

Problème
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_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.

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.

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 mélange 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 :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + (V_1^\infty - V_1^*)x_2$$

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 :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + RT \left(\frac{\partial}{\partial P} \ln \gamma_1 \right)_{T, n_1, n_2}.$$

- 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 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 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 :

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