

U.S.T.H.B le 19/01/2008

Faculté de G.M.G.P  
TEC 710 (A.M.D)  
(Génie Chimique et Génie Pharmaceutique)

E.M.D N°1

Exercice N°1 (06 pts)

Donner la différence entre les grandeurs thermodynamiques suivantes :

- grandeur totale et grandeur molaire totale.
- grandeur molaire totale et grandeur molaire partielle.
- grandeurs molaires et grandeurs de mélange.

En déduire la définition de la grandeur d'excès :

$$G^E = G - G^i$$

Exercice N°2 (06pts)

Deux liquides A et B forment une solution idéale. Un mélange équimolaire de leurs vapeurs est comprimé à la température constante T. Les pressions de vapeur de A et de B pures à la température T sont respectivement égales à 0,6 et 1 atm.

- Calculer la pression totale quand la première goutte de liquide apparaît. En déduire la composition de celle-ci.
- Représenter sur le diagramme  $P = f(X_A)$  :  $P_T$ ,  $P_A$  et  $P_B$ .

Exercice N°2 (08pts)

On dissout dans l'éther E  $[(C_2H_5)_2O]$  un composé organique A de formule  $(C_{11}H_{18}O)_n$ , n entier, la solution obtenue est idéale.

- Déterminer la pression totale  $P_T$  dans la vapeur en équilibre avec le liquide en fonction de  $x_A$  (fraction molaire de A dans le liquide),  $P_A^s$  et  $P_E^s$  sont les pressions de vapeur saturante de A et de E.
- A la température de l'expérience, on néglige  $P_A^s$  devant  $P_E^s$ . Exprimer en fonction de  $x_A$  la variation relative de la pression de vapeur qui surmonte l'éther quand on dissout une faible quantité de A dans l'éther.
- On dissout à 20°C, 10 g de A dans 100 g d'éther. ( $P_E^s = 440$  mmHg à 20°C). On mesure la pression totale de vapeur de la solution, soit  $P_T = 420$  mmHg. Déduire de cette mesure, la masse molaire de A et la valeur de l'entier n.

EMA N° 1

2008

## Thermodynamique

### Exercice N° 1

a) grandeur totale :  $Z$   
 grandeur molaire totale :  $\bar{z}$  }  $Z = \sum n_i \bar{z}_i$   
 $Z = n \bar{z}$

b) grandeur molaire total :  $\bar{z}$   
 grandeur molaire partielle :  $\bar{z}_i$

$$\bar{z} = \frac{Z}{n} = \frac{\sum (n_i \bar{z}_i)}{n} \Rightarrow \bar{z} = \sum (x_i \bar{z}_i)$$

c) grandeur molaire :  $\bar{z}$   
 grandeur molaire de mélange :  $\bar{z}^m$

$$\bar{z} = \bar{z}^m + \bar{z}^{\text{pur}} \Rightarrow \bar{z}^m = \bar{z} - \bar{z}^{\text{pur}}$$

$$\bar{z}^{\text{mél}} = \bar{z}^{\text{id}} - \bar{z}^{\text{pur}}$$

donc :  $\bar{z}^m - \bar{z}^{\text{mél}} = \bar{z} - \bar{z}^{\text{id}} = \bar{z}^{\text{ex}}$

### Exercice N° 2

a)  $P_T$  et  $x_A$

on a :  $P_A = x_A P_A^s = y_A P_T$   
 $P_B = x_B P_B^s = y_B P_T$

Un mélange équiolaire de leurs vapeurs  
 $\Rightarrow y_A = y_B$  d'où  $P_A = P_B$

on a :  $P_T = P_A + P_B = x_A P_A^s + x_B P_B^s = x_A P_A^s + (1-x_A) P_B^s$   
 $= x_A (P_A^s - P_B^s) + P_B^s$

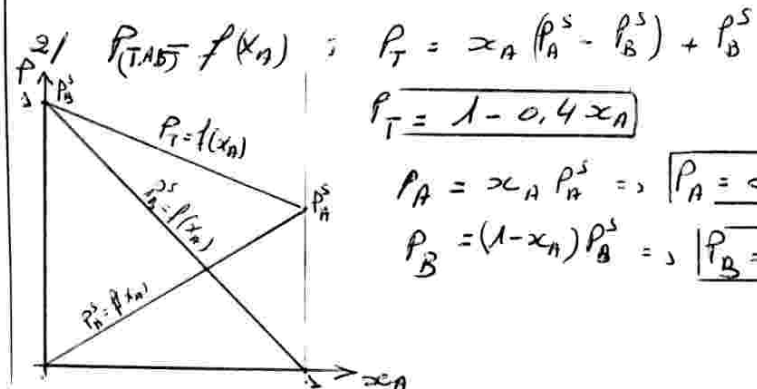
et  $P_T = 2P_A = 2x_A P_A^s \Rightarrow x_A = \frac{P_T}{2P_A^s}$

donc :  $P_T = \frac{P_T}{2P_A^s} (P_A^s - P_B^s) + P_B^s$

$$\Rightarrow P_T \left( 1 - \frac{P_A^s}{2P_A^s} + \frac{P_B^s}{2P_A^s} \right) = P_B^s$$

$$\Rightarrow \boxed{P_T = \frac{2P_B^s}{1 + \frac{P_B^s}{P_A^s}}} \Rightarrow \bar{P}_T = \frac{2 \times 1}{1 + \frac{1}{0.6}}$$

$x_A = \frac{0.75}{2 \times 0.6} = \boxed{x_A = 0.625}$   
 $\Rightarrow \boxed{P_T = 0.75}$   
 $\boxed{x_B = 0.375}$



### Exercice N°3

1/  $P_E$  ?

$$P_A = x_A P_A^s = y_A P_E$$

$$P_E = x_E P_E^s = y_E P_E$$

$$\left. \begin{array}{l} P_E = P_A + P_E \\ = P_A^s x_A + P_E^s x_E \\ = P_A^s x_A + (1 - x_A) P_E^s \end{array} \right\}$$

$$P_E = (P_A^s - P_E^s) x_A + P_E^s$$

$$= P_A^s x_A + (1 - x_A) P_E^s$$

2/  $P_A^s < P_E^s$

$$\text{Donc : } P_E = P_E^s \Rightarrow \boxed{P_E = P_E^s (1 - x_A)}$$

3/ On dissout 10g de A dans 100g de E

$$m_A = 10g ; \eta_A = 166 \text{ g/mol} ; m_E = 100g ; \eta_E = 74 \text{ g/mol}$$

$$\text{et } x_A = \frac{P_E^s - P_E}{P_E^s} = 1 - \frac{P_E}{P_E^s} = 1 - \frac{420}{440}$$

$$\text{donc : } x_A = 0.045 ; x_A = \frac{n_A}{n_A + n_E}$$

$$n_A = \frac{m_A}{\eta_A} = \frac{10}{166} ; n_E = \frac{m_E}{\eta_E} = \frac{100}{74} = 1.35 \text{ mol}$$

$$\text{ou : } x_A = \frac{m_A / \eta_A}{m_A / \eta_A + m_E / \eta_E} \Leftrightarrow x_A \frac{m_A}{\eta_A} + x_E \frac{m_E}{\eta_E} = \frac{m_A}{\eta_A}$$

$$\Leftrightarrow \frac{m_A}{\eta_A} \underbrace{(1 - x_A)}_{x_E} = x_A \frac{m_E}{\eta_E} \Leftrightarrow \boxed{\eta_A = \frac{m_A \eta_E x_E}{x_A m_E}}$$

$$\text{avec : } x_E = 1 - x_A = 0.955$$

$$\text{Donc : } \eta_A = \frac{10 \times 74 \times 0.955}{0.045 \times 100} = \eta_A = \underline{155.4 \text{ g/mol}}$$

$$\eta_A = 166n = 155.4 \Rightarrow n = 0.93 \approx 1$$

d'où la formule de A :  $C_{11}H_{18}O$