

**Exercice 1 :**

En utilisant l'équation d'Antoine :  $\log_{10}P = A - \frac{B}{C+t}$  (P en mmHg et t en °C)

1/ Calculer les pressions des vapeurs saturantes  $P_1^0$  et  $P_2^0$  à  $t = 25$  °C

2/ Calculer les températures d'ébullition normale  $T_1^{eb}$  et  $T_2^{eb}$

Données :

Composé	Constantes d'Antoine			Domaine de température en °C
	A	B	C	
Eau	8.07131	1730.630	233.426	1<t<100
Acide formique	6.94459	1295.260	218.000	36<t<108

**Exercice 2 :**

Gmehling et Onken ont donné une représentation analytique de l'enthalpie libre molaire d'excès  $g^E$  du système eau (1) + acide formique (2) en utilisant les modèles de Van Laar et de Margules ; les paramètres d'interactions ajustés pour ces modèles sont rassemblés dans le tableau suivant :

Modèle	Paramètres d'interactions	
	A	B
Van Laar	-0.2935	-0.2757
Margules	-0.2966	-0.2715

Avec :  $v_1^0 = 18.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  et  $v_2^0 = 37.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

1/ Représenter graphiquement l'enthalpie libre molaire d'excès et les coefficients d'activité en fonction de  $x_1$  à  $t=25$  °C.

2/ Commenter et déduire les coordonnées de l'extremum de l'enthalpie libre molaire d'excès.

3/ En utilisant les expressions des coefficients d'activité déduits des deux modèles, calculer les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur à  $t=25$ °C du système eau (1) + acide formique (2) et indiquer les phases des différents domaines.

**Exercice 3 :**

L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès selon le modèle de Wilson est :

$$g^E/RT = -\sum_{i=1}^N x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right]$$

1/ Déterminer l'expression  $g^E/RT$  pour un mélange binaire

L'expression du coefficient d'activité selon le même modèle est :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^N \Lambda_{ij} x_j \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\Lambda_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N \Lambda_{jk} x_k}$$

2/ Déterminer les expressions de  $\ln \gamma_1$  et de  $\ln \gamma_2$  pour un mélange binaire.

Pour le mélange binaire eau (1) + acide formique (2) :

3/ Calculer et représenter graphiquement l'enthalpie libre molaire d'excès et les coefficients d'activité en fonction de  $x_1$  à  $t=25$  °C.

4/ Déduire les coordonnées de l'extremum de l'enthalpie libre molaire d'excès.

5/ Calculer et représenter graphiquement le diagramme d'équilibre liquide-vapeur à  $t=25$ °C.

Données :  $(\lambda_{12} - \lambda_{11}) = -310.106$ ,  $(\lambda_{21} - \lambda_{22}) = 1180.804$ ,

$v_1^0 = 18.07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  et  $v_2^0 = 37.91 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

**Exercice 4 :**

L'enthalpie libre molaire d'excès de la méthode NRTL (Non Random Two Liquids) est donnée par l'expression suivante :  $g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}}$

Avec:  $\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT}$ , et  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$

$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$  (paramètre de répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule i)

$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$  ( $g_{ji}$  est l'énergie d'interaction entre une paire de molécules i-j)

L'expression du coefficient d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^N x_l G_{lj} \tau_{lj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right)$$

La méthode NRTL contient donc, pour chaque système binaire i-j, trois paramètres ajustables :  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  et  $\alpha_{ij}$ .

Exprimer l'enthalpie libre molaire d'excès et les coefficients d'activité d'un mélange binaire.

**Exercice 5 :**

Les coefficients d'activité de la méthode UNIQUAC s'expriment sous la forme :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) + \ell_i - \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \sum_j x_j \ell_j \quad \text{Avec : } \ell_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left( \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right]$$

Avec  $Z=10$  est le nombre de coordination

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} : \text{fraction volumique et } \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} : \text{fraction surfacique}$$

Les paramètres,  $r_i$  et  $q_i$  sont tabulés

1/ Exprimer les coefficients d'activité et l'enthalpie libre molaire d'excès pour un mélange binaire.

2/ En déduire les coefficients d'activité à dilution infini.