

## Solution TD Série N°4

Pr ABDALLAOUI A.

### Exercice N°1

1. La molalité est le nombre de moles d'un corps dissous dans 1000 g = 1kg de solvant.

Unité : **mol/g** ou **mol/kg** (SI)

2. Nous raisonnons pour 1000g d'eau :

$$\text{La molalité : } m_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} M_{H_2O} \cdot 10^{-3}} = \frac{1000}{M_{H_2O}}$$

$$m_{H_2O} = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ mol / kg}$$

$$\text{La concentration : } c_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{V_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}$$

$$c_{H_2O} = \frac{1000}{18 \times 1} = 55,55 \text{ mol / L}$$

$$3.1. \quad m_2 = \frac{n_2}{n_1 M_1 \cdot 10^{-3}} = \frac{n_2 \cdot 1000}{n_1 M_1}$$

3.2. D'après la formule précédente :

$$n_1 = \frac{1000n_2}{m_2 M_1} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{\frac{1000n_2}{m_2 M_1} + n_2} = \frac{m_2 M_1}{1000 + m_2 M_1}$$

La densité  $\rho$  est donnée par la relation :

$$\rho = \frac{m'_1 + m'_2}{V} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{V}$$

avec  $m'$  : masse et  $m$  : molalité

$$c_2 = \frac{n_2}{V \cdot 10^{-3}} \Rightarrow V = \frac{n_2}{10^{-3} \cdot c_2}$$

(On multiplie par  $10^{-3}$  puisque  $c_2$  en  $\text{mol.l}^{-1}$ )

$$\rho = \frac{c_2 \cdot 10^{-3} (n_1 M_1 + n_2 M_2)}{n_2} \Rightarrow n_2 = \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot n_1 M_1}{\rho} + n_2 \cdot \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot M_2}{\rho}$$

$$n_2 \left( 1 - \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot M_2}{\rho} \right) = \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot n_1 M_1}{\rho} \quad n_2 = \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot n_1 M_1}{\rho \left( 1 - \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot M_2}{\rho} \right)}$$

$$n_2 = \frac{c_2 \cdot 10^{-3} \cdot n_1 M_1}{\left( \rho - c_2 \cdot 10^{-3} \cdot M_2 \right)} \Rightarrow n_2 = \frac{c_2 n_1 M_1}{\left( 10^3 \cdot \rho - c_2 M_2 \right)} \Rightarrow$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{c_2 M_1}{\left( 10^3 \cdot \rho - c_2 M_2 \right)} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{10^3 \cdot \rho - c_2 M_2}{c_2 M_1} \Rightarrow$$

$$\frac{n_1}{n_2} + 1 = \frac{10^3 \cdot \rho - c_2 M_2}{c_2 M_1} + 1 \Rightarrow \frac{n_1 + n_2}{n_2} = \frac{1}{x_2} = \frac{10^3 \cdot \rho - c_2 M_2}{c_2 M_1} + 1 \Rightarrow$$

$$x_2 = \frac{1}{\frac{10^3 \cdot \rho - c_2 M_2}{c_2 M_1} + 1} \Rightarrow x_2 = \frac{c_2 M_1}{10^3 \cdot \rho - c_2 M_2 + c_2 M_1}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_2 = \frac{c_2 M_1}{1000 \cdot \rho + c_2 (M_1 - M_2)}}$$

## Exercice N°2

- 1) En utilisant la **loi de Raoult**, nous calculons les pressions partielles et la pression totale au-dessus de la solution :

$$P_{\text{toluène}} = x_{\text{toluène}} P_{\text{toluène}}^* = 0,6 \times 139 = 83,4 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{benzène}} = x_{\text{benzène}} P_{\text{benzène}}^* = 0,4 \times 385 = 154 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{benzène}} + P_{\text{toluène}} = 154 + 83,4 = 237,4 \text{ mmHg}$$

- 2) En utilisant la loi de Henry  $P_2 = Kx_2$ , et en supposant qu'un litre contient 1000 g d'eau, on en déduit :

$$x_2 = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + n_{\text{CO}_2}} \Rightarrow P_2 = \frac{K \times n_{\text{CO}_2}}{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + n_{\text{CO}_2}}$$

$$n_{\text{CO}_2} \ll \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Puisque} \quad \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18} = 55,55 \text{ mol}$$

$$P_2 = \frac{K \times n_{CO_2}}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}} \Rightarrow n_{CO_2} = \frac{m_{H_2O} \cdot P_2}{M_{H_2O} \cdot K} = \frac{1000 \times 760}{18 \times 1,25 \cdot 10^6} = 3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La solubilité du  $CO_2$  dans l'eau à  $25^\circ C$  est  $\boxed{3,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} / l}$

### Exercice 3

A) Calcul des nombres de moles :

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{175}{18} = 9,72 \text{ mol}$$

$$n_{Na_2SO_4} = \frac{m_{Na_2SO_4}}{M_{Na_2SO_4}} = \frac{35}{142} = 0,246 \text{ mol}$$

Il faut par ailleurs essentiel de savoir que, lorsqu'on dissout une mole de  $Na_2SO_4$  solide, il y a formation de deux moles d'ions  $Na^+$  et d'une mole d'ions  $SO_4^{2-}$ , ainsi le nombre de moles de particules en solution est égal à trois fois le nombre de moles de soluté dissous :

$$n_{\text{soluté}} = 3 \times n_{Na_2SO_4} = 3 \times 0,246 = 0,738 \text{ mol}$$

$$\chi_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{\text{soluté}}} = \frac{9,72}{9,72 + 0,738} = 0,929$$

On peut à présent utilisé la loi de Raoult pour calculer la pression de vapeur.

$$P_{\text{solution}} = \chi_{H_2O} \times P_{H_2O}^{\circ} = 0,929 \times 3,168 \quad \boxed{P_{\text{solution}} = 2,94 \text{ kPa}}$$

B) Mélange équimolaire  $\Rightarrow \chi_{\text{benzène}} = \chi_{\text{toluène}} = 0,500$

$$P_{\text{benzène}} = \chi_{\text{benzène}} P_{\text{benzène}}^{\circ} \quad P_{\text{toluène}} = \chi_{\text{toluène}} P_{\text{toluène}}^{\circ}$$

1 :  $P_{\text{benzène}} = \chi_{\text{benzène}} P_{\text{benzène}}^{\circ} = 0,500 \times 12,7 \text{ kPa} = 6,35 \text{ kPa}$

$$P_{\text{toluène}} = \chi_{\text{toluène}} P_{\text{toluène}}^{\circ} = 0,500 \times 3,79 \text{ kPa} = 1,90 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{totale}} = P_{\text{benzène}} + P_{\text{toluène}} = 6,35 \text{ kPa} + 1,90 \text{ kPa} = 8,25 \text{ kPa}$$

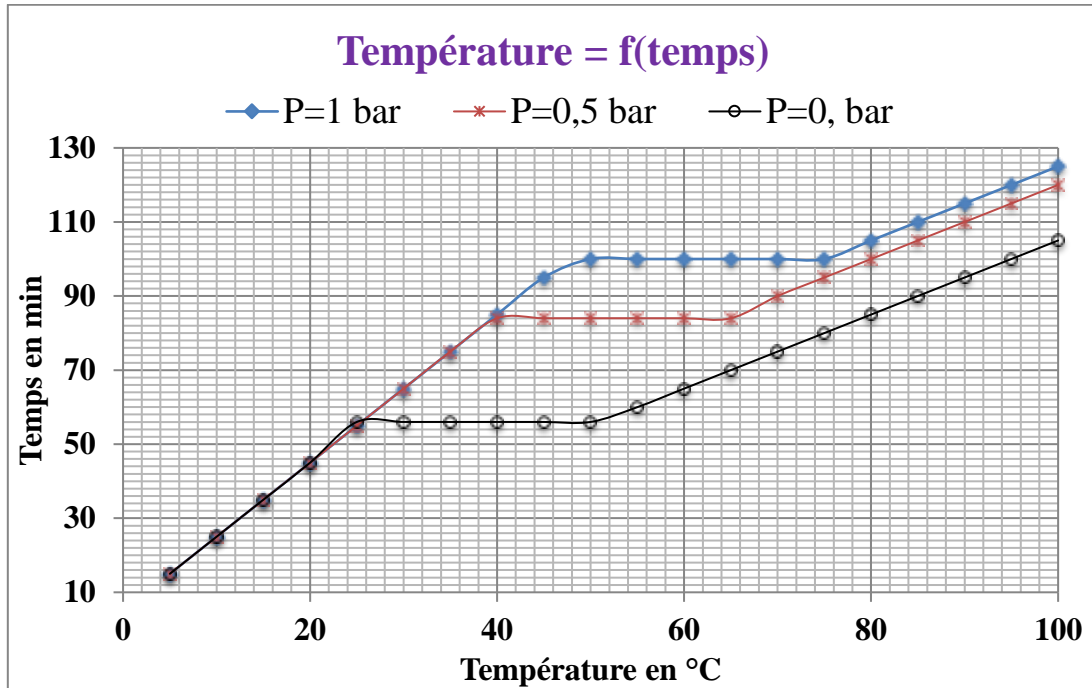
2 : D'après la loi de Dalton :  $P_A = \chi'_A P_T$   $\chi'_A = \frac{P_A}{P_T}$

$$\text{Donc, } \chi'_{\text{benzène vap}} = \frac{6,35}{8,25} = 0,77 \quad \text{et} \quad \chi'_{\text{toluène vap}} = \frac{1,90}{8,25} = 0,23$$

- On remarque ici que la fraction molaire du liquide le plus volatil (benzène) est plus grande dans la phase vapeur (0,770) que dans la phase liquide (0,500).
- Le mélange s'enrichit donc en composant le plus volatil lors d'une évaporation.

## Exercice N°4

a. Voir courbe.



- b. 1ère phase : la chaleur reçue par l'eau liquide provoque l'élévation de sa température.  
 2ème phase : la chaleur reçue par l'eau provoque son évaporation, à température constante.  
 3ème phase : la chaleur reçue par la vapeur d'eau provoque l'élévation de sa température.

c. L'évaporation d'un corps pur se fait à température constante.

d.

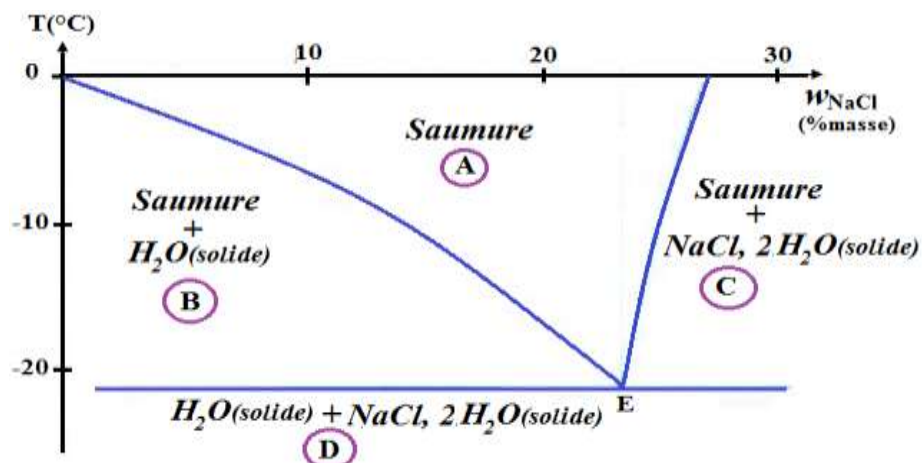
à P = 1 bar	à P = 0,5 bar	à P = 0,1 bar
<b>100 °C</b>	<b>84 °C</b>	<b>56 °C</b>

e. La température d'ébullition dépend de la pression.

Lorsque la pression diminue, la température d'ébullition diminue aussi.

## Exercice N°5 - Diagramme binaire Eau – Chlorure de Sodium

1. cf. diagramme ci-dessous



2. Il s'agit du liquidus ; Cette courbe correspond à la solidification de l'eau pure à partir de la saumure; corrélativement, la saumure s'enrichit en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$
3. Le point E correspond à la composition de l'**eutectique**. Le salage routier en le plus efficace correspond à cette proportion : 23% en masse de NaCl dans le mélange eau-sel.

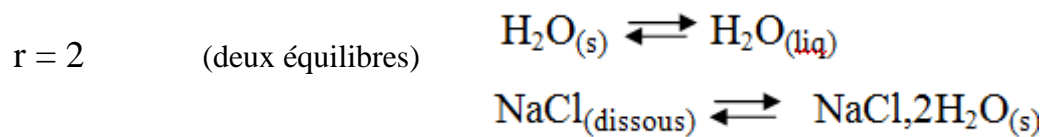
En ce point, la saumure se transforme simultanément en 2 solides distincts :  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  et  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ .

Le calcul de la variance a pour but de déterminer le nombre de variables intensives, qui peuvent varier pour un système donné.

$$v = (n-r) + 2 - \phi$$

Attention : P est Constante, donc :  $v = (n-r) + 1 - \phi$

Ici  $n = 4$  [ $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$  ;  $\text{NaCl}$  (dissous) ;  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  et  $\text{NaCl}(\text{s})$ ],



En ce point E :

$\phi = 3$  une phase liquide (saumure) + 2 phases solides  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  et  $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ .

Donc  $v = 0$

L'évolution du système est à pression constante fixée, donc en E la température est fixée ( $T_E = -22^\circ\text{C}$ ). Les variables intensives (P, T,  $x_i$ ,  $w_i$ ) sont toutes fixées.

- 4.1. Si nous ramenons le problème à **une mole** de mélange, il y aura x mol de NaCl et (1-x) mol d'eau. Les masses correspondantes seront :

$$m_{\text{NaCl}} = x_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - x_{\text{NaCl}}) \times M_{\text{H}_2\text{O}}$$

Si w est le pourcentage massique :  $w = \frac{m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100$

une mole de mélange pèse :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaCl}} = (1 - x_{\text{NaCl}}) \times M_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}} = x_{\text{NaCl}} \times (M_{\text{NaCl}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) + M_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$w = \frac{x_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}}{x_{\text{NaCl}} \times (M_{\text{NaCl}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) + M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\frac{w}{100} [x_{\text{NaCl}} \times (M_{\text{NaCl}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) + M_{\text{H}_2\text{O}}] = x_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}$$

En divisant tout par  $M_{H_2O}$  :  $\frac{w}{100} \left[ x_{NaCl} \times \left( \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - 1 \right) + 1 \right] = x_{NaCl} \times \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}}$

$$x_{NaCl} \frac{w}{100} \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - x_{NaCl} \frac{w}{100} + \frac{w}{100} = x_{NaCl} \times \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}}$$

$$x_{NaCl} \left[ \frac{w}{100} \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - \frac{w}{100} - \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} \right] = -\frac{w}{100}$$

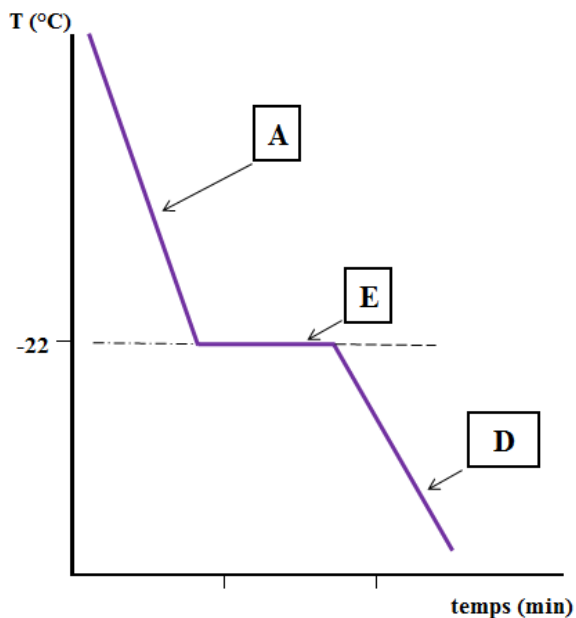
$$x_{NaCl} \left[ \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - \frac{w}{100} \left( \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - 1 \right) \right] = \frac{w}{100}$$

D'où la relation demandée :  $x_{NaCl} = \frac{\frac{w}{100}}{\frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - \frac{w}{100} \left( \frac{M_{NaCl}}{M_{H_2O}} - 1 \right)}$

4.2.  $w = \frac{x_{NaCl} \times M_{NaCl}}{x_{NaCl} \times M_{NaCl} + x_{H_2O} \times M_{H_2O}} \times 100$

$$w = \frac{0,085 \times 58,5}{0,085 \times 58,5 + (1 - 0,085) \times 18} \times 100 \quad \boxed{w = 23,19\%} \text{ Il s'agit de l'eutectique !}$$

4.3. Sous l'effet des déperditions de chaleur, la température du système s'abaisse progressivement de l'ambiante à  $-22^\circ\text{C}$ .

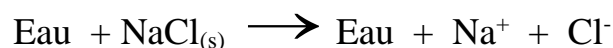


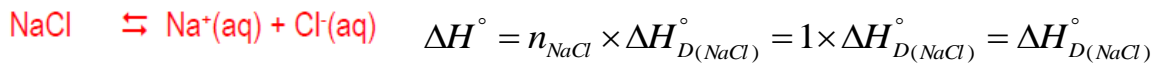
Arrivé à la température de la solution ayant la composition eutectique ( $-22^\circ\text{C}$ ), le système change d'état à température constante.

La durée de la transformation est la durée nécessaire à l'évacuation de la chaleur libérée par la solidification.

Puis la température s'abaisse à nouveau jusqu'à  $-40^\circ\text{C}$ .

4.4. Si on dissout une mole de NaCl dans un litre d'eau, calculer la température finale de la solution (nommée saumure) obtenue.





Dans un litre d'eau :  $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$

La variation d'**enthalpie** étant **positive**, cela signifie que la réaction est **endothermique**. En effet, la rupture des liaisons dans le cristal nécessite de l'énergie, qui est absorbée par le "système NaCl" aux dépens du système "eau".

Prenons comme système le cas d'un litre d'eau et les ions correspondants.

C'est un système isenthalpique :  $\sum_i \Delta H_i = 0$

Plus précisément  $\Delta H^\circ + \left( \sum_i n_i C_{p_i} \right) \Delta T = 0$

$$\Delta H_{D(\text{NaCl})}^\circ + \left( n_{\text{H}_2\text{O}} C_{P(\text{H}_2\text{O}l)} \right) \Delta T = 0 \quad \text{Puisque } C_{P(\text{Na}^+)} = C_{P(\text{Cl}^-)} = 0$$

$$\Delta T = - \frac{\Delta H_{D(\text{NaCl})}^\circ}{n_{\text{H}_2\text{O}} C_{P(\text{H}_2\text{O}l)}} = - \frac{4500}{55,5 \times 75} = -1,08 \text{ K}$$

Donc si l'eau était initialement à 0°C, la température finale T = - 1,08°C; mais elle ne gèle pas à cause du sel !

**4.5.** On considère l'équilibre de solidification :  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \text{ (Saumure)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)} \text{ (pure)}$

Les potentiels chimiques des deux phases sont égaux :  $\mu_{(\text{H}_2\text{O})\text{Saumure}} = \mu_{(\text{H}_2\text{O})\text{Pure}}$

Il y a donc égalité des potentiels chimiques :  $\mu_{(\text{H}_2\text{O}l)}^\circ + RT \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})}) = \mu_{(\text{H}_2\text{O}s)}^\circ$

$$\mu_{(\text{H}_2\text{O}l)}^\circ - \mu_{(\text{H}_2\text{O}s)}^\circ = -RT \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})})$$

$$-R \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})}) = \frac{\mu_{(\text{H}_2\text{O}l)}^\circ - \mu_{(\text{H}_2\text{O}s)}^\circ}{T} = \frac{\Delta G_{\text{fus}(\text{H}_2\text{O})}^0}{T}$$

Relation de Gibbs Helmholtz :  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2}$  ; en supposant  $\Delta S$  indépendant de T.

Dans notre cas :  $\frac{\partial}{\partial T} \left[ -R \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})}) \right] = - \frac{\Delta H_{\text{fus}(\text{H}_2\text{O})}^0}{T^2}$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})}) \right] = \frac{\Delta H_{\text{fus}(\text{H}_2\text{O})}^0}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad d \left[ \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})}) \right] = \frac{\Delta H_{\text{fus}(\text{H}_2\text{O})}^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

En intégrant :  $\int_{\ln(1)}^{\ln(x_e)} d \left[ \ln(x_{(\text{H}_2\text{O})}) \right] = \frac{\Delta H_{\text{fus}(\text{H}_2\text{O})}^0}{R} \cdot \int_{T_f(\text{H}_2\text{O})}^{T_f(\text{mél})} \frac{dT}{T^2}$

$$\boxed{\ln(x_{(H_2O)}) = \frac{\Delta H_{fus(H_2O)}^0}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_{f(H_2O)}} - \frac{1}{T_{f(mél)}} \right]} \quad \text{et} \quad \boxed{\ln(1 - x_{(NaCl)}) = \frac{\Delta H_{fus(H_2O)}^0}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_{f(H_2O)}} - \frac{1}{T_{f(mél)}} \right]}$$

C'est l'équation mathématique du liquidus de gauche. C'est en fonction de  $x_{(NaCl)}$  au lieu de  $w_{(NaCl)}$ .

**Remarque :** Température de fusion = Température de solidification :

$$\ln(1 - x_{(NaCl)}) = \frac{\Delta H_{fus(H_2O)}^0}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_{Solidif(H_2O)}} - \frac{1}{T_{Solidif(mél)}} \right]$$

**4.6.** Attention, NaCl se dissocie en 2 ions ; mathématiquement, tout se passera comme s'il y avait 2 fois plus de NaCl,

C'est-à-dire :  $x_{NaCl} = 2 \times 0,085 = 0,170$  Par ailleurs :  $\Delta H_{fus(H_2O)}^0 = 6,00 kJmol^{-1}$

$$\ln(1 - x_{(NaCl)}) = \frac{\Delta H_{fus(H_2O)}^0}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_{Solidif(H_2O)}} - \frac{1}{T_{Solidif(mél)}} \right]$$

$$\frac{1}{T_{Solidif(mél)}} = \frac{1}{T_{Solidif(H_2O)}} - \ln(1 - x_{(NaCl)}) \frac{R}{\Delta H_{fus(H_2O)}^0}$$

$$\frac{1}{T_{Solidif(mél)}} = \frac{1}{273} - \ln(1 - 0,17) \times \frac{8,31}{6000} = 0,00392$$

$$\boxed{T_{Solidif(mél)} = 255K = -18^\circ C}$$

(Proche de la valeur expérimentale obtenue sur le diagramme)

Il faut préciser les approximations effectuées :

\* Système idéale                      \*  $\Delta H_{fus}^0$  et  $\Delta S_{fus}^0$  indépendants de T

Cela peut expliquer un écart de 4°C.

### Exercice N°6 – Volume molaire partiel

**A.a)** Le préparateur n'arrivera pas à un mélange de 100 mL car le volume total n'équivaut pas à la somme des volumes des composants du mélange.

**A.b)** En effet le volume total est donné par :

$$V = n_{EtOH} \bar{V}_{EtOH} + n_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}$$

Nous avons au départ :                      70 mL d'eau et  $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/mL}$

30 mL d'éthanol et  $\rho_{EtOH} = 0,785 \text{ g/mL}$



$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i} = \frac{n_i \cdot M_i}{V_i} \quad \Rightarrow \quad n_i = \rho_i \cdot \frac{V_i}{M_i}$$

$$n_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot \frac{V_{H_2O}}{M_{H_2O}} = 3,88 \text{ mol} \quad n_{EtOH} = \rho_{EtOH} \cdot \frac{V_{EtOH}}{M_{EtOH}} = 0,51 \text{ mol}$$

$$V = n_{EtOH} \bar{V}_{EtOH} + n_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} = 0,551 \times 53,6 + 3,88 \times 18 = 97,18 \text{ cm}^3$$

$V = 97,18 \text{ cm}^3$  donc nous constatons que le préparateur ne peut pas constituer une solution de  $100 \text{ cm}^3$  en mélangeant  $30 \text{ cm}^3$  d'éthanol avec  $70 \text{ cm}^3$  d'eau.

**A.c)** Pour constituer une solution de  $100 \text{ cm}^3$  il faut un mélange comportant les fractions molaires suivantes :

$$\frac{n_{H_2O}}{n_{total}} = 0,88 = x_{H_2O} \quad \frac{n_{EtOH}}{n_{total}} = 0,12 = x_{EtOH}$$

Mais avec un nombre total de mole calculé avec la relation suivante :

$$V = 100 \text{ cm}^3 = n_{total} x_{EtOH} \bar{V}_{EtOH} + n_{total} x_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} \quad (n_i = n_{total} x_i)$$

$$n_{total} = \frac{100 \text{ cm}^3}{x_{EtOH} \bar{V}_{EtOH} + x_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}} \Rightarrow n_{total} = \frac{100}{0,12 \times 53,6 + 0,88 \times 18} = 4,49 \text{ mol}$$

Le mélange aurait dû contenir :

$$n_{EtOH} = n_{total} x_{EtOH} = 4,49 \times 0,12 = 0,54 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = n_{total} x_{H_2O} = 4,49 \times 0,88 = 3,95 \text{ mol}$$

$$V_i = \frac{n_i \cdot M_i}{\rho_i}$$

Or

$$V_{EtOH} = \frac{0,54 \times 46}{0,785} = 31,6 \text{ cm}^3 \quad V_{H_2O} = \frac{3,95 \times 18}{1} = 71,1 \text{ cm}^3$$

$$V_{EtOH} = 31,6 \text{ ml} \quad \text{et} \quad V_{H_2O} = 71,1 \text{ ml}$$

Le préparateur devrait donc mélanger  $71,1 \text{ ml}$  d'eau et  $31,6 \text{ ml}$  d'éthanol pour arriver à un mélange de  $100 \text{ ml}$ .

**B)** Les fractions molaires du mélange sont :

$$\mathbf{A : NH_3} \quad n_A = 1 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \mathbf{B : H_2} \quad n_B = 3 \text{ mol}$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{1}{3+1} = \frac{1}{4} \qquad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{3}{3+1} = \frac{3}{4}$$

$$\Delta G_{mél} = n_A RT \ln(x_A) + n_B RT \ln(x_B) = RT(n_A \ln(x_A) + n_B \ln(x_B))$$

$$\Delta G_{mél} = 8,31 \times 298 \left( 1 \ln \frac{1}{4} + 3 \ln \frac{3}{4} \right) \qquad \boxed{\Delta G_{mél} = -5,58 \text{ kJ}}$$

$\Delta G_{mél}$  est négative implique que le processus (c-à-d le mélange) est possible (spontanément) : **mélange totalement miscible.**

### Exercice N°7 – Calcul de volume molaire partiel

1. La molalité du chlorure de sodium  $m$  est sa quantité de matière par kilogramme de solvant.

En notant  $m_s = 1,00 \text{ kg}$  la masse d'eau, nous avons :  $m = \frac{n_2}{m_s}$

Par définition du volume molaire partiel :

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = \left( \frac{\partial V}{\partial m} \right)_{p,T,n_1} \times \left( \frac{\partial m}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = \frac{1}{m_s} \left( \frac{\partial V}{\partial m} \right)_{p,T,n_1}$$

En dérivant l'expression empirique proposée, on a ainsi :

$$\bar{V}_2 = 16,62 + 2,655m^{\frac{1}{2}} + 0,24m$$

Où  $\bar{V}_2$  est exprimé en  $\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $m$  en  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

2. A.N. :  $\bar{V}_2(0,1) = 17,48 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

$$\bar{V}_2(1,0) = 19,52 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\bar{V}_2(0) = 16,62 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ (Infiniment diluée : } m \rightarrow 0 \text{ )}$$

3. Il s'agit ici de déterminer une grandeur partielle du constituant 1 connaissant celle du constituant 2. Il faut donc utiliser la relation de GIBBS-DUHEM à P et T, on a :

$$n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0 \qquad \text{et} \qquad d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_2$$

or  $n_2 = m \times m_s$  et  $m_s = n_1 \times M_1 \Rightarrow n_2 = m \times n_1 \times M_1$

En déduit donc :  $d\bar{V}_1 = -mM_1 d\bar{V}_2$

molalité	Volume molaire partiel H <sub>2</sub> O	volume molaire partiel NaCl
0	$\bar{V}_{m,l}$	$\bar{V}_{2(0)}$
m	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$

On a ainsi : 
$$\int_{\bar{V}_{m,l}}^{\bar{V}_1} d\bar{V}_1 = -\int_{\bar{V}_{2(0)}}^{\bar{V}_2} m M_1 d\bar{V}_2$$

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_{m,l} = -M_1 \int_{\bar{V}_{2(0)}}^{\bar{V}_2} m.d(\bar{V}_2) \quad (1)$$

4. Compte tenu de la première question, on a la différentielle :

$$d\bar{V}_2 = \left( \frac{1}{2} \cdot 2,655 m^{-\frac{1}{2}} + 0,24 \right) dm \quad (2)$$

(2) dans (1) : 
$$\bar{V}_1 - \bar{V}_{m,l} = -M_1 \int_{\bar{V}_{2(0)}}^{\bar{V}_2} m \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot 2,655 m^{-\frac{1}{2}} + 0,24 \right) dm$$

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_{m,l} = -M_1 \int_0^m \left( \frac{1}{2} \cdot 2,655 m^{+\frac{1}{2}} + 0,24m \right) dm$$

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_{m,l} = -M_1 \left[ \frac{2,655}{3} m^{\frac{3}{2}} + \frac{0,24}{2} m^2 \right]_0^m$$

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_{m,l} = -M_1 \left( 0,885 m^{\frac{3}{2}} + 0,12 m^2 \right)$$

Or  $\rho_{H_2O} = \frac{M_1}{\bar{V}_{m,l}}$  à 25 °C  $\rho_{H_2O} = 0,997 \text{ g.ml}^{-1}$

$$\Rightarrow \bar{V}_{m,l} = \frac{M_1}{\rho_{H_2O}} = \frac{18,015}{0,997} = 18,07 \text{ ml.mol}^{-1}$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_{m,l} - M_1 \left( 0,885 m^{\frac{3}{2}} + 0,12 m^2 \right)$$

$$\bar{V}_1 = 18,07 - 18,015 \times \left( 0,885 m^{\frac{3}{2}} + 0,12 m^2 \right)$$

$\bar{V}_1 = 18,07 - 0,0159 m^{\frac{3}{2}} - 0,00216 m^2$	AN :	$\bar{V}_{1(0,1)} = 18,069 \text{ ml.mol}^{-1}$
--	------	---

$$\bar{V}_{1(1,0)} = 18,052 \text{ ml.mol}^{-1} \quad \bar{V}_{1(0)} = 18,070 \text{ ml.mol}^{-1}$$

## Exercice N°8 – Étude du mélange binaire liquide-solide LiCl-KCl

1. Nous allons transformer la fraction massique  $w_1 = w_{KCl}$  en fraction molaire  $x_{KCl}$ .

$$w_1 = \frac{m_{KCl}}{m_{KCl} + m_{LiCl}} = \frac{n_{KCl} M_{KCl}}{n_{KCl} M_{KCl} + n_{LiCl} M_{LiCl}}$$

$$w_1 = \frac{n_{KCl} \times 74,6}{n_{KCl} \times 74,6 + n_{LiCl} \times 42,4} = 0,55 \implies n_{LiCl} = 1,44 \times n_{KCl}$$

$$x_{KCl} = \frac{n_{KCl}}{n_{KCl} + n_{LiCl}} = \frac{n_{KCl}}{n_{KCl} + 1,44 \times n_{KCl}} = \frac{1}{2,44} = 0,41$$

$x_{KCl}$  du mélange eutectique est donc de **41 %**.

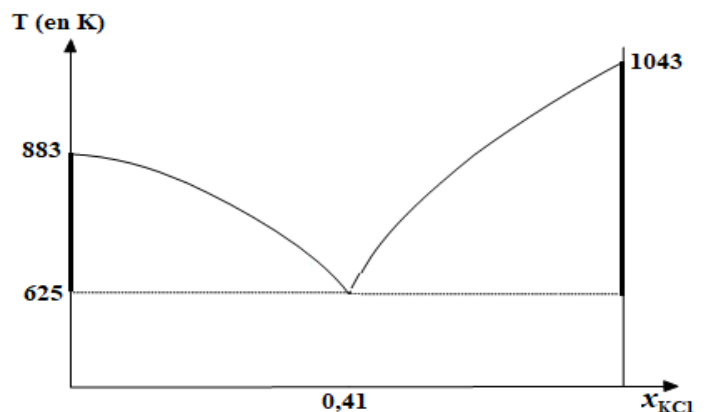
2. Le mélange correspondant à l'eutectique est le mélange possédant la température de solidification la plus faible.

C'est également le seul mélange qui se comporte comme un corps pur.

De plus, la composition de l'eutectique ainsi que sa température de cristallisation sont parfaitement définies.

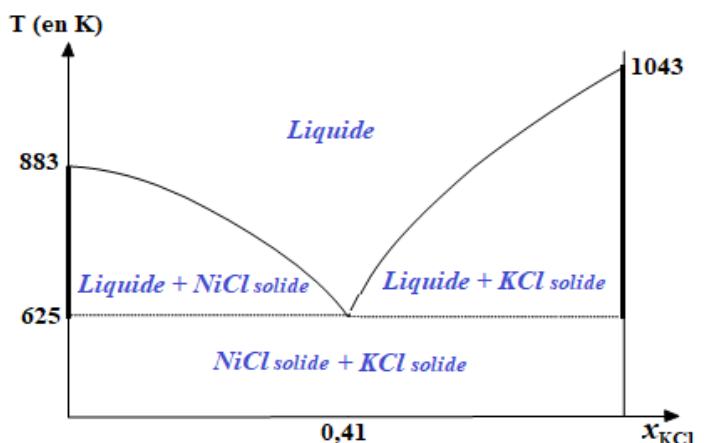
3. Le diagramme a l'allure classique d'un binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.

La courbe supérieure est la courbe de liquidus, c'est-à-dire la courbe qui indique la composition de la phase liquide.



4. Les deux droites verticales à gauche et à droite correspondent aux droites de solidus et s'arrêtent aux températures de fusion des deux solides (respectivement LiCl à gauche et KCl à droite).

La composition des différents domaines ainsi que leur nature physique sont données sur le diagramme ci-dessous :



5. Pour déterminer les diagrammes binaires, on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges. Ces courbes de refroidissement changent de pente lors du passage de liquide à solide, puis présentent un palier à la température de l'eutectique, pour continuer à refroidir ensuite.

Chaque courbe permet donc de déterminer le diagramme point par point.

## Solution TD Série N°5

Pr ABDALLAOUI A.

### Exercice N°1 – Chaleur du mélange

Lorsque nous observons un volume **d'excès négatif**, nous avons une réaction **exothermique**. Cela s'explique par le fait que dans un **mélange exothermique** des attractions entre les deux composés se forment.

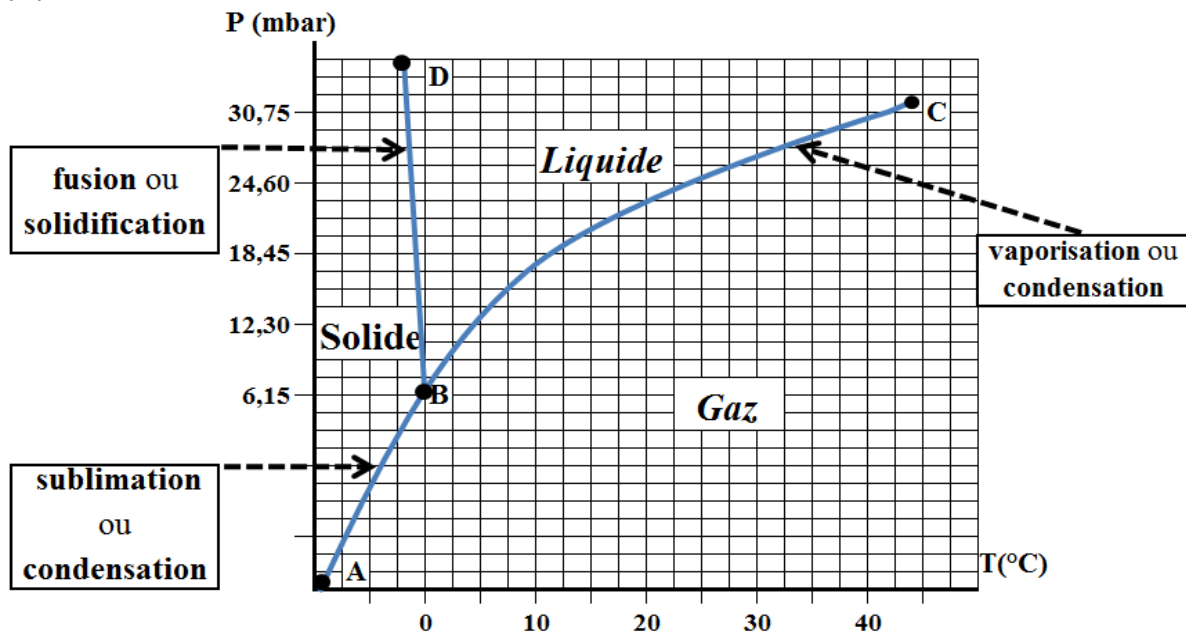
Ces **attractions attractives** sont **plus fortes** que les **attractions inter-composées**.

**Par exemple**, dans un mélange binaire eau-méthanol, qui est **exothermique**, il y a formation de **liaisons hydrogènes** qui font que les **molécules des deux liquides s'approchent d'avantage les unes des autres** et créent donc une **diminution du volume total**, un volume d'excès négatif.

### Exercice 2. Détermination d'une quantité d'eau évaporée.

#### Partie A

##### A.1.



A.2. Voir figure A.1.

A.3. Le **point triple** est le point du **diagramme de phase** où les trois limites de phase se coupent.

Il correspond à la coexistence de trois états (liquide, solide et gazeux) d'un corps pur.

Il est **unique** et s'observe seulement à une **T** et **P** données ; dans cet état la **variance est nulle**.

Le point triple de l'eau est à :  $T = 0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$  (la valeur réelle est  $0,01^{\circ}\text{C} = 273,16\text{ K}$ ) et  $P = 6,15\text{ mbar} = 615\text{ Pa}$  (soit  $0,006\text{ atm}$ ).

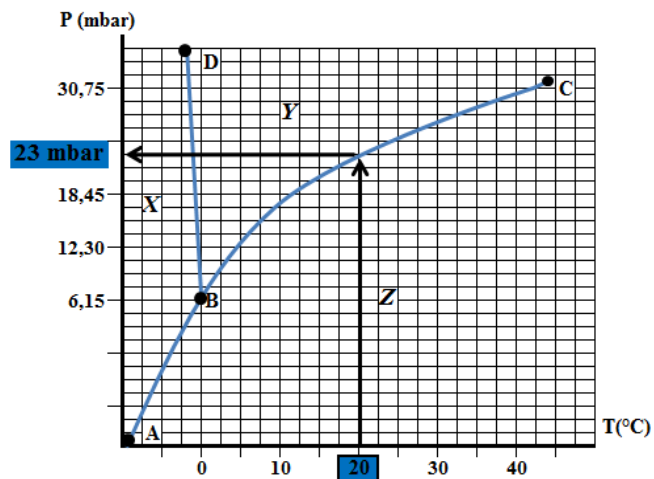
## Partie B

1. Non, car cela dépend du taux d'humidité de la buanderie.

L'eau s'évapore tant que le taux d'humidité reste inférieure à 100%, c.à.d. tant que la pression de vapeur d'eau est inférieure à la pression de vapeur saturante (23 mbar à 20°C).

2. Nous cherchons à partir du diagramme, la pression de vapeur pour  $T = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ .

Nous trouvons  $P=23\text{ mbar}$



3. L'évaporation cesse lorsqu'il y aura 100% d'humidité, c.-à-d. lorsqu'il y aura ns moles de vapeur d'eau à la pression saturante présente dans la buanderie.

$$n_s = \frac{P_s V}{RT}$$

Avec V le volume de la buanderie qui correspond au volume de la vapeur d'eau (le volume d'eau liquide étant négligeable devant le volume de la buanderie).

$$P_s = 23\text{ mbar} = 23 \cdot 10^{-3}\text{ bar} = 23 \cdot 10^2\text{ Pa}$$

$$n_s = \frac{23 \cdot 10^2 \times 30}{8,31 \times 293} = 28,3\text{ mol}$$

Or, il y a initialement un taux d'humidité de 60%, donc  $n_i$  moles de vapeur d'eau déjà présente dans la buanderie.

$$n_i = n_s \cdot \frac{60}{100} = 17\text{ mol}$$

Le nombre de mole d'eau qui pourrait s'évaporer de la flaque est  $n_e$  :

$$n_e = n_s - n_i = 28,34 - 17 = 11,34\text{ mol}$$

Soit un volume V :  $V = \frac{n_s \cdot M}{\rho}$  puisque  $\rho = \frac{m_e}{V} = \frac{n_e \cdot M}{V}$

$$\rho = 1\text{ g / mL} \quad V = \frac{11,34 \times 18}{1} = 204\text{ mL} \approx 0,2\text{ L}$$

Il reste donc 0,8L d'eau liquide (1 - 0,2) et l'on est en présence d'un équilibre liquide-vapeur.

### Exercice N°3 – Principe de la cocotte – minute (ou "auto-cuiseur").

1) La température d'ébullition est donnée par la relation de Duperray :

$$P_s = P_0 \left( \frac{t}{100} \right)^4 \Rightarrow t = 100 \left( \frac{P_{sat}}{P_0} \right)^{1/4} = 100 \left( \frac{1}{1} \right)^{1/4} = 100^\circ C :$$

2) La soupape s'ouvre lorsque la pression totale à l'intérieur est 1 bar plus élevée qu'à l'extérieur, c.-à-d. : **P<sub>tot</sub> = 2 bars**

Ce surplus de pression est dû à la pression de vapeur d'eau qui s'ajoute à la pression de l'air :

$$P_{tot} = \text{somme des pressions partielles de chaque gaz} = P_{vap} + P_{air}$$

3) Pour une pression de déclenchement plus élevée, la température des aliments serait plus importante : les aliments cuiraient plus vite mais perdraient leurs qualités gustatives (bouillie!).

$$t = 100 \left( \frac{P_{sat}}{P_0} \right)^{1/4} = 100 \left( \frac{2}{1} \right)^{1/4} = 120^\circ C$$

4) Initialement (T=20°C et P= 1bar) : Volume d'air enfermé dans la cocotte qui est de 8-1=7 L (volume de la cocotte moins le volume occupé par l'eau).

On a donc n<sub>air</sub> moles d'air enfermées dans la cocotte:

$$n_{air} = \left( \frac{PV}{RT} \right) = \left( \frac{10^5 \times 7 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 293} \right) = 0,29 \text{ mol}$$

Lorsque la soupape se déclenche (T= 120°C, P<sub>tot</sub>=2bar, P<sub>air</sub>?): l'air se trouve à T=120°C, elle occupe toujours un volume de 7 L, et son nombre de moles n'a pas encore varié. La pression de l'air est donc :

$$P_{air} = \frac{n_{air} RT}{V} = \frac{0,29 \times 8,31 \times 393}{7 \cdot 10^{-3}} = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,35 \text{ bar}$$

5) Lorsque la soupape se déclenche : **P<sub>tot</sub> = P<sub>air</sub> + P<sub>vap</sub> = 2 bars.**

Donc la pression de vapeur d'eau présente est **P<sub>vap</sub> = 2 – 1,35 = 0,65 bar**

Le nombre de moles de vapeur est donc :

$$n_{vap} = \frac{P_{vap} V}{RT} = \frac{0,65 \cdot 10^5 \times 7 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 393} = 0,14 \text{ mol}$$

Donc  $m_{vap} = n_{vap} \times M = 0,14 \times 18 = 2,52 \text{ g}$  Soit 2,5 ml  $\approx \frac{1}{2}$  = cuillère à café.

6) Lorsque la soupape se déclenche, la pression est de **2 bars.**

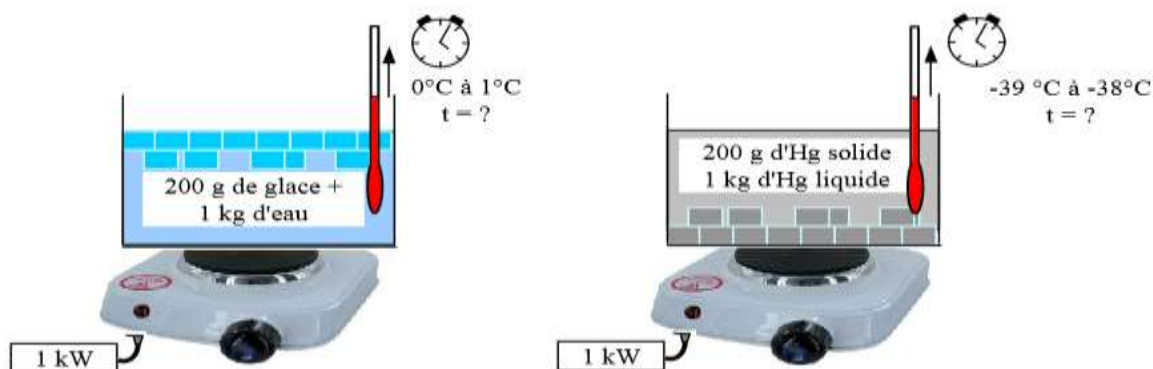
1 kg d'eau prend un volume de 1 L, il reste donc 7 L de volume pour la vapeur.

Comme 2,5 mL d'eau suffisent à atteindre les 2 bars (1,35 bars étant fournis par l'air), **on en déduit que l'eau reste donc essentiellement liquide dans la cocotte ! soit  $\approx 1 \text{ kg}$ .**

Evidement si on laisse la soupape trop longtemps déclenchée, toute l'eau sera évaporée et évacuée, ... c'est brulé, fallait ne pas discuter trop au téléphone !

## Exercice N 4° – durée d'échauffement

Nous possédons 2 récipients qui renferment la phase liquide (1 kg) et solide (200g) de l'eau et de l'argent (voir le schéma ci-joint).



Quelle est la durée nécessaire pour échauffer de 1 °C la température de chaque bain ?

**Données :**

Chaleurs latentes de fusion :  $L_{f_{Hg}} = 0,12 \cdot 10^5 \text{ Jkg}^{-1}$  et  $L_{f_{glace}} = 3,52 \cdot 10^5 \text{ Jkg}^{-1}$

Chaleurs massiques, supposées Constantes :

$$C_{eau} = 4180 \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ et } C_{Hg} = 139 \text{ JK}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

### Solution

Pour faire fondre la glace il faut une chaleur :

$$Q_{glace} = m_{glace} L_f = 0,2 \times 3,52 \cdot 10^5 = 70,4 \text{ kJ}$$

Pour échauffer l'eau de 1K = 1°C, il faut une chaleur :

$$Q_{eau} = m_{eau} C_{eau} = 1,2 \times 4180 = 5016 \text{ J}$$

Il faut donc apporter en tout :

$$Q_{H_2O} = Q_{glace} + Q_{eau} = 70400 + 5016 = 75416 \text{ J}$$

La durée nécessaire pour apporter cette énergie :

$$t_{H_2O} = \frac{Q_{H_2O}}{P} = \frac{75416}{1 \cdot 10^3} = 75,4 \text{ s} \Rightarrow \boxed{t_{H_2O} = 1 \text{ min } 15 \text{ s}}$$

De même pour le bain de mercure

$$Q_{Hg} = Q_{Hg-sol} + Q_{Hg-Liq} = (0,2 \times 0,12 \cdot 10^5) + (1,2 \times 139) = 2567 \text{ J}$$

$$t_{Hg} = \frac{Q_{Hg}}{P} = \frac{2567}{1 \cdot 10^3} \Rightarrow \boxed{t_{Hg} = 2,57 \text{ s}} \text{ Environ } \mathbf{30 \text{ fois plus}} \text{ rapide que pour l'eau.}$$



## Solution TD Série N°6

Pr ABDALLAOUI A.

### Exercice N°1 - Mélange binaire dioxygène-diazote

1. Mélange idéal :
  - a. C'est un mélange où les propriétés des corps purs sont conservées.
  - b. C'est un mélange de deux liquides purs miscibles dont le volume total de la solution est la somme des volumes des deux liquides mélangés.  $V_{\text{mél}} = V_1 + V_2$
  - c. C'est un mélange où sa vapeur peut-être considérée comme un mélange de gaz parfaits.
  - d. C'est un mélange où la pression de vapeur totale de la solution varie linéairement avec les valeurs  $P^\circ_A$  et  $P^\circ_B$  en fonction des fract. molaires dans la solution liquide.
  - e. C'est un mélange où  $\Delta H_{\text{dissol}} \approx 0$  c-à-d les interactions soluté-solvant sont du même ordre de grandeur que interactions soluté-soluté et solvant-solvant.
2. L'aspect du fuseau quasi régulier montre un mélange proche de l'idéal. Nous pouvons donc considérer que les interactions entre les molécules de dioxygène et de diazote sont identiques, et la solution se comporte donc quasiment comme un liquide pur.
3. S'agissant d'un diagramme liquide-vapeur, l'élévation de température fait passer le mélange de l'état liquide à l'état gazeux.  
 Nous en déduisons que le domaine I est celui de la phase liquide, le domaine II est un mélange liquide-vapeur, et le domaine III contient la phase vapeur.
4. La courbe (a) représente l'ensemble des points pour lesquels apparaît la première goutte de liquide lors du refroidissement de la vapeur.
5. La courbe (a) est la courbe de rosée, la courbe (b) la courbe d'ébullition.
6. D'après la position du point figuratif M sur le diagramme, nous observons qu'il y a un mélange des deux phases (liquide et vapeur).

Le nombre de mole  $n$  du mélange se répartit donc en phase vapeur ( $n_V$ ) et en phase liquide ( $n_L$ ), soit les relations :

$$n = n_V + n_L \quad ; \quad n_V = n_{V(O_2)} + n_{V(N_2)} \quad ; \quad n_L = n_{L(O_2)} + n_{L(N_2)}$$

Soient les fractions molaires en dioxygène  $x_V$  et  $x_L$  respectivement pour la phase vapeur et la phase liquide, nous obtenons alors la relation :

$$x_V \cdot n_V + x_L \cdot n_L = n \cdot x_M \quad \text{avec} \quad n_V = n - n_L$$

Relation qui se transforme donc en :

$$n_L \cdot (x_L - x_V) = n(x_M - x_V)$$

Or  $(x_L - x_V)$  est égale au segment AB, et  $(x_M - x_V)$  est égale au segment AM.

Donc :  $n_L \cdot AB = n \cdot AM$

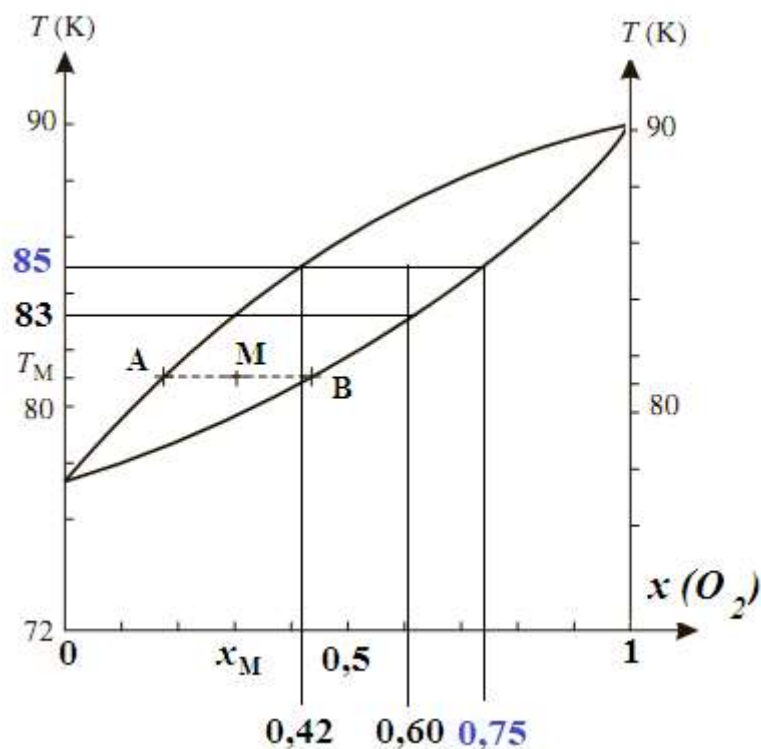
**Remarque**

Cette relation représente le théorème des moments qui s'exprime plus souvent sous la forme :

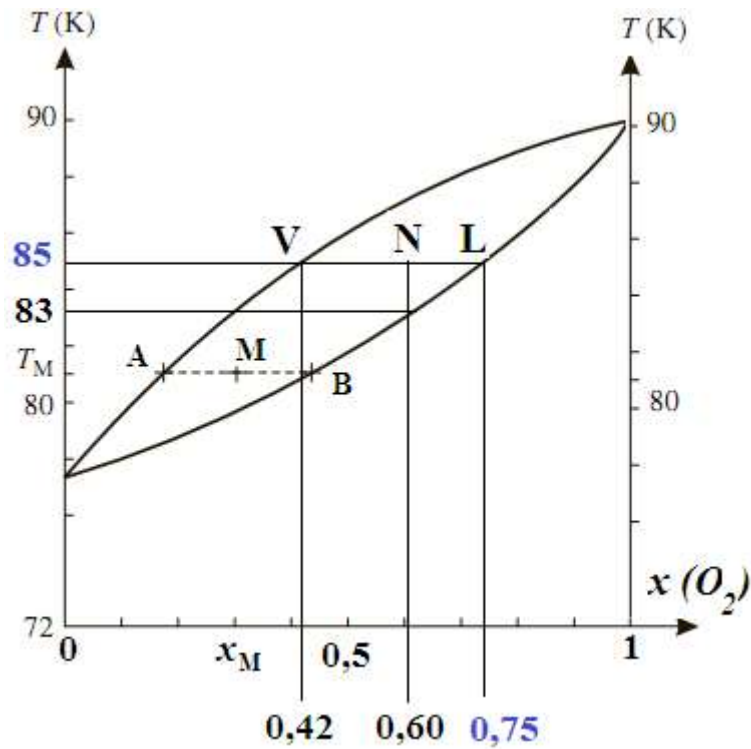
$$n_L \cdot \overline{MB} + n_V \cdot \overline{MA} = 0$$

Ce théorème permet, en fonction de la position d'un point figuratif dans le diagramme binaire, de connaître la répartition de la quantité en phase vapeur et de celle en phase liquide.

7. La composition du mélange indique une fraction en dioxygène de  $x_L = 0,60$ . La première goutte de vapeur apparaît donc à une température de **83 K**.
8. Il faut trouver la température pour laquelle la fraction molaire en dioxygène est de  $x_L = 0,75$ . Nous obtenons sur le diagramme une température proche de **85 K**.



9. Pour un tel mélange où  $x_L = 0,75$  en dioxygène, la composition de la phase vapeur est de  $x_V = 0,42$ .



Nous pouvons appliquer le théorème des moments au point figuratif N, ce qui nous donne le nombre de mole de la phase liquide  $n_L$

$$n_L \cdot VL = n \cdot VN \quad \Rightarrow \quad n_L = n \cdot \frac{VN}{VL} = n \cdot \frac{(x - x_V)}{(x_L - x_V)}$$

Le nombre de mole total  $n$  du mélange est donné par la relation :

$$n = \frac{m}{(0,6M_{O_2}) + (0,4M_{N_2})}$$

Nous obtenons donc finalement :

$$n_L = n \cdot \frac{VN}{VL} = \frac{m}{(0,6M_{O_2}) + (0,4M_{N_2})} \cdot \frac{VN}{VL}$$

$$n_L = \frac{1 \cdot 10^6}{(0,60 \times 32) + (0,40 \times 28)} \cdot \frac{(0,60 - 0,42)}{(0,75 - 0,42)}$$

$$n_L = 1,8 \cdot 10^4 \text{ mol}$$

Cette quantité de liquide correspond à un mélange dont la composition est de 75 % de dioxygène et de 25 % de diazote. La masse molaire d'un tel mélange est donc de :

$$M_L = (0,75M_{O_2}) + (0,25M_{N_2})$$

$$M_L = (0,75 \times 32) + (0,25 \times 28) = 31 \text{ g/mol}$$

La masse de liquide récupérée est donc de :  $m_L = n_L \cdot M_L$

$$m_L = 1,8 \cdot 10^4 \times 31 = 5,6 \cdot 10^5 \text{ g}$$

## Exercice N°2 - Mélange binaire - diagramme isotherme

On s'intéresse au mélange binaire A-B, dont le diagramme isotherme est donné ci-joint. Soient :

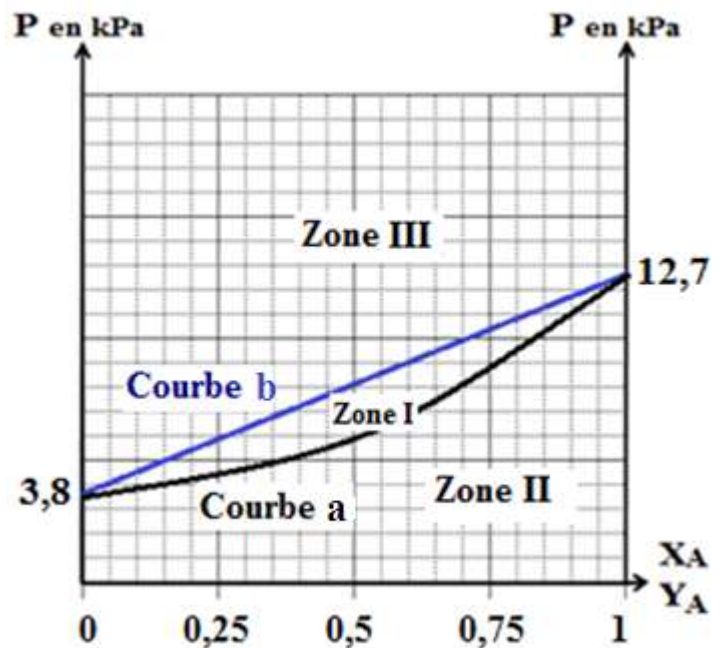
$x_A$  : fraction molaire de A dans la phase liquide,

$y_A$  : fraction molaire de A dans la phase vapeur,

$P_A^0$  : pression de vapeur saturante de A,

$P_B^0$  : pression de vapeur saturante de B,

$P_t$  : pression totale de la phase vapeur.



1) Définir les zones I, II et III

**Zone I : Liquide - Gaz**

**Zone II : Gaz**

**Zone III : Liquide**

2) Définir les courbes a et b

**Courbe a : Courbe de Rosé**

**Courbe b : Courbe d'Ebullition**

3) Donner les valeurs des pressions de vapeur saturante de A et de B

$$P_A^0 = 12,7 \text{ KPa}$$

$$P_B^0 = 3,8 \text{ KPa}$$

4) Pour ce mélange, quel est le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.

- **Composé A**

- Car  $P_A^0 > P_B^0$

5) Rappeler la loi de Raoult et donner la signification des termes de cette loi.

$$P_A = x_A \times P_A^0$$

$P_A$  : Pression de vapeur de A au-dessus de mélange ;

$x_A$  : Fraction molaire de A dans la phase liquide ;

$P_A^0$  : Pression de vapeur saturante de A pur ;

6) Rappeler la loi de Dalton et donner la signification des termes de cette loi.

$$P_A = y_A \times P_t$$

$P_A$  : Pression de vapeur de A ;

$y_A$  : Fraction molaire de A dans la phase vapeur ;

$P_t$  : Pression total de la phase vapeur ;

7) Donner l'équation mathématique qui relie  $P_t$  en fonction de  $x_A$  ;  $P_A^0$  et  $P_B^0$

Expression littérale : 
$$P_t = P_B^0 + x_A (P_A^0 - P_B^0)$$

8) Donner l'équation mathématique qui relie  $y_A$  en fonction de  $P_t$ ;  $P_A^0$  et  $P_B^0$

Expression littérale 
$$y_A = \frac{P_t P_A^* - P_B^* P_A^*}{P_t (P_A^0 - P_B^0)}$$

Expression numérique 
$$y_A = \frac{12,7 \times P_t - 48,26}{8,9 \times P_t}$$

9) Quelle est la pression de vapeur totale au-dessus d'un mélange équimolaire en A et B ?

$$P_t = 8,25 \text{ KPa} \quad P_t = P_B^0 + x_A (P_A^0 - P_B^0) \quad x_A = 0,5$$

10) Quelles sont les fractions molaires de A et de B dans la phase vapeur du mélange équimolaire ?

$$y_A = 0,77$$

$$y_B = 0,23$$

11) En comparant les fractions molaires du liquide et de vapeur, tirer une conclusion concernant la volatilité des composés de ce mélange.

$$x_A = x_B \quad \text{et} \quad y_A > y_B \quad \implies \text{A est plus volatil que B}$$

### Exercice 3 - Diagramme binaire eau éthanol $T^{\circ}\text{C}$

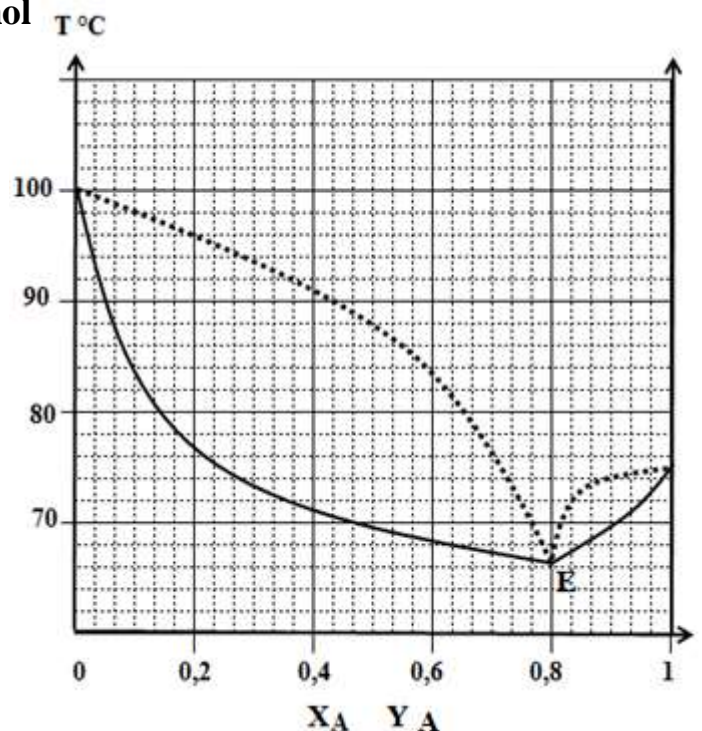
On étudie le diagramme binaire isobare du mélange eau-éthanol établi en fonction des fractions molaires  $X_A$  et  $Y_A$  dans le mélange à pression constante. Ce diagramme est reporté ci-joint :

1) Donner les températures d'ébullition de l'eau pure et de méthanol pur.

$$T_{\text{eb}} \text{ Eau} : 100^{\circ}\text{C}$$

$$T_{\text{eb}} \text{ Méthanol} : 74,5^{\circ}\text{C} \text{ (entre 74 et 75)}$$

2) Définir les fractions molaires  $X_A$  et  $Y_A$



**$X_A$  : Fraction molaire de l'éthanol dans la phase liquide.**

**$Y_A$  : Fraction molaire de l'éthanol dans la phase vapeur.**

**3)** Donner le nom du point E et sa caractéristique :

Point azéotrope, ou mélange azéotropique

C'est un mélange qui présente, pour une composition particulière, une phase vapeur ayant la même composition que la phase liquide avec laquelle elle est en équilibre.

**4)** On considère une mole de mélange liquide de composition  $X_{\text{eau}}=0,7$  et initialement à 20°C que l'on chauffe sous pression constante.

**4.a)** A quelle température l'ébullition commence-t-elle et quelle est la composition de la première bulle formée ?

**$\approx 73^\circ\text{C}$  (Entre  $72^\circ\text{C}$  et  $74^\circ\text{C}$ )       $\approx 74\%$  en Ethanol**

**4.b)** A quelle température la dernière goutte de liquide s'évapore-t-elle et quelle est la composition de cette dernière goutte ?

**$94^\circ\text{C}$        $\approx 3\%$  en Ethanol**

**5)** On place à 84°C une mole d'un mélange équimolaire eau/éthanol, déterminez numériquement les fractions molaires en éthanol et en eau de chaque phase.

**$X_{\text{éth}} \approx 10\%$        $X_{\text{eau}} \approx 90\%$**

**$y_{\text{éth}} \approx 60\%$        $Y_{\text{eau}} \approx 40\%$**