Exercice : Cryscopie

1- On étudie le cas d'un solvant S et un soluté P, S et P sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide. La phase liquide est considérée comme idéale.

Que signifie solution idéale ? Comment s'exprime le potentiel chimique d'un constituant *i* d'une solution idéale en fonction de la fraction molaire x_i ?

2- On considère dans cette question que le solvant S est le benzène et le soluté P, le phénol. La température de fusion du benzène, mesurée sous 1 bar, est de 5,5°C La dissolution de 1g de phénol dans 100 g de benzène abaisse la température de fusion du mélange de 0,548°C.

a- Ecrire l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide en faisant apparaître la fraction molaire en benzène x_S, ainsi que les potentiels chimiques standard à définir.

b- En déduire une relation entre $\ln x_S$, l'enthalpie de fusion du benzène $\Delta_{fus}H_S^\circ$ supposée constante, la température de fusion du benzène T_S et la température d'équilibre T.

c- Déduire des résultats expérimentaux la valeur de K_s.

3- Application à la détermination d'une constante d'équilibre.

En solution dans le benzène, l'acide acétique (acide éthanoïque), noté AH, se dimérise partiellement sous forme de $(AH)_2$ selon l'équilibre : $2AH \rightleftarrows (AH)_2$.

La température de fusion d'une solution de fraction molaire initiale 2.10^{-2} en acide acétique dans le benzène, est de 4,5 °C. On admettra que l'acide acétique ,'est pratiquement pas acide dans ce milieu.

a- Proposer une structure pour le dimère $(AH)_2$. Préciser en particulier la nature des liaisons.

b- Exprimer les fractions molaires molaires de AH et $(AH)_2$ en fonction de la fraction α d'acide dimérisé (quantité d'acide disparue pour une mole initiale).

c- Calculer la valeur de α..

 © 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 5 pages.

Correction :

1- Une solution idéale est une solution pour laquelle les interactions intermoléculaires entre les différents constituants sont identiques. La solution suit alors les loi de Raoult (référence solvant) ainsi que la loi de Henry (référence soluté) :

$$P_{solvant} = P^{sat}_{solvant} \cdot x^{liq}_{solvant} \qquad \textit{Loi de Raoult}$$

avec $P^{sat}_{solvant}$ pression de vapeur saturante du solvant

et $x^{liq}_{solvant}$ fraction molaire du solvant dans la solution

$$P_{soluté} = k^{Henry}_{soluté} \cdot x^{liq}_{solulté} \quad \textit{Loi de Henry}$$

avec $k^{Henry}_{soluté}$ constante de Henry du soluté

et $x^{liq}_{solulté}$ fraction molaire du soluté dans la solution

Une solution idéale est également une solution pour laquelle le potentiel chimique de chacun des constituants s'exprime :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^{référence}(T, P, x_i = 1) + R \cdot T \cdot ln\, x_i$$

avec $\mu_i^{référence}(T, P, x_i = 1)$ potentiel chimique de référence,

- corps pur pour le solvant ;
- ou solution infiniment dilué pour le soluté

A remarquer que $\mu_i^{référence}(T, P, x_i = 1) \approx \mu_i^{référence}(T, P^\circ, x_i = 1)$ pour des constituants en phase condensée. Le coefficient d'activité est donc égal à 1.

2- Le solide étant seul dans sa phase (solides non miscibles), l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide s'écrit :

$$\mu^{liquide}_{benzène}\left(T, P, x^{liquide}_{benzène}\right) = \mu^{solide}_{benzène}\left(T, P, x^{solide}_{benzène} = 1\right)$$

$$\text{soit } \mu^{liquide,pur}_{benzène}\left(T, P^\circ, x^{liquide}_{benzène} = 1\right) + R \cdot T \cdot ln\left(x^{liq}_{x}\right) \approx \mu^{solide,pur}_{benzène}\left(T, P^\circ, x^{solide}_{benzène} = 1\right)$$

© 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 5 pages.