

## X P' 1989 Troisième problème

Données numériques :

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,

Masses atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $m_{\text{H}} = 1$  ;  $m_{\text{C}} = 12$  ;  $m_{\text{N}} = 14$  ;  $m_{\text{O}} = 16$  ;  $m_{\text{Cl}} = 35,5$

Masse molaire du POM :  $154 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Notation	ACN	DCE	ADM
Formule	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_3$
Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	0,772	1,234	0,914

Le POM est un solide à la température ordinaire.

On se propose d'étudier sa solubilité dans trois solvants : l'acétonitrile (noté ACN), le dichloro-1,2-éthane (DCE), l'acétate de méthyle (ADM) et d'en tirer des renseignements sur les interactions soluté-solvant correspondantes. Dans les trois cas, les deux constituants du mélange liquide, qui est homogène, seront affectés respectivement des indices 1 pour le solvant et 2 pour le soluté ; leur miscibilité à l'état solide sera supposée nulle.

Dans tout le problème, on suppose que la pression est constante.

### Partie I

On s'intéresse d'abord au mélange liquide homogène de 1 et 2 pris à la température  $T$ . Pour chaque constituant ( $i = 1, 2$ ) la quantité de matière, mesurée en moles, sera notée  $n_i$ , la fraction molaire  $x_i$  et l'activité  $a_i = \gamma_i \cdot x_i$  où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité.

1. Soit une grandeur extensive  $J$ . Rappeler la définition de la grandeur molaire partielle  $\bar{j}_i$  associée à  $J$  pour le constituant  $i$ .

2. Soit  $G$  l'enthalpie libre du mélange réel,  $G_0$  celle d'un mélange fictif contenant les mêmes quantités de matière mais dont les constituants se comporteraient comme s'ils étaient chacun à l'état pur. On appelle enthalpie libre de mélange la quantité  $\Delta G_m = G - G_0$ .

Exprimer  $\Delta G_m$ , en fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  et  $T$  dans le cas général ; donner la valeur  $\Delta G_m^{\text{id}}$  de  $\Delta G_m$  pour une solution idéale et en déduire l'écart  $\Delta G_e = \Delta G_m - \Delta G_m^{\text{id}}$  appelé enthalpie libre d'excès.

Donner l'expression des grandeurs molaires partielles associées à  $\Delta G_e$ .

3. Exprimer de même l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$ , l'enthalpie d'excès  $\Delta H_e$ , l'entropie de mélange  $\Delta S_m$  et l'entropie d'excès  $\Delta S_e$ . Comparer  $\Delta H_m$  à  $\Delta H_e$ .

Donner l'expression des grandeurs molaires partielles associées à  $\Delta H_e$  et à  $\Delta S_e$ .

4. Une solution est dite régulière si l'entropie d'excès  $\Delta S_e$  est nulle pour toute composition (à température et pression fixées). Montrer que le coefficient d'activité  $\gamma_i$  de chaque constituant vérifie dans ce cas la relation :

$$RT \ln(\gamma_i) = K_i(x_1, x_2) \quad \text{où } K_i(x_1, x_2) \text{ est indépendant de } T.$$

5. Un cas particulièrement simple de solution régulière est celui où :

$$K_1(x_1, x_2) = W_1^*(x_2)^2 ; K_2(x_1, x_2) = W_2^*(x_1)^2 \quad (W_1 \text{ et } W_2 \text{ constants})$$

- Montrer que dans ce cas l'état de référence choisi pour exprimer le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est celui qui correspond au constituant  $i$  pur.
- Établir que  $W_1 = W_2$  et que leur valeur commune  $W$  a la dimension d'une énergie.
- Exprimer l'enthalpie d'excès  $\Delta H_e$  en fonction de  $x_1$ ,  $x_2$  et  $W$ .
- Quel phénomène physico-chimique la grandeur  $W$  permet-elle de caractériser, en valeur absolue et en signe ?

## Partie II

Les solubilités  $S_2$  en grammes par litre de solvant, du POM dans l'ACN, le DCE et l'ADM sont respectivement de 71,7 - 68,4 et 9,3 à 302,8 K à la pression standard.

- À l'aide des données numériques, calculer les fractions molaires  $x_2$  correspondantes.
- Écrire dans le cas général en termes de potentiels chimiques la condition d'équilibre hétérogène entre le POM solide et la solution saturée.
- En introduisant la chaleur latente molaire de fusion  $L_f$  (supposée constante) du POM et sa température de fusion  $T_f$ , montrer qu'il existe une relation simple entre la température d'équilibre hétérogène et l'activité  $a_2$  du POM dans la phase liquide saturée.
- En solution saturée dans le DCE, on détermine pour le POM  $\gamma_2 = 8,59 \cdot 10^{-3}$ .
  - En déduire la valeur de ce coefficient pour les solutions saturées du POM dans l'ACN et dans l'ADM à la même température.
  - Supposant toujours valable le modèle simple de solution régulière étudié en 1.5, déterminer les valeurs de l'énergie  $W$  dans les mélanges POM-ACN, POM-DCE et POM-ADM.