Problème I-1 :
Etude thermodynamique du mélange nitrate d'éthylammonium-eau.

Enoncé

On considère, à 298 K les mélanges binaires : eau (noté **1**) et nitrate d'éthylammonium (noté **2**). Les résultats expérimentaux permettent de mettre en place les expressions analytiques des coefficients d'activité des deux constituants.

1- Préparation du nitrate d'éthylammonium.

Après un dosage préalable des solutions aqueuses d'éthylamine et d'acide nitrique, on ajoute à la solution aqueuse d'éthylamine, refroidie dans un bain de glace, la quantité nécessaire pour obtenir du nitrate d'éthylammonium. La solution saline obtenue est concentrée à l'évaporateur rotatif à 60°C pendant 3 heures et l'eau de la solution concentrée est éliminée sous pression réduite en présence d'anhydride phosphorique P_2O_5. Le point de fusion a été trouvé égal à 14°C.

a- Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique correspondant à la formation de **2**. Pourquoi faut-il refroidir le mélange réactionnel ?

b- Justifier le rôle de P_2O_5.

2- Mesure des pressions de vapeur des mélanges **1** et **2** à 298 K.

Les pressions de vapeur mesurées, en mm de Hg, à l'aide d'une jauge de précision des différents mélanges de fraction molaire x_2 en **2** sont reportées dans le tableau suivant :

x_2	0,0247	0,111	0,147	0,220	0,330	0,500	0,648	0,801	0,942
P	22,73	19,85	18,88	16,75	13,99	9,78	6,63	3,50	1,02

La pression de vapeur saturante de l'eau $P°_1$ a été déterminée à 298 K et trouvée égale à 23,75 mm Hg ; les mesures réalisées avec le sel pur **2** conduisent à une pression de vapeur saturante inférieure à 0,04 mm Hg. Il est donc légitime de considérer que la pression de vapeur saturante mesurée au-dessus des mélanges étudiés correspond à celle de l'eau.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.

a- Calculer pour chaque mesure du tableau, l'activité a_1 de l'eau référée à de l'eau pure. En déduire les valeurs numériques du coefficient d'activité γ_1 de l'eau référé à l'eau pure. On dressera un tableau de valeurs dans lequel a_1 et γ_1 seront donnés avec trois chiffres significatifs.

b- Montrer que compte tenu de l'incertitude inhérente aux valeurs des coefficients d'activité de l'eau, particulièrement pour les mélanges les plus riches en sel, la variation de $\ln \gamma_1$ avec la fraction molaire x_2 du sel dans le mélanges est sensiblement linéaire. On montrera que les points expérimentaux pour $0{,}3 < x_2 \leq 0{,}9$ se placent convenablement sur une droite, passant par l'origine, dont on donnera l'équation.

3- Exploitation des résultats expérimentaux.

a- On note $\overline{V_1}$ et $\overline{V_2}$ les volumes molaires partiels de **1** et **2**. Rappeler leur définition en fonction du volume du mélange.

b- Il a été proposé que le volume molaire partiel $\overline{V_1}$ de l'eau, dans les mélanges salins de fraction molaire x_2 supérieure à 0,05, soit décrit au moyen de la relation empirique :

$$\overline{V_1} = V_1^* + \left(V_1^\infty - V_1^*\right) x_2$$

dans laquelle V_1^* et V_1^∞ sont respectivement le volume molaire de l'eau pure et le volume molaire partiel de l'eau infiniment diluée dans le sel.

i- Montrer que l'expression du potentiel chimique μ_1 de l'eau, référé à l'eau pure, permet d'établir la relation ci-dessous :

$$\overline{V_1} = V_1^* + RT\left(\frac{\partial}{\partial P}\ln \gamma_1\right)_{T,n_1,n_2} .$$

ii- Démontrer que $\Delta_{dil}G_1$, enthalpie libre de dilution de l'eau, à dilution infinie dans le sel pur, peut être déterminée par la relation :

$$\left(\frac{\partial}{\partial P}\ln \gamma_1\right)_{T,n_1,n_2} = \frac{x_2}{RT}\left(\frac{\partial}{\partial P}\Delta_{dil}G_1\right)_{T,n_1,n_2}$$

dans laquelle $\Delta_{dil}G_1 = \mu_1^\infty - \mu_1^*$; où μ_1^* est le potentiel chimique de l'eau pure et μ_1^∞ celui de l'eau infiniment diluée dans le sel.

iii- Intégrer la relation précédente. De quelles variables dépend la constante d'intégration ? On admet désormais que la constante d'intégration est suffisamment petite pour être

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 7 pages.