

**TD N°01**

**Exercice 1:**

Deux ballons, indilatables de volume égal, sont réunis par un tube de volume négligeable (section très faible) et contiennent 0,70 mole d'hydrogène sous une pression de 0,5 atm et à température inconnue de 27°C. On immerge un des ballons dans un bain d'huile à 127°C, l'autre maintenu à 27°C.

1. Calculer le nombre de moles de H<sub>2</sub> dans chaque ballon ;
2. En déduire la pression d'équilibre.

**Exercice 2:**

On fait agir à froid sur l'acide chlorhydrique concentré un mélange de chlorate de potassium et de chlorate de sodium pesant au total 65,50 g ; on recueille ainsi un volume de chlore mesuré dans les C.N.T.P de 40,32 litres.

- Ecrire les réactions mises en jeu ;
- Quelles sont les masses respectives de chlorate de potassium et de chlorate de sodium contenues dans le mélange initial.

**Exercice 3:**

On considère la transformation d'une mole de glace prise à 0°C en vapeur d'eau à 200°C sous la pression d'une atmosphère.

1. Calculer la variation d'enthalpie molaire ;
2. Calculer la variation d'entropie molaire.

	$\Delta H_f$ (kcal/mol)	$\Delta H_v$ (kcal/mol)	$C_p$ (cal/mol.K)
Glace	1,44	/	/
Liquide	/	9,7	18
Vapeur	/	/	6

**Exercice 4:**

On mélange 100 g d'eau à 20°C à une quantité égale d'eau à 80°C et on attend que le mélange soit uniforme.

1. De combien a augmenté l'entropie de l'univers ?
2. Si on faisait fonctionner réversiblement une machine thermique entre les sources constituées par les deux quantités d'eau à 20°C et 80°C, les températures des deux sources varieront au cours du fonctionnement de la machine thermique qui s'arrêtera lorsque les températures des deux sources seront égales.
  - a. Quelle sera cette température finale ?
  - b. Calculer le travail récupéré.

**TD N°02**

**Exercice 1:**

On considère une mole de gaz parfait initialement contenue dans un piston à la température de 27°C et sous une pression d'une atmosphère à laquelle on fait subir les transformations suivantes :

1. On comprime le gaz de façon adiabatique et réversible jusqu'à la pression de 10 atm. :
  - a. Calculer la variation d'entropie ;
  - b. Quelle est la température finale du gaz ?
  - c. Calculer la variation d'énergie interne du gaz.
2. On comprime le gaz de façon isotherme et réversible toujours jusqu'à P = 10 atm. :
  - a. Quelle est la variation d'entropie ?
  - b. Comparer la chaleur dissipée au cours de la transformation au travail fourni au gaz ;
  - c. Que peut-on en déduire pour la variation d'énergie interne ?

**Données :**

$$C_p = \frac{5}{2} R \text{ et } R = 1,9872 \text{ cal/mol.K}$$

**Exercice 2:**

Dans le domaine  $0^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$ , et au voisinage de la pression atmosphérique, l'équation d'état expérimentale de l'azote est de la forme :  $PV = RT \left( 1 + \frac{B}{V} \right)$  dans laquelle B est un coefficient qui dépend de T suivant l'équation à 2 paramètres :  $B = b - \frac{a}{RT}$  dont les valeurs expérimentales sont :  $a = 1,91 \cdot 10^6 \text{ atm.cm}^6$  et  $b = 36,3 \text{ cm}^3$ .

1. Montrer que cette équation d'état dérive d'une équation de type de van der Waals où on a introduit certaines approximations ;
2. Calculer la masse volumique  $\rho_0$  et  $N_2$  à  $0^\circ\text{C}$  à l'aide de l'équation d'état proposée ;
3. Quelle serait l'erreur relative  $\Delta(*)$  sur  $\rho_0$  si on assimilait  $N_2$  à un gaz parfait ?
4. A quelle T l'azote se comporte-t-il réellement comme un gaz parfait ?

Données :  $n = 1$  ;  $P = 1 \text{ atm.}$  ;  $M_{N_2} = 28$ .

(\*) Par définition :  $\Delta = \frac{(\rho_{exp} - \rho_{théo})}{\rho_{théo}} * 100$

**TD N°03**

**Exercice 1:**

L'évolution du volume molaire total du binaire Méthanol (1) + Eau (2) en fonction de la fraction molaire en alcool  $x_1$ , est donnée par le tableau suivant :

$x_1$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$v/cm^3.mol^{-1}$	17,5	20,4	23,3	27,3	32,7	36,3	42,5
$v^m/cm^3.mol^{-1}$							

1. Calculer les valeurs du volume molaire total de mélange pour compléter le tableau ci-dessus ;
2. Déterminer graphiquement les volumes molaires partiels de chaque constituant pour les fractions 0,3 et 0,7 en méthanol ;
3. En déduire les valeurs des volumes molaires partiels de chaque constituant pour ces mêmes fractions molaires.

**Exercice 2:**

Des mesures du coefficient d'activité du benzène dans les solutions Benzène (1) + Hexane (2) à 70°C en fonction de la composition sont présentées dans le tableau suivant :

$x_1$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\gamma_1$	1,1667	1,1468	1,1235	1,0986	1,0738	1,0506	1,0303	1,0143	1,0040

On veut représenter l'énergie de Gibbs d'excès par un développement de Margules à deux termes :  $\frac{g^{ex}}{RT} = x_1 x_2 [B_0 + B_1(x_2 - x_1)]$

1. Calculer les valeurs de  $B_0$  et  $B_1$  à 70°C ;
2. Calculer les coefficients d'activité limite  $\gamma_1^\infty$  et  $\gamma_2^\infty$  à cette température.

TD N°04

**Exercice 1:**

Le système 1-4 Dioxane (1) / Eau (2) présente à 70°C et 390 mm Hg un azéotrope dont le titre en Dioxane est 0,514 alors qu'à T = 35°C et P = 80,8 mm Hg l'azéotrope a pour titre  $x_1 = 0,599$ .

En admettant que le système est idéal et que la vapeur obéit à la loi des gaz parfaits, calculer au moyen de l'équation de Wilson :

1. La courbe d'équilibre à 70°C ;
2. Les coefficients d'activité à dilution infinie ;
3. Les coefficients d'activité et l'énergie libre d'excès pour différents titres ;
4. La pression de bulle et la composition de la vapeur à l'équilibre pour un mélange de titre en eau 0,2 à T = 70°C ;
5. Les conditions d'équilibre du mélange de titre 0,749 en eau à T = 50°C, sachant que l'expérience donne P = 160,8 mm Hg et  $y_1 = 0,505$  ; et estimer l'enthalpie et l'entropie d'excès.

**Données :**

- $v_{\text{eau}} = 18,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ;  $v_{1-4D} = 85,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .
- P de saturation :  $\ln P_1^s (\text{mm Hg}) = 17,1118 - \frac{3579,8}{T+240,337}$   
 $\ln P_2^s (\text{mm Hg}) = 18,5848 - \frac{3984,9}{T+233,426}$

**Exercice 2:**

On se propose de tracer le diagramme d'ébullition du binaire Chloroforme (1) Acétone (2) à partir des données expérimentales suivantes :

- A T = 35,8°C, il présente un azéotrope de tension de vapeur, P = 247,5 torr pour une composition  $x_2 = 0,387$  ; à cette T les tensions de vapeur des corps purs sont respectivement,  $P_1^\circ = 293,1 \text{ mm Hg}$  et  $P_2^\circ = 344,5 \text{ mm Hg}$  ;
- A pression atmosphérique, les T d'ébullition des corps purs sont  $T_1^\circ = 61,3 \text{ °C}$  et  $T_2^\circ = 56,3 \text{ °C}$ .
- La chaleur de mélange  $h^m$  du binaire équimolaire déterminée à 25°C est égale à  $-145,0 \pm 1,0 \text{ cal}$ .

1. Etablir une relation approchée de la pression de vapeur de chacun des corps purs en fonction de T ;
2. Si on suppose que l'enthalpie libre d'excès obéit à l'équation :

$$g^{ex} = x_1 x_2 \frac{A}{x_1 + Bx_2}, \text{ A et B sont indépendants de la composition,}$$

Etablir l'expression des coefficients d'activité de chacun des constituants dans la solution ;

3. Montrer que les données de l'azéotrope permettent de déterminer les coefficients d'activité des deux constituants en ce point et en déduire les valeurs numériques de A et B ;
4. Les valeurs de A et B peuvent-elles être considérées comme indépendantes de T ? que suppose cette hypothèse ? est-elle compatible avec la valeur de la chaleur de mélange trouvée à 25°C ?
5. Calculer la pression totale et le titre de la vapeur au-dessus du mélange liquide équimolaire à 60°C ;
6. Etablir l'équation de la courbe de Mac-Cabe et Thièle sous la pression totale d'une atmosphère.

**Exercice 3:**

On étudie les mélanges binaires éthyl-benzène (1) + C (2), où C est un composé dont la température de fusion est égale à 325 K et l'enthalpie standard de fusion vaut 15 000 cal/mol. La mesure de la pression de vapeur de l'éthyl-benzène au-dessus des mélanges binaires à 350 K a donné le tableau suivant :

$x_1$	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,0
$P/\text{torr}$	3,35	12,5	29,5	59,2	96,7	111,4

et le coefficient d'activité de l'éthyl-benzène est bien représenté par l'expression :

$$\ln \gamma_1 = (1 - x_1)^2 (A_0 + A_1 x_1)$$

1. Calculer la valeur du coefficient d'activité du composé C liquide lorsque  $x_1 = x_2$ , sachant que la température de solidification commençante de la solution définie par  $x_1 = x_2$  est égale à 315 K ;
2. Calculer la valeur du coefficient d'activité du composé C liquide dans ces conditions ;
3. Calculer l'enthalpie molaire partielle de mélange et l'entropie molaire partielle d'excès du constituant C dans cette solution équimolaire.

**TD N°05**

**Exercice 1:**

On se propose de déterminer l'enthalpie libre de formation du Diamant à partir du graphite à 0 K et la comparer à celle fournie par les tables des constantes thermodynamiques, qui donnent les valeurs suivantes :

- Graphite :  $S_{298}^{\circ} = 1,370 \frac{\text{cal}}{\text{atm.K}}$  ;
- Diamant :  $S_{298}^{\circ} = 0,568 \frac{\text{cal}}{\text{atm.K}}$  et  $\Delta H_{f298}^{\circ} = 453 \frac{\text{cal}}{\text{atm.}}$  ,  $\Delta H_{f0K}^{\circ} = 580 \frac{\text{cal}}{\text{atm.K}}$
- $\Delta C_P = C_{Pdiamant} - C_{Pdgraphite} = -0,35 \frac{\text{cal}}{\text{atm.K}}$  qu'on admettra indépendant de T et P.

1. Calculer l'enthalpie libre de la transformation graphite  $\rightarrow$  diamant à 298 K et 1 atm ;
2. Etablir l'expression de cette enthalpie libre à 1 atm en fonction de T et calculer sa valeur pour T = 500, 800, 1000 et 1200 K ;
3. Calculer l'enthalpie libre de formation du diamant à 0 K et la comparer à celle donnée par les tables ;
  - Comment expliquer la différence entre ces deux valeurs ?
  - Un équilibre graphite/diamant est-il possible sous 1 atm ?

**Exercice 2:**

Soient deux corps solides (1) et (2), ayant pour températures de fusion respectives  $T_1^{\circ}$  et  $T_2^{\circ}$  avec des entropies de fusion égales toutes les deux à la valeur de la constante des gaz parfaits R, dont le diagramme de fusion présente un point eutectique simple (E) à la température  $T_E$  et un titre molaire  $x_{1E}$  ; les corps à l'état sont totalement immiscibles.

1. Tracer qualitativement le diagramme de phase liquide/solide, en précisant la nature des phases en équilibre ;
2. Donner pour le liquide à  $T_E$  et  $x_{1E}$  ;
  - a. Les valeurs des activités et des coefficients d'activités ;
  - b. Les valeurs des énergies de Gibbs partielles et totales.

**Exercice 3:**

Pour purifier un mélange de cuivre et de plomb on lui ajoute du sulfure de plomb (PbS) solide, pour former du sulfure de cuivre (Cu<sub>2</sub>S) solide. Les deux sulfures forment des phases pures non miscibles, l'enthalpie libre molaire d'excès des solutions liquide Cu (1) / Pb (2) est représentée par la relation suivante :

$$\left(\frac{g^{ex}}{RT}\right) = x_2(1 - x_2)(A + Bx_2)$$

Les mélanges Cu (1) / Pb (2) constituent des solutions régulières et le diagramme de phases de ces mélanges est donné par la figure .1.

1. Calculer à partir des données fournies par le diagramme de phases, les valeurs de A et B à 1228 K ;
2. Calculer la composition de l'eutectique  $E_2$  ;
3. Calculer la valeur limite du coefficient d'activité du cuivre dans le plomb à 1400 K ;
4. Calculer la teneur en cuivre de la solution liquide à 1400 K.

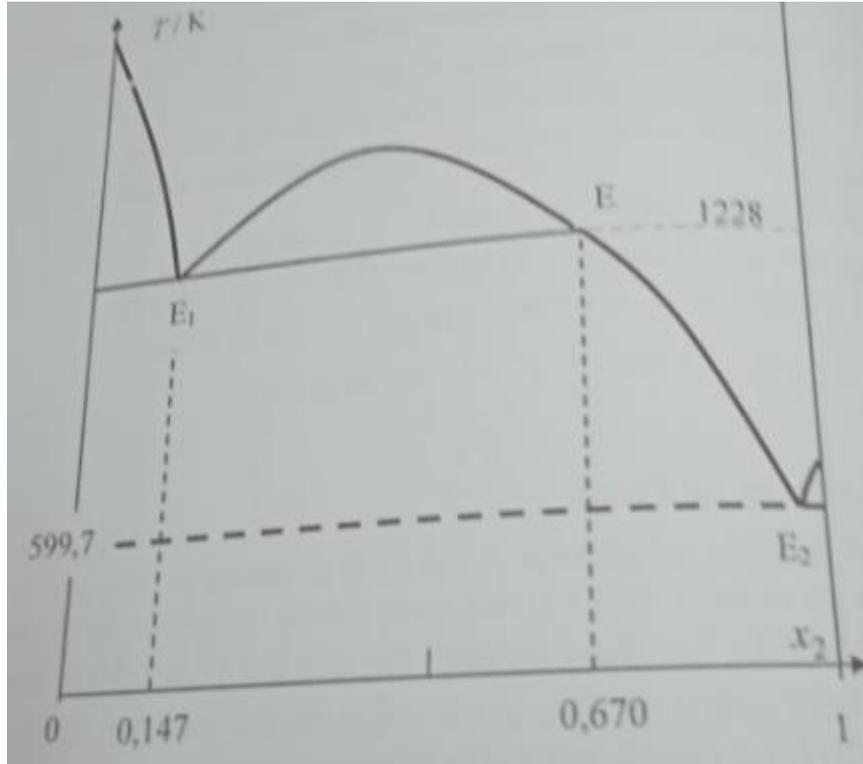


Figure.1 : Diagramme de phases du binaire Cu (1) / Pb (2).

Données :

Grandeurs standards	Cu	Pb	$\text{Cu}_2\text{S}$	PbS
$T_f/K$	1357	600,6		
$\Delta H_f^\circ/\text{cal. mol}^{-1}$	3120	1140		
$\Delta H_f^\circ/\text{cal. mol}^{-1}$ à $T = 1400\text{ K}$			-21300	-11000

Bon courage