g_2^E = W x_1^2}$$ 0,5

on a $\boxed{\ln \gamma_i = g_i^E / RT}$ 0,5 ⇒ $\ln \gamma_1 = \frac{g_1^E}{RT} = \frac{W x_2^2}{RT} = a x_2^2$

⇒ $\boxed{\ln \gamma_1 = a x_2^2}$ 0,5 $\boxed{\ln \gamma_2 = a x_1^2}$ 0,5

3) $\boxed{h^E = -RT^2 x_1 x_2 \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P}$ 0,5 $= -RT^2 x_1 x_2 \left(\frac{\partial W/T}{R \partial T}\right)_P$

⇒ $\boxed{h^E = W x_1 x_2}$ 0,5

ou bien $G^E = H^E - TS^E$ ($S^E = 0$) ⇒ $\boxed{G^E = H^E = W x_1 x_2}$