

Corrigé de la Série N° 3

Exercice 1 :

1/ Déterminations des relations $P=f(x_1)$ et $P=f(y_1)$

Liquide (1+2) $\longleftrightarrow$ Vapeur (1+2)

La condition d'équilibre : $\mu_i^L = \mu_i^V$

$$\mu_i^l = \mu_i^{0,l} + RT \ln x_i$$

$$\mu_i^v = \mu_i^{0,v} + RT \ln P_i$$

$$\text{Avec } \mu_i^{0,l} = \mu_i^{0,v} + RT \ln P_i^0 \text{ pour un corps pur}$$

$$\text{Donc } \mu_i^{0,v} + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i = \mu_i^{0,v} + RT \ln P_i$$

$$P_i = P_i^0 x_i$$

1- Phase liquide :

$$P_1^l = P_1^0 x_1 \text{ et } P_2^l = P_2^0 x_2$$

$$P = P_1^l + P_2^l = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1)$$

$$P = (P_1^0 - P_2^0) x_1 + P_2^0$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0}$$

2- Phase vapeur :

$$P_1^v = y_1 P$$

$$P_2^v = y_2 P$$

A l'équilibre on a $P_1^l = P_1^v$ et $P_2^l = P_2^v$

$$P_1^0 x_1 = y_1 P \Rightarrow y_1 = \frac{P_1^0 x_1}{P}$$

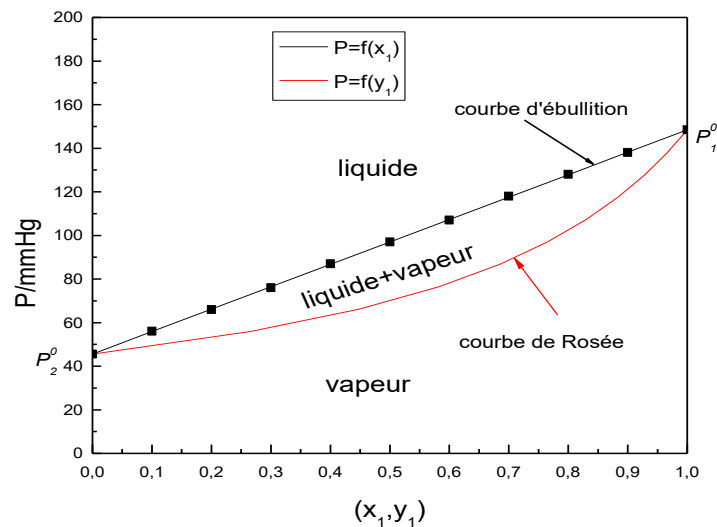
$$P_1^0 \frac{P - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0} = y_1 P$$

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 - (P_1^0 - P_2^0) y_1}$$

2/ Calcul de P en fonction de x_1 et de y_1

x_1	P/mmHg	y_1	$\alpha_{1,2}$
0	45.6	0	-
0.1	55.88	0.27	0.31
0.2	66.16	0.45	0.31
0.3	76.44	0.58	0.31
0.4	86.72	0.68	0.31
0.5	97	0.76	0.31
0.6	107.28	0.83	0.31
0.7	117.56	0.88	0.31
0.8	127.84	0.93	0.31
0.9	138.12	0.97	0.31
1	148.4	1	-

3/ Le graphe $P=f(x_1, y_1)$



4/ Calcul de la volatilité relative :

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} \text{ avec } K_1 = \frac{x_1}{y_1} \text{ et } K_2 = \frac{x_2}{y_2}$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{x_1 / y_1}{x_2 / y_2} = \frac{x_1}{x_2} \frac{y_2}{y_1} = \frac{P / P_1^0}{P / P_2^0} = \frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{45.6}{148.4} = 0.31$$

Conclusion : $\alpha_{1,2} = \text{Cste}$ ça veut dire que la volatilité relative ne dépend pas de la pression.

Exercice 2 :

1/ Déterminations des relations $T=f(x_1)$ et $T=f(y_1)$

Liquide (1+2) $\longleftrightarrow$ Vapeur (1+2)

La condition d'équilibre : $\mu_i^L = \mu_i^V$

$$\mu_i^L = \mu_i^{0,L} + RT \ln x_i$$

$$\mu_i^V = \mu_i^{0,V} + RT \ln P_i$$

$$\text{Avec } \mu_i^{0,L} = \mu_i^{0,V} + RT \ln P_i^0 \text{ pour un corps pur } i$$

$$\text{Donc } \mu_i^{0,V} + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i = \mu_i^{0,V} + RT \ln P_i$$

$$P_i = P_i^0 x_i$$

1- Phase liquide :

$$P_1^L = P_1^0 x_1 \text{ et } P_2^L = P_2^0 x_2$$

$$P = P_1^L + P_2^L = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 (1 - x_1)$$

$$P = (P_1^0 - P_2^0) x_1 + P_2^0$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^0}{P_1^0 - P_2^0}$$

Les pressions saturantes des corps purs P_1^0 et P_2^0 sont des fonctions de température :
L'équation de Clapeyron :

$$\ln P_1^0 = \frac{\Delta H_1^v}{R} \left[\frac{1}{T_1^{eb}} - \frac{1}{T} \right] \Rightarrow P_1^0 = \exp \left\{ \frac{\Delta H_1^v}{R} \left[\frac{1}{T_1^{eb}} - \frac{1}{T} \right] \right\}$$

$$\ln P_2^0 = \frac{\Delta H_2^v}{R} \left[\frac{1}{T_2^{eb}} - \frac{1}{T} \right] \Rightarrow P_2^0 = \exp \left\{ \frac{\Delta H_2^v}{R} \left[\frac{1}{T_2^{eb}} - \frac{1}{T} \right] \right\}$$

2- Phase vapeur :

$$P_1^v = y_1 P$$

$$P_2^v = y_2 P$$

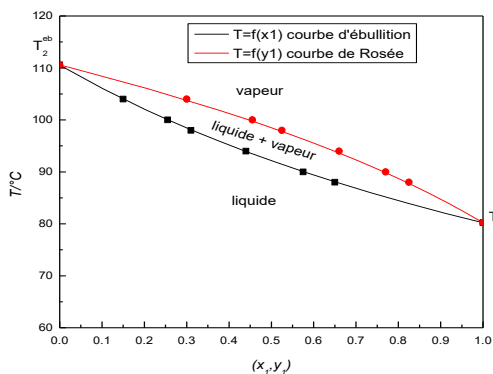
A l'équilibre on a $P_1^l = P_1^v$ et $P_2^l = P_2^v$

$$P_1^0 x_1 = y_1 P \Rightarrow y_1 = \frac{P_1^0 x_1}{P}$$

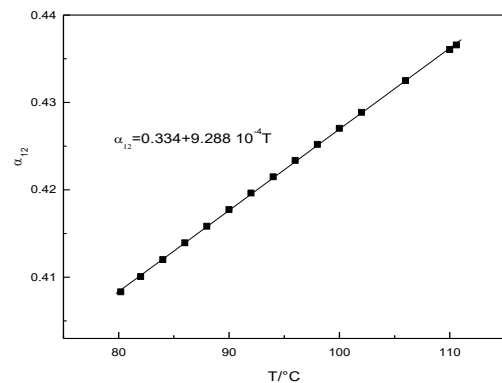
2/ Calcul de P en fonction de x_1 et de y_1

T/°C	T/K	P ⁰ ₁ /atm	P ⁰ ₂ /atm	x ₁	y ₁	α _{1,2}
110.6	383.75	2.29	1	0	0	0.437
110	383.15	2.26	0.98	0.01	0.03	0.436
106	379.15	2.04	0.88	0.1	0.21	0.432
102	375.15	1.84	0.79	0.2	0.37	0.429
100	373.15	1.74	0.74	0.26	0.45	0.427
98	371.15	1.65	0.7	0.31	0.52	0.425
96	369.15	1.56	0.66	0.37	0.59	0.423
94	367.15	1.48	0.62	0.44	0.65	0.421
92	365.15	1.4	0.59	0.51	0.71	0.42
90	363.15	1.33	0.55	0.58	0.77	0.418
88	361.15	1.25	0.52	0.65	0.82	0.416
86	359.15	1.18	0.49	0.73	0.87	0.414
84	357.15	1.12	0.46	0.82	0.92	0.412
82	355.15	1.05	0.43	0.91	0.96	0.41
80.2	353.35	1	0.41	1	1	0.408

- Le graphe T=f(x₁,y₁)



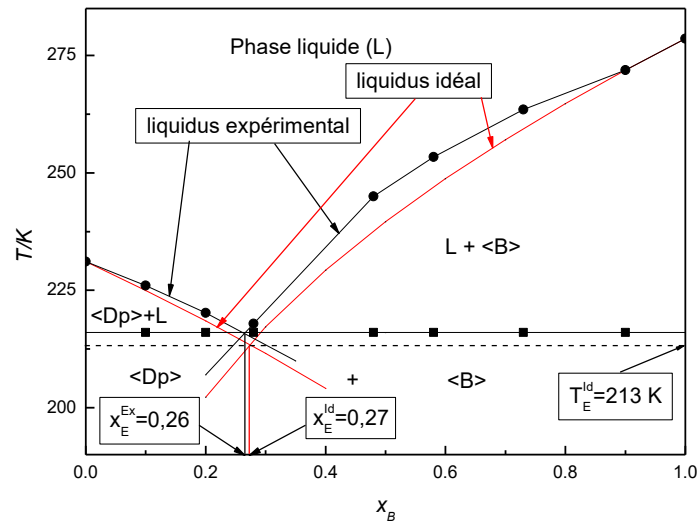
- Le graphe de α_{1,2}=f(T)



Conclusion : α_{1,2} est une fonction de température.

Exercice 3 :

1/ Le diagramme et les commentaires sont sur le graphe suivant :



2/ La composition eutectique déterminée graphiquement au point d'intersection de l'interpolation des branches de liquidus est : $x_{E,B}=0.26$

3/ L'équation générale de la solubilité :

$$\mu_i^L = \mu_i^S$$

$$\mu_i^S = \mu_{i,ref}^S + RT \ln a_i^S$$

$$\mu_i^L = \mu_{i,ref}^L + RT \ln a_i^L$$

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$RT \ln \left(\frac{a_i^L}{a_i^S} \right) = \mu_{i,ref}^S - \mu_{i,ref}^L = -\Delta G_{f,i}$$

$$RT \ln (\gamma_i^L x_i) = \mu_{i,ref}^S - g_{i,ref}^L = -\Delta G_{f,i}$$

$$\Delta G_{f,i} = \Delta H_{f,i} - T \Delta S_{f,i}$$

$$\Delta H_{f,i} = \Delta H_{f,i}^0 + \Delta C_{P,i} (T - T_{f,i})$$

$$\Delta S_{f,i} = \Delta S_{f,i}^0 + \Delta C_{P,i} \ln \frac{T}{T_{f,i}}$$

$$\Delta C_{P,i} = C_{P,f,i} = C_{P,i}^L - C_{P,i}^S$$

$$\Delta S_{f,i}^0 = \frac{\Delta H_{f,i}^0}{T_{f,i}}$$

$$RT \ln(\gamma_i^L x_i) = \Delta H_{f,i}^0 \left(\frac{T}{T_{f,i}} - 1 \right) - C_{P,f,i} (T - T_{f,i}) + C_{P,f,i} T \ln \frac{T}{T_{f,i}}$$

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{f,i}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{C_{P,f,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{f,i}}{T} \right) + \frac{C_{P,f,i}}{R} \ln \frac{T}{T_{f,i}} - \ln \gamma_i^L$$

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right] + \frac{C_{P,f,i}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_{f,i}} + \frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right] - \ln \gamma_i$$

Si on néglige la variation de l'enthalpie et de l'entropie avec la température ($C_{P,f,i}=0$), on aura :

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right] - \ln \gamma_i$$

Et si on considère que la solution est idéale ($\gamma=1$), on aura :

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left[\frac{1}{T_{f,i}} - \frac{1}{T} \right]$$

4/ A partir de l'équation idéale précédente, on peut déterminer la température de fusion du mélange en fonction de la fraction molaire.

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_1^f}{R} \left[\frac{1}{T_1^f} - \frac{1}{T_1} \right] \Rightarrow T_1 = \frac{1}{\left[\left(1/T_1^f \right) - \left(R/\Delta H_1^f \right) \ln x_1 \right]}$$

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H_2^f}{R} \left[\frac{1}{T_2^f} - \frac{1}{T_2} \right] \Rightarrow T_2 = \frac{1}{\left[\left(1/T_2^f \right) - \left(R/\Delta H_2^f \right) \ln x_2 \right]}$$

X ₁	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
T ₁ /K	-	180.9	202.2	217.2	229.3	239.6	248.8	257.1	264.7	271.9	278.6
T ₂ /K	231.1	225.0	218.5	211.6	204.1	195.9	186.8	176.2	163.1	144.8	-

5/ Les coordonnées du point eutectique idéal sont déterminés graphiquement à l'intersection des branches de liquidus idéales et sont : X_E^{ld}=0.27 et T_E^{ld}=213 K

Commentaire: $\Delta X_E = |X_E^{ld} - X_E^{Ex}| = 0.01$, la différence est de 1%, donc on peut dire que avec les incertitudes expérimentales que la solution est une solution idéale.