Nom :

Exercice 1

Pour $x_1 = 0{,}5$, on lit dans le tableau $P = 13{,}2$ kPa et $y_1 = 0.8$ et $P_{1\,sat} = P\,(x_1 = 1) = 31{,}7$ kPa

D'où $P_1 = y_1 P = 0{,}8 \times 13{,}2 = 10{,}56$ kPa

$P_{1\,sat}\ x_1 = 0{,}5 \times 31{,}7 = 15{,}85$ kPa

$\boxed{\gamma_1 = P_1 / P_{1sat}\, x_1 = 0{,}66}$

Exercice 2

Relation de Gibbs Duhem : $x_{Cd}\, d\,\mu(Cd) + x_{Zn} d\,\mu(Zn) = 0$

A partir de l'expression donnée pour le potentiel chimique , à T et P fixées :

$d\,\mu(Cd) = RT\, d\,Ln\,(\gamma_{Cd}) + RT\, dLn\,(x_{Cd})$

$d\,\mu(Zn) = RT\, d\,Ln\,(\gamma_{Zn}) + RT\, dLn\,(x_{Zn})$

Et $x_{Cd} + x_{Zn} = 1 \Rightarrow dx_{Zn} = -\,dx_{Cd}$

$Ln\,\gamma_{Zn} = 2\,x_{Cd}^2 - 0{,}69 x_{Cd}^{\,3}$ d'où $d\,Ln\,(\gamma_{Zn}) = (4\,x_{Cd} - 3*0.69\,x_{Cd}^2)\,dx_{Cd} = (4\,x_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^2)\,dx_{Cd}$

En reportant ceci dans la relation de Gibbs-Duhem , on obtient :

$x_{Cd}\,(RT\,dLn\,(\gamma_{Cd}) + RTdLn(x_{Cd})) + x_{Zn}\,(RT\,(4\,x_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^2)\,dx_{Cd} + RT\,dLnx_{Zn}) = 0$

Soit , en ramenant tout au cadnium :

$x_{Cd}\,(\ d\,Ln\,(\gamma_{Cd}) + dLn\,(x_{Cd})\ ) + (1 - x_{Cd})\ ((4\,x_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^2)\,dx_{Cd} + dLn(1 - x_{Cd})) = 0$

Or $dLn(x_{Cd}) = \frac{dx_{Cd}}{x_{Cd}}$ et $dLn(1 - x_{Cd}) = \frac{-dx_{Cd}}{(1-x_{Cd})}$

$$\mathbf{x_{Cd}\left(\ d\,Ln\,(\gamma_{Cd}) + \frac{dx_{Cd}}{x_{Cd}}\right) + (1 - x_{Cd})\ \left((4\,x_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^2)\,dx_{Cd} - \frac{dx_{Cd}}{(1-x_{Cd})}\right)} = 0$$

Finalement : $dLn\gamma_{Cd} = \left[-\frac{1-x_{Cd}}{x_{Cd}}(4X_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^2)\right]dx_{Cd}$

A ce niveau il ne reste plus qu'à intégrer , la borne $x_{Cd} = 1$ correspondant à la borne $\gamma_{Cd} = 1$, soit $Ln\gamma_{Cd} = 0$

$$\int_0^{Ln\gamma} dLn\gamma_{Cd} = \int_1^{x_{Cd}} \left[-\frac{1 - x_{Cd}}{x_{Cd}}(4x_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^2)\right]dx_{Cd}$$

$$\int_0^{Ln\gamma} dLn\gamma_{Cd} = \int_1^{x_{Cd}} [-(1 - x_{Cd})(4 - 2{,}07x_{Cd})]dx_{Cd} = \int_1^{x_{Cd}} [\mathbf{-4 + 6{,}07x_{Cd} - 2{,}07x_{Cd}^3}]dx_{Cd}$$

$$Ln\gamma_{Cd} - Ln1 = \left(-4x_{Cd} + \frac{6{,}07}{2}x_{Cd}^2 - \frac{2{,}07}{3}x_{Cd}^3\right) - \left(-4 + \frac{6{,}07}{2} - \frac{2{,}07}{3}\right)$$

En conclusion $\boxed{\mathbf{Ln(\gamma_{Cd}) = -4\,x_{Cd} + 3{,}035\,x_{Cd}^2 - 0{,}69\,x_{Cd}^3 + 1{,}655}}$

Application numérique : **$x_{Cd} = 0{,}3$ $Ln(\gamma_{Cd}) = 0{,}710$ $\gamma_{Cd} = 2{,}035$ et $a_{Cd} = \gamma_{Cd}\,x_{Cd} = 0{,}610$**

On observe un écart important entre activité et fraction molaire , d'où effectivement le caractère réel du mélange