



## UE de Thermodynamique Générale

### Exercice 1

1. Calculer la fugacité du gaz carbonique à la température de 150°C sous une pression de 50 atm, sachant que ce gaz obéit à l'équation de Berthelot ;

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{9}{128} \frac{T_C}{T} \frac{P}{P_C} \left( 1 - 6 \frac{T_C^2}{T^2} \right) \right)$$

2. Donner le coefficient de fugacité de ce gaz à la pression de 50 atm.

**Données :** Pour une mole de gaz à T fixée :  $\Delta G_{P_0}^P = RT \int_{f_0}^f d \ln f = \int_{P_0}^P V dP$ , avec  $f \rightarrow P$  quand  $P \rightarrow 0$  ; pour le CO<sub>2</sub> : T<sub>C</sub>=31,1°C et P<sub>C</sub>=73,0 atm.

### Exercice 2

1,6kg d'un gaz de Van der Waals (le dioxygène) sont enfermés dans un récipient de volume V. Pour une mole de ce gaz, l'équation de Van der Waals est :

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{où } a = 1,36 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}, b = 31,83 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Déterminer l'expression de la fugacité (f) de tout le gaz en fonction de V, a, b, T, R et n (nombre de mole du gaz)

### Exercice 3

1. Dans le cas d'un mélange binaire, rappeler la formule de volume molaire partiel apparent  $v_2'$ . Ce dernier permet d'avoir le volume partiel molaire  $v_2$  en précisant la pente de la courbe  $v_2'$  en fonction de Log<sub>10</sub>(n<sub>2</sub>). n<sub>2</sub> étant le nombre de moles de constituant 2.

2. Démontrer la relation qui lie la pente s aux volumes  $v_2$  et  $v_2'$ .

3. On donne  $s = 1,66 \text{ cm}^3$ ,  $v_2' = 17,60 \text{ cm}^3$ , calculer  $v_2$ . Le volume molaire du constituant 1 à l'état pur est 18 cm<sup>3</sup>, le nombre de moles est 55,5 ; le nombre de moles du constituant 2 est 0,5 ; calculer le volume partiel molaire de 1.

4. La solution est elle idéale ? Calculer sous une pression de 10 atm, le coefficient d'activité du constituant 1 à la température de 25°C, R=2cal.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

#### Exercice 4

A 60°C le paradibromobenzène et le paradichlorobenzène forment une solution parfaite. On détermine la pression totale comme le montre le tableau ci-dessous.

C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
P(mmHg)	-	8,10	7,20	6,40	5,70	-

1. Déterminer les tensions de vapeur des deux corps à l'état pur et calculer la tension de vapeur de chaque constituant dans le mélange pour une fraction molaire de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>=0,3.
2. A 60°C, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> forme un mélange réel avec CS<sub>2</sub>, la pression totale des constituants dans le mélange est 10,7mmHg, la fraction molaire de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> dans la phase gazeuse est 0,7 et celle de CS<sub>2</sub> dans la phase liquide est 0,6 ; calculer le coefficient d'activité de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>.

#### Exercice 5

Considérons un système ouvert réel constitué de deux composés volatils (1 et 2). A température constante (35°C), la courbe de pression totale en fonction de l'une des fractions molaires passe par un extremum.

1. Montrer que les fractions molaires des constituants dans la phase liquide et gazeuse sont égales.
2. Calculer la fraction molaire du constituant 1 dans la phase gazeuse pour la pression totale P=630mmHg et P<sub>1</sub>=120mmHg (tension de vapeur du constituant 1)
3. En déduire le coefficient d'activité pour P<sub>1</sub><sup>o</sup>=204mmHg (P<sub>1</sub><sup>o</sup> tension de vapeur du constituant 1 pur).

#### Exercice 6

On désire trouver une expression pour les coefficients d'activité d'un mélange binaire de deux liquides A et B à P et T fixées. L'état de référence symétrique sera choisi pour la définition des coefficients d'activité. Pour trouver la variation de ces coefficients en fonction de la fraction molaire de chaque espèce chimique dans le mélange, on prend comme expressions :

$\ln\gamma_A = a_0 + a_1\tau_A + a_2\tau_A^2$  et  $\ln\gamma_B = b_0 + b_1\tau_B + b_2\tau_B^2$  où les coefficients des polynômes sont indépendants de la composition.

1. Démontrer que pour un tel mélange binaire, les coefficients d'activité des espèces A et B sont reliés par :  $(1 - \tau_B) \left( \frac{\partial \ln\gamma_A}{\partial \tau_B} \right)_{T,P} + \tau_B \left( \frac{\partial \ln\gamma_B}{\partial \tau_B} \right)_{T,P} = 0$  (i)
2. En vous servant de la relation (i) et en considérant l'état de référence choisi, déterminer pour A et B une expression simplifiée de  $\ln\gamma_A$  et  $\ln\gamma_B$ .
3. On suppose que les coefficients d'activité sont indépendants de la pression. Déterminer les expressions des  $\ln\gamma_i = f(T)$  de A et B en modifiant ceux de la question (2) si on suppose que l'entropie de mélange de la solution est identique à celle d'une solution idéale à toute température.
4. A partir des expressions ainsi obtenues, exprimer l'enthalpie libre de mélange et l'enthalpie libre d'excès de formation de mélange.