

***Etude thermodynamique du mélange nitrate d'éthylammonium-eau***

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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**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  $P^{\circ}_1$  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.

- 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  $\gamma_1$  de l'eau référée à l'eau pure. On dressera un tableau de valeurs dans lequel  $a_1$  et  $\gamma_1$  seront donnés avec trois chiffres significatifs.

## Problème

**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  $\bar{v}_1$  et  $\bar{v}_2$  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  $\bar{v}_1$  de l'eau, dans les mélanges salins de fraction molaire  $x_2$  supérieure à 0,05, soit décrit au moyen de la relation empirique :

$$\bar{v}_1 = v_1^* + (v_1^\infty - v_1^*) \cdot x_2$$

dans laquelle  $v_1^*$  et  $v_1^\infty$  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  $\mu_1$  de l'eau, référé à l'eau pure, permet d'établir la relation ci-dessous :

$$\bar{v}_1 = v_1^* + RT \left( \frac{\partial}{\partial P} \ln \gamma_1 \right)_{T, n_1, n_2}.$$

**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  $\mu_1^*$  est le potentiel chimique de l'eau pure et  $\mu_1^\infty$  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 prise égale à zéro dans l'intervalle étudié  $0,3 < x_2 \leq 0,9$ . Calculer alors la valeur expérimentale de l'enthalpie libre de dilution  $\Delta_{dil} G_1$  à 298 K.

**iv-** En déduire que la pression de vapeur  $P_1$  de l'eau peut être calculée par l'expression :

$$P_1 = P_1^* (1 - x_2) \exp \left( \frac{\Delta_{dil} G_1 \cdot x_2}{RT} \right).$$