

TD Série N°4

Pr ABDALLAOUI A.

Exercice N°1

1. Définir la molalité m d'un soluté dissous dans une solution.
2. Calculer la molalité et la molarité de l'eau pure.
3. On dissout n_2 moles d'un soluté de masse molaire M_2 dans un nombre n_1 de moles de solvant de masse molaire M_1 .
 - 3.1. Calculer la molalité m_2 du soluté en fonction de n_1 , n_2 et M_1 .
 - 3.2. Montrer que la fraction molaire x_2 et la molarité c_2 sont liées par la relation suivante :

$$x_2 = \frac{c_2 M_1}{(M_1 - M_2)c_2 + 1000\rho}$$
 avec ρ densité de la solution.

Exercice N°2

- a) A 60°C, la pression de vapeur du benzène pur est de 385 mmHg et celle du toluène pur est de 139 mmHg. Calculez les pressions partielles et la pression totale dans un mélange dont la fraction molaire du toluène est de 0,60.
- b) En utilisant la constante de la loi de Henry $K=1,25 \cdot 10^6$ mmHg, calculez la solubilité du CO_2 dans l'eau à 25°C et à une pression partielle de 760 mmHg de CO_2 au-dessus de la solution.

Exercice 3

- A) Calculer la pression de vapeur d'une solution constituée de 35,0 g de Na_2SO_4 solide mélangés à 175 g d'eau à 25 °C. Masses molaires : $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 142 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$
La pression de vapeur de l'eau pure à 25 °C, est de 3,168 kPa.

- B) On considère un mélange équimolaire de benzène et de toluène.

$$P^{\circ}_{\text{benzène}} = 12,7 \text{ kPa} \quad P^{\circ}_{\text{toluène}} = 3,79 \text{ kPa}$$

- 1 : Quelle est la pression de vapeur totale au-dessus du mélange ?
- 2 : Quelle est la composition (fraction molaire) de la vapeur ?

Exercice N°4

On chauffe de l'eau liquide, sous 1 bar, 0,5 bar et 0,1 bar et on mesure la température en fonction du temps.

à P = 1 bar		à P = 0,5 bar		à P = 0,1 bar	
t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)
5	15	5	15	5	15
10	25	10	25	10	25
15	35	15	35	15	35
20	45	20	45	20	45
25	55	25	55	25	56
30	65	30	65	30	56
35	75	35	75	35	56
40	85	40	84	40	56
45	95	45	84	45	56
50	100	50	84	50	56
55	100	55	84	55	60
60	100	60	84	60	65
65	100	65	84	65	70
70	100	70	90	70	75
75	100	75	95	75	80
80	105	80	100	80	85
85	110	85	105	85	90
90	115	90	110	90	95
95	120	95	115	95	100
100	125	100	120	100	105

- Sur le même graphe, tracez la courbe Température = f(temps) pour chaque pression.
- Décrire les phénomènes qui se produisent dans chaque partie de la courbe.
- Que remarque-t-on pour la deuxième phase ?
- Déterminez, pour chaque pression, la température d'ébullition.
- Conclusion.

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

Une partie du diagramme isobare (P = 1bar) eau – Chlorure de sodium pour de petites teneurs en sel est décrit ci- dessous. L'abscisse représente le pourcentage massique noté w_{NaCl} en chlorure de sodium NaCl.

En français, un mélange $\{H_2O(\text{liquide}) + \text{Ions } Na^+ \text{ et } Cl^-\}$ est nommé « Saumure »

Données :

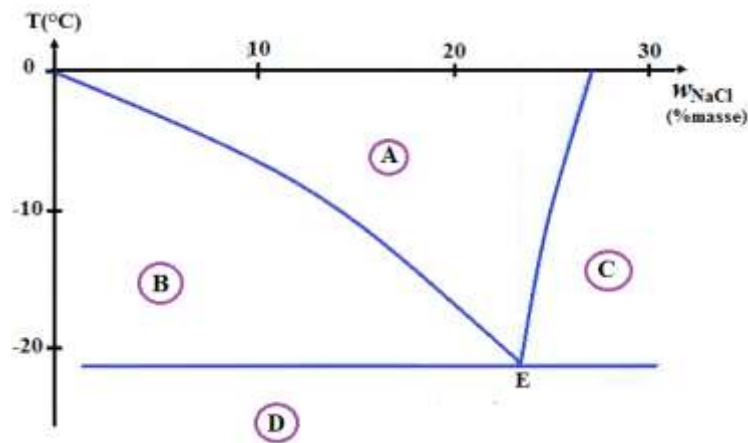
$$C_{P(H_2O)l} = 75,0 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \quad \text{et} \quad C_{P(Na^+)} = C_{P(Cl^-)} = 0$$

$$\text{Enthalpie standard de dissolution de NaCl : } \Delta H_{D(NaCl)}^{\circ} = 4,5 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\text{Enthalpie standard de fusion de l'eau : } \Delta H_{fus(H_2O)}^{\circ} = 6 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\text{Masses molaires : } M_{H_2O} = 18 \quad \text{et} \quad M_{NaCl} = 58,5$$

1. Préciser la nature chimique et physique des espèces présentes dans les zones A, B, C et D du diagramme :



2. Nommer la courbe O – E; à quelle transformation correspond-elle ?
3. A quelle composition particulière correspond le point E ?
Définir la variance du système puis la calculer en ce point.
4. On prépare un mélange eau/NaCl tel que la fraction molaire en NaCl est égale à 0,085 et on le place dans un thermostat à -40°C.
 - 4.1. Montrer que la fraction molaire en NaCl, x_{NaCl} , est reliée au pourcentage massique w par la relation :

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

- 4.2. A quel pourcentage massique correspond le mélange eau/NaCl de fraction molaire en NaCl égale à 0,085.
- 4.3. Décrire l'allure de la courbe de refroidissement $T(^{\circ}C) = f(t)$, qui décrit l'évolution de la température du système en fonction du temps.
- 4.4. Si on dissout une mole de NaCl dans un litre d'eau à 0°C, calculer la température finale de la solution (nommée saumure) obtenue.
- 4.5. Dans l'hypothèse où la solution liquide est idéale, donner l'expression de la courbe de solidification de l'eau $T = f(\ln(x_{H_2O}))$ puis $T = f(\ln(x_{NaCl}))$
- 4.6. Application numérique au point où le nombre de mole de NaCl est de 0,085. Déterminer l'ordonnée du point E. (Rappel : lors de la dissolution, une molécule de NaCl donne 2 ions : Na^+ et Cl^-)

Exercice N°6 – Volume molaire partiel

- A) Un préparateur sans connaissances en thermodynamique essaie de préparer 100 ml d'une solution en mélangeant 30 ml d'éthanol avec 70 ml d'eau.
 - a) Peut-il y arriver ?
 - b) Indiquer les informations nécessaires pour répondre.

- c) Quels sont les volumes qu'il aurait dû mélanger pour obtenir effectivement 100 ml de mélange avec la même « force » que son mélange initial ?

On donne :

- Volume molaire partiel de l'eau : $18,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ➤ Densité de l'eau : $1,00 \text{ g/cm}^3$.
- Volume molaire partiel de l'éthanol : $53,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ➤ Densité de l'éthanol : $0,785 \text{ g/cm}^3$
- Masses molaires : Eau = 18 g/mol ; Éthanol = 46 g/mol

- B) On mélange 1 mole de NH_3 gazeux et 3 moles de H_2 gazeux à 25°C et sous 1atm. Calculez la variation d'enthalpie libre du mélange.

Exercice N°7 – Calcul de volume molaire partiel

Le volume d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl dans un kilogramme d'eau, de molalité m , a été mesuré à 25°C et sous la pression de 1 bar, fournissant l'équation empirique :

$$V = 1001,38 + 16,62m + 1,77m^{3/2} + 0,12m^2$$

où le volume est ainsi calculé en mL pour une molalité exprimée en mol.kg^{-1} .

La masse molaire de l'eau sera prise à $M_1 = 18,015 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$ (l'indice 1 repère l'eau, tandis que l'indice 2 repère le chlorure de sodium).

1. Donner l'expression du volume molaire partiel du chlorure de sodium, noté \bar{V}_2 .
2. Quelle est sa valeur pour $m = 0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$, pour $m = 1,0 \text{ mol.kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée ?

3. Montrer la relation :
$$\bar{V}_1 - V_{m,l} = -M_1 \int_{\bar{V}_{2(0)}}^{\bar{V}_2} m \cdot d(\bar{V}_2)$$

où $V_{m,1}$ est le volume molaire de l'eau pure.

4. En déduire l'expression du volume molaire partiel de l'eau dans ce mélange. Quelle est sa valeur pour $m = 0,10 \text{ mol.kg}^{-1}$, pour $m = 1,0 \text{ mol.kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée ?

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

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à $T = 625 \text{ K}$, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

1. Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique.
2. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?
3. Donner l'allure « approximative » du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes.
4. Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme $T = 625 \text{ K}$?
5. Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement ?

Détailler succinctement.

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $M_{\text{Cl}} = 35,5$ $M_{\text{K}} = 39,1$ $M_{\text{Li}} = 6,9$

Températures de fusion sous 1 bar : $T_{\text{fus}(\text{LiCl})} = 883 \text{ K}$ $T_{\text{fus}(\text{KCl})} = 1043 \text{ K}$

TD Série N°5

Pr ABDALLAOUI A.

Exercice N°1 – Chaleur du mélange

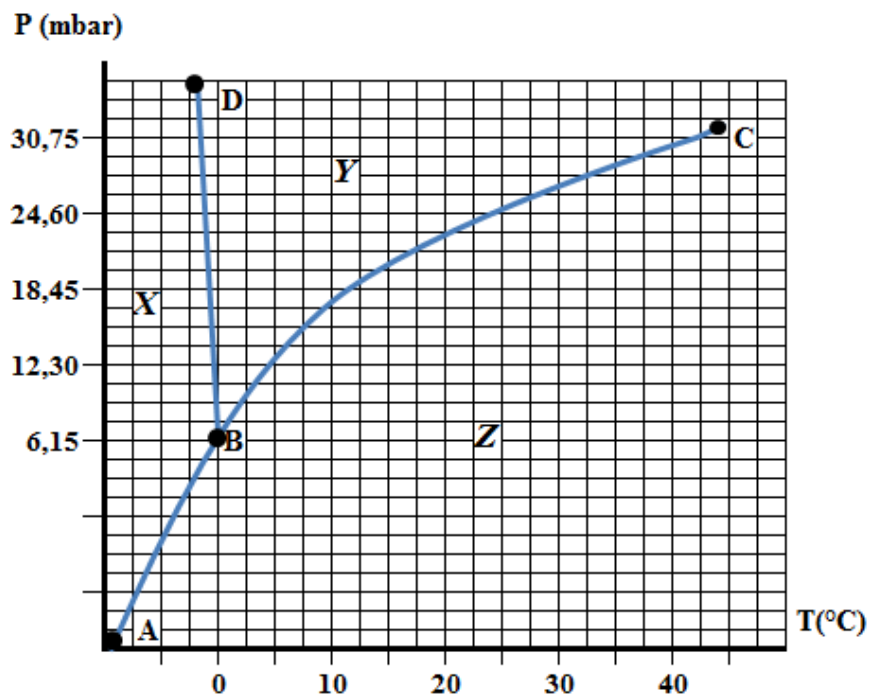
On mélange deux liquides purs et on observe un **volume d'excès négatif**. Si l'on mesure la chaleur de mélange correspondante, sera-t-elle **exothermique** ou **endothermique** ?

Justifier votre réponse.

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

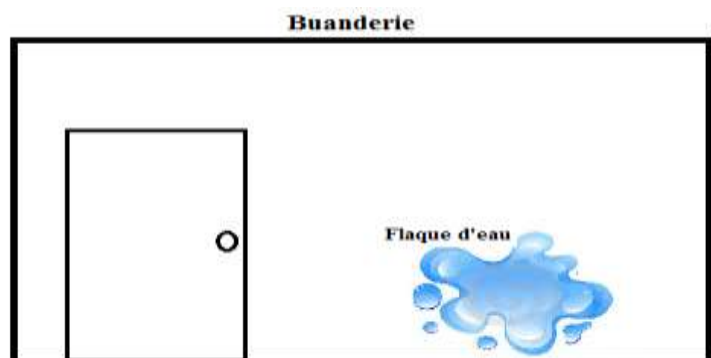
Partie A

- A.1.** Définir les sections AB ; BC et BD présentées dans le diagramme de phase de l'eau présenté ci-dessous :
- A.2.** Définir les zones X ; Y et Z du diagramme de phase de l'eau.
- A.3.** Donner la signification du point triple et ses coordonnées pour l'eau.



Partie B

Nous sommes dans une buanderie ($T=20^{\circ}\text{C}$) de dimensions $3 \times 4 \times 2,5=30\text{ m}^3$, une flaque d'eau de 1 L règne par terre.



- B.1.** Est-il possible de répondre à cette question : est-ce que toute l'eau va s'évaporer ?
Le taux d'humidité initial de la buanderie est de 60%, ce qui signifie que la pression de la vapeur d'eau est égale à 60% de la pression de la vapeur d'eau saturée.
- B.2.** Indiquez sur le diagramme ci-dessous la pression de la vapeur saturée d'eau.
- B.3.** Démontrez qu'une flaque d'eau de volume 1 L qui subsistera dans la buanderie (on assimilera la vapeur d'eau à un gaz parfait, $R = 8,31\text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$, masse molaire de l'eau $M = 18\text{g/mol}$).

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

Nous disposons d'une cocotte - minute de 8 litres dans laquelle nous plaçons 1 litre d'eau pure ($m = 1\text{kg}$).

On donne la masse molaire de l'eau $M=18\text{ g/mole}$. L'air de la pièce est à 20 °C .

On ferme la cocotte-minute. Étant donné que l'air enfermé est d'une composition chimique différente de l'eau, la pression de la vapeur d'eau initiale est supposée 0 bar . On place la cocotte-minute sur le feu.



La pression de vapeur saturante de l'eau est donnée par la relation de Duperray :

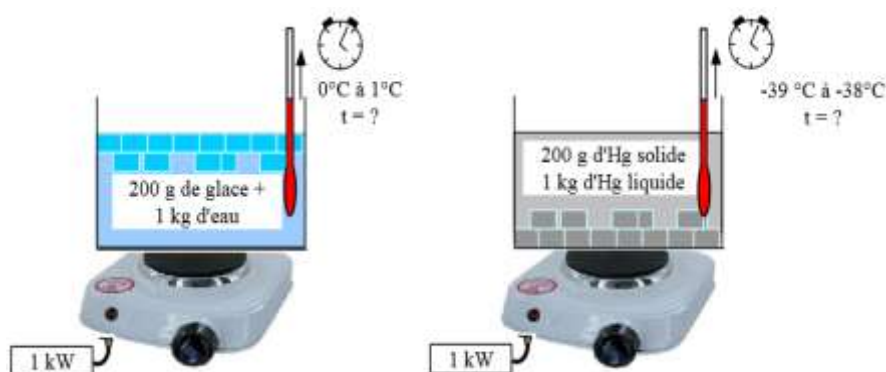
$$P_S = P_0 \left(\frac{t}{100} \right)^4 \quad \text{où } P_0 = 1\text{atm et } t = \text{température en } \text{°C}$$

1. Quelle est la température d'ébullition de l'eau sous 1 bar ?
2. La cocotte possède une soupape différentielle de 1 bar : Pour quelle pression des gaz (air + vapeur d'eau) se déclenche-t-elle ?
3. On rappelle que l'eau liquide est soumise à la pression des gaz. Donnez la température atteinte par l'eau bouillonnante lorsque la soupape se déclenche. Pourquoi ne met-on pas de soupape réglée pour une pression plus élevée ?
4. Quelle est la pression de l'air dans la cocotte lorsque la soupape se déclenche ?
5. Pour une masse m d'eau de 1kg , calculer le nombre de moles de vapeur contenu dans la cocotte lorsque la soupape se déclenche, déduisez-en la masse de vapeur d'eau.
6. Déduisez-en le volume d'eau liquide qui reste dans la cocotte au moment où la soupape se déclenche.

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 d' 1 °C la température de chaque bain ?



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

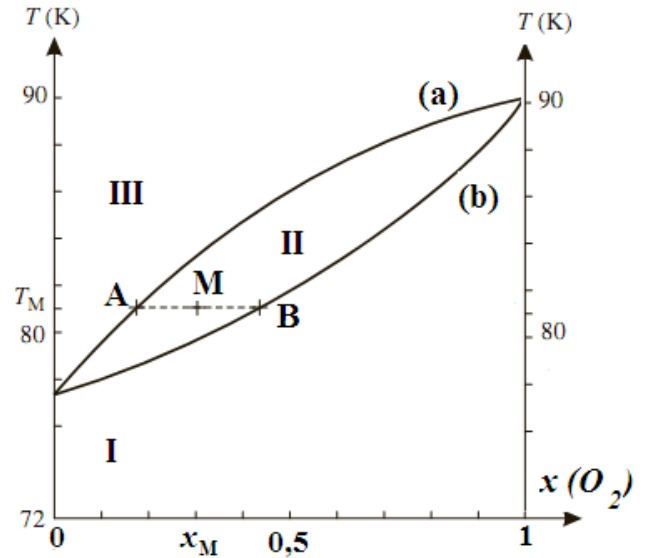
Chaleurs massiques, supposées Constantes : $C_{\text{eau}} = 4180\text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ et $C_{\text{Hg}} = 139\text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$

TD Série N°6

Pr ABDALLAOUI A.

Exercice N°1 - Mélange binaire dioxygène-diazote

Le changement d'état des mélanges binaires O₂-N₂ s'étudie grâce au diagramme isobare ($P = 1$ bar) d'équilibre liquide-vapeur (température en fonction de la composition molaire en dioxygène) :



1. Qu'appelle-t-on mélange idéal ?
2. Peut-on considérer les mélanges O₂-N₂ comme idéaux d'après ce diagramme ?
3. Quelles sont les phases en présence dans les domaines I, II et III ?
4. Que représente l'ensemble des points de la courbe (a) ?
5. Quels noms donne-t-on aux courbes (a) et (b) ?
6. On considère n moles d'un mélange de composition x_M que l'on porte à la température T_M .

Soit n_L le nombre de moles de mélange en phase liquide.

Montrer que $n_L \cdot AB = n \cdot AM$

On considère sous une pression constante égale à 1 bar, une tonne d'un mélange liquide constitué à 40 % de diazote et à 60 % de dioxygène (air enrichi en dioxygène, pourcentage molaire).

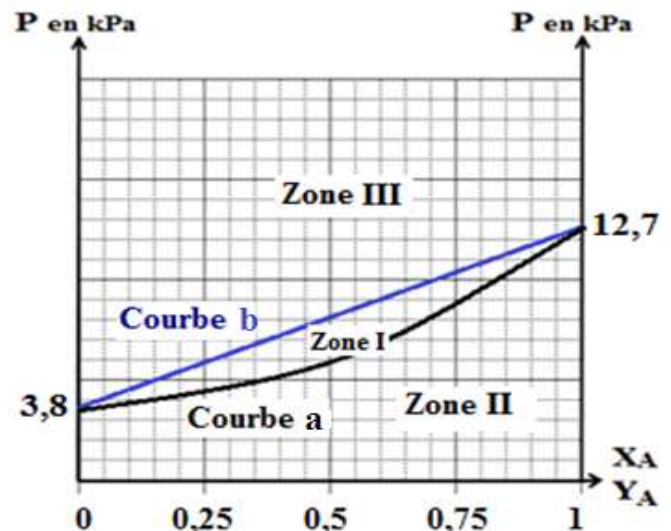
7. À quelle température commence l'ébullition d'un tel mélange ?
8. À quelle température faut-il arrêter l'ébullition pour récupérer un liquide contenant 75 % de dioxygène (pourcentage molaire) ?
9. Quelle masse m_L de liquide récupère-t-on ?

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^0_A : pression de vapeur saturante de A,
- P^0_B : pression de vapeur saturante de B,
- P_t : pression totale de la phase vapeur.

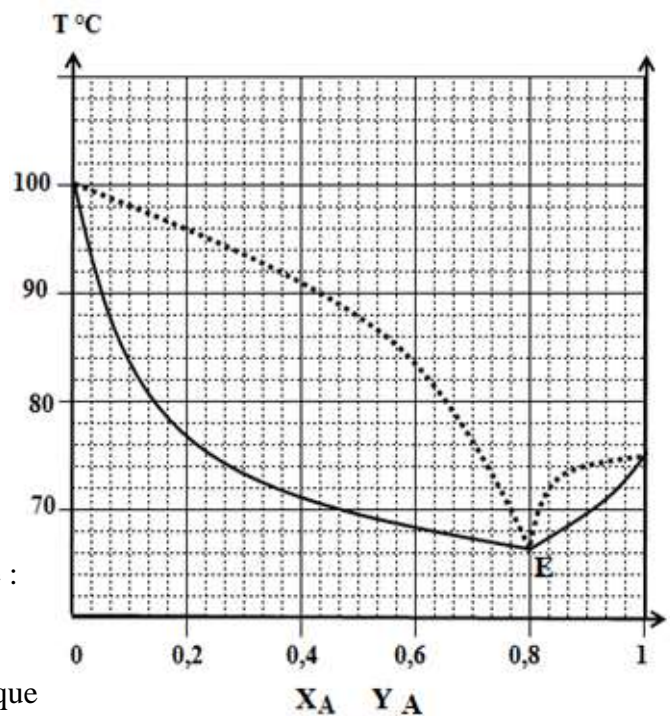
- 1) Définir les zones I, II et III
- 2) Définir les courbes a et b



- 3) Donner les valeurs des pressions de vapeur saturante de A et de B
- 4) Pour ce mélange, quel est le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.
- 5) Rappeler la loi de Raoult et donner la signification des termes de cette loi.
- 6) Rappeler la loi de Dalton et donner la signification des termes de cette loi.
- 7) Donner l'équation mathématique qui relie P_t en fonction de x_A ; P^0_A et P^0_B
- 8) Donner l'équation mathématique qui relie y_A en fonction de P_t ; P^0_A et P^0_B
- 9) Quelle est la pression de vapeur totale au-dessus d'un mélange équimolaire en A et B ?
- 10) Quelles sont les fractions molaires de A et de B dans la phase vapeur du mélange équimolaire ?
- 11) En comparant les fractions molaires du liquide et de vapeur, tirer une conclusion concernant la volatilité des composés de ce mélange.

Exercice 3 - Diagramme binaire eau éthanol

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.
- 2) Définir les fractions molaires X_A et Y_A
- 3) Donner le nom du point E et sa caractéristique :
- 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 ?
 - 4.b) A quelle température la dernière goutte de liquide s'évapore-t-elle et quelle est la composition de cette dernière goutte ?
- 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