

Cet exercice est formulé comme un exercice d'examen. Ils est accompagné d'un cahier de réponse, du même format que celui que vous aurez à l'examen.

**Exercice 1** *Loi de Raoult (formulation examen)*

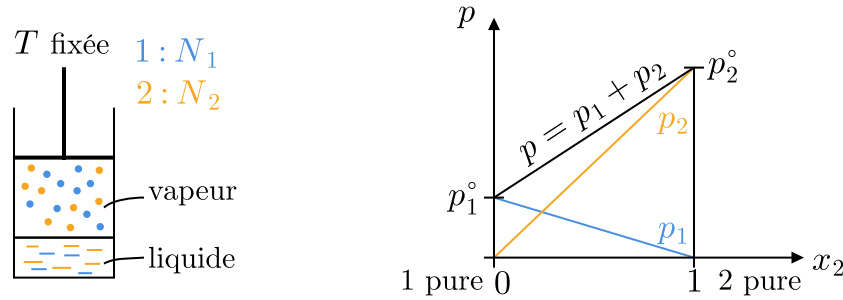
Un récipient thermalisé à la température  $T$  contient deux substances 1 et 2, présentes toutes les deux en phases liquide et gazeuse. Les gaz se comportent comme des gaz parfaits et les liquides comme une solution idéale. On considère aussi que les volumes molaires dans la phase liquide sont négligeables par rapport aux volume molaires dans la phase gazeuse.

Le but de ce problème est de déterminer la pression partielle  $p_A$  de la substance  $A$  dans la phase gazeuse ( $A = 1, 2$ ) comme fonction des concentrations molaires  $x_1^\ell$  et  $x_2^\ell$  des substances 1 et 2 dans la phase liquide. La loi de Raoult relie la pression partielle  $p_A$  à la pression de saturation  $p_A^\circ$ ,

$$p_A = p_A^\circ x_A^\ell,$$

où la pression de saturation  $p_A^\circ$  est la pression que la substance **pure**  $A$  aurait dans une phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide à température  $T$ .

Les graphes suivants représentent le dispositif expérimental ainsi que la pression totale, somme des pressions partielles, en fonction de la concentration de la substance 2 selon la loi de Raoult.



Dans un premier temps on s'intéresse aux substances pures.

- Représenter un diagramme de phase générique ( $p, T$ ) pour la substance  $A$ , avec les trois phases principales : solide, liquide, vapeur et indiquer comment y lire  $p_A^\circ$  à  $T$  donnée.
- Montrer que, pour un gaz parfait pur à  $T$  fixée,

$$\mu_A^g(T, p_2) - \mu_A^g(T, p_1) = RT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right).$$

- Montrer que, pour un liquide incompressible pur à  $T$  fixée,

$$\mu_A^\ell(T, p_2) - \mu_A^\ell(T, p_1) = (p_2 - p_1)v_A.$$

- On suppose que le récipient ne contient qu'une seule des deux substances et qu'elle existe dans les deux phases. Peut-on faire varier  $p$  avec ces conditions ?

On place maintenant un mélange des deux substances dans le récipient, les deux substances coexistent dans les deux phases.

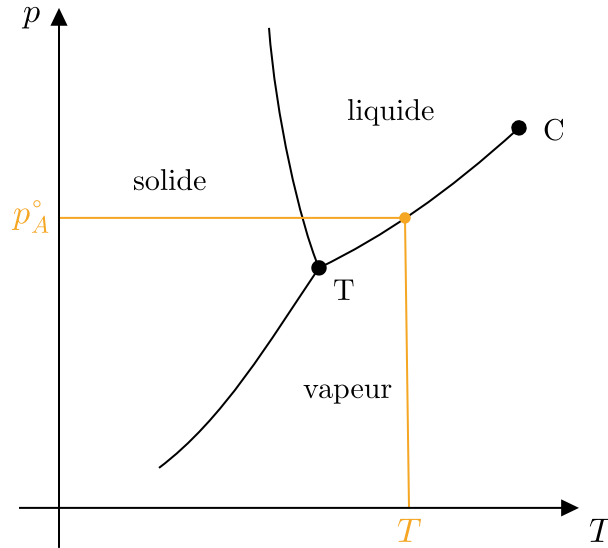
- Chaque substance dans la phase gazeuse est à la pression partielle  $p_A$ , la pression totale est  $p = \sum_A p_A$ . Établir la relation liant  $p$ ,  $p_A^\circ$ ,  $x_A^g$ ,  $x_A^\ell$  et  $v_A^\ell$ .

- f. Conclure en établissant la loi de Raoult.
- g. Quelle est, selon la loi des phases de Gibbs, le nombre de degrés de liberté du mélange ?  
Selon la loi de Raoult, si  $T$  est donnée, la pression de la vapeur est connue, le nombre de degrés de liberté est donc de 1. Comment expliquer cela ?

## Solutions

### Solution 1

- a.  $(p_A^\circ, T)$  est sur la ligne de coexistence liquide/vapeur.



- b. Les variables qui nous intéressent sont  $T$  et  $p$ . L'énergie libre de Gibbs  $G$  est donc la « bonne » fonction. Sa différentielle est

$$dG = -S dT + V dp + \mu_A dN_A,$$

dont l'on déduit (Maxwell) :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T, N_A} = \left. \frac{\partial V}{\partial N_A} \right|_{p, T} = \frac{RT}{p},$$

car pour un gaz parfait pur  $V = \frac{N_A RT}{p}$ . En intégrant de  $p_1$  à  $p_2$  à  $T = \text{cte}$ , on obtient :

$$\mu_A(T, p_2) - \mu_A(T, p_1) = RT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right).$$

- c. On conserve la même logique mais cette fois-ci  $\frac{\partial V}{\partial N_A} = v_A = \text{cte}$ , donc  $\frac{\partial \mu_A}{\partial p} = v_A = \text{cte}$  qui, intégrée entre  $p_1$  et  $p_2$  donne

$$\mu_A(T, p_2) - \mu_A(T, p_1) = (p_2 - p_1) v_A.$$

- d. Non, on ne peut pas. Utilisons la loi des phases de Gibbs : on a  $r = 1$  substance et  $m = 2$  phases donc le nombre de libertés est  $f = 2 + 1 - 2 = 1$ . Si on fixe  $T$ , alors  $p$  est aussi fixée. À l'équilibre entre les phases,  $p = p_A^\circ(T)$  donc si  $T$  est fixée et que l'on a deux phases, alors  $p$  est fixée à  $p_A^\circ$ .

- e. À l'équilibre,  $\mu_A^\ell(T, p, x_A^\ell) = \mu_A^g(T, p, x_A^g)$ . Développons un peu plus chacun des termes. D'abord, d'après la loi de mélange pour un mélange idéal, on a

$$\begin{aligned}\mu_A^\ell(T, p, x_A^\ell) &= \mu_A^\ell(T, p) + RT \ln(x_A^\ell), \\ \mu_A^g(T, p, x_A^g) &= \mu_A^g(T, p) + RT \ln(x_A^g).\end{aligned}$$

Ici,  $\mu_A^\ell(T, p)$  et  $\mu_A^g(T, p)$  sont les potentiels chimiques de la substance pure dans les phases liquide et gazeuse. Lorsqu'une concentration apparaît dans l'argument, alors la substance fait partie d'un mélange. Comme le problème se réfère à la pression de saturation  $p_A^\circ$ , on désire l'introduire dans les relations ci-dessus. Pour la phase gazeuse, on écrit

$$\mu_A^g(T, p, x_A^g) = \mu_A^g(T, p_A^\circ) + RT \ln\left(\frac{p}{p_A^\circ}\right) + RT \ln(x_A^g).$$

Pour la phase liquide, à l'aide de la relation établie pour des liquides incompressibles, on écrit

$$\mu_A^\ell(T, p, x_A^\ell) = \mu_A^\ell(T, p_A^\circ) + (p - p_A^\circ) v_A^\ell + RT \ln(x_A^\ell).$$

La pression de saturation  $p_A^\circ$  est définie par la condition d'équilibre chimique entre les phases liquide et gazeuse

$$\mu_A^g(T, p_A^\circ) = \mu_A^\ell(T, p_A^\circ).$$

Finalement, on obtient donc

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_A^\circ}\right) + RT \ln(x_A^g) = (p - p_A^\circ) v_A^\ell + RT \ln(x_A^\ell),$$

- f. La relation précédente peut être mise sous la forme suivante :

$$RT \ln\left(\frac{p x_A^g}{p_A^\circ x_A^\ell}\right) = (p - p_A^\circ) v_A^\ell.$$

La pression partielle de la substance  $A$  dans la phase gazeuse est  $p_A = p x_A^g$ , ce qui implique que

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_A^\circ x_A^\ell}\right) = \frac{(p - p_A^\circ)}{RT} v_A^\ell.$$

Par ailleurs,

$$\frac{(p - p_A^\circ)}{RT} < \frac{p}{RT} = \frac{N^g}{V^g} = \frac{1}{v^g}$$

Étant donné que le volume molaire dans la phase liquide est négligeable par rapport au volume molaire dans la phase gazeuse, *i.e.*  $v_A^\ell \ll v^g$ ,

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_A^\circ x_A^\ell}\right) \simeq 0.$$

Ainsi, on obtient la loi de Raoult :

$$p_A = p_A^\circ x_A^\ell.$$

- g. Selon la loi des phases, on pourrait penser que  $f = 2 + 2 - 2 = 2$  ( $2 + 2$  espèces  $- 2$  phases). Mais en fait dans la loi de Raoult, on regarde  $p_A$  pour  $x_A$  donné. Si  $x_A$  est donné quand  $N_A$  est connu,  $N_B$  est automatiquement connu et donc on ajoute une contrainte ; on réduit donc le nombre de degrés de liberté.