

Série N°1

**Exercice 1 :**

Exprimer les grandeurs molaires de mélange d'une solution idéale :  $g^m$ ,  $s^m$ ,  $h^m$ ,  $u^m$  et  $v^m$ . Que peut-on conclure ?

**Exercice 2 :**

On mélange de l'acétone (1) et du chloroforme (2). Calculer le volume molaire de mélange pour une fraction molaire  $x_2 = 0.4693$  en chloroforme. En déduire l'écart entre l'enthalpie molaire de mélange et l'énergie interne molaire de mélange sous  $P = 1$  atm.

On donne.  $v_1^* = 73.993 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  (acétone pur) et  $v_2^* = 80.665 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  (chloroforme pur).

Pour  $x_2 = 0.4693$   $v_1 = 74.166 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  et  $v_2 = 80.235 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

**Exercice 3 :**

On considère un mélange binaire A-B en équilibre liquide - vapeur, à 300 K, telle que la fraction molaire dans la phase vapeur est  $y_B = 0.55$ . Calculer la pression totale de la vapeur et la fraction molaire dans la phase liquide  $x_B$ . On supposera que la solution est idéale. On donne  $P_A^* = 575 \text{ mmHg}$  (A pur) et  $P_B^* = 390 \text{ mmHg}$  (B pur) à 300 K.

**Exercice 4 :**

On a mesuré les pressions de vapeur du système : benzène (1) – acétonitrile (2) à 318 K pour quelques compositions  $x_2$  :

$x_2$	0.18	0.29	0.51	0.59	0.90
$P_1/\text{mmHg}$	191	174.8	142.2	127.6	51.7
$P_2/\text{mmHg}$	73.7	98.7	135.8	148.3	190.8

1/ Tracer le diagramme donnant les variations des pressions  $P_1$  et  $P_2$  en fonction de  $x_2$ . Discuter l'allure du diagramme. On donne  $P_1^* = 223.2 \text{ mmHg}$  et  $P_2^* = 208.4 \text{ mmHg}$ .

2/ Calculer pour ces compositions, les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  ainsi que l'enthalpie libre molaire d'excès  $g^E$ . On prendra comme référence le corps pur.

3/ La solution liquide est supposée régulière ( $s^E = 0$ ) et on peut représenter l'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès par la relation  $g^E = Ax_1x_2$  où : A est un coefficient constant (indépendant de la température).

1- Exprimer les enthalpies libres molaires partielles d'excès  $g_1^E$  et  $g_2^E$ .

2- A l'aide d'une représentation graphique linéaire appropriée des variations des coefficients d'activité et des compositions, déterminer la constante A.

3- Représenter sur un même diagramme la courbe expérimentale  $g^E = f(x_2)$  et celle calculée à l'aide du modèle de solution régulière. Discuter.

4- Calculer pour une solution équimolaire l'enthalpie molaire totale de mélange  $h^m$ .

5- Tracer le diagramme isotherme donnant la variation de pression de vapeur totale P en fonction de  $x_2$ , et de  $y_2$ .

6- Représenter sur le même diagramme la courbe  $P = (x_2, y_2)$  calculée à l'aide du modèle de solution régulière. En déduire les coordonnées de l'azéotrope.