

## Corrigé Type de la Série Numéro Trois

### Exercice 1

- On a :

$$[P V = n R T = \frac{m}{M} R T] \Rightarrow [M = \frac{m R T}{P V}]$$

Soit :

$$M = \frac{0.896 \times 62.36 \times (28 + 273)}{730 \times 0.524}$$

$$M = 43.97 \text{ g.mol}^{-1}$$

- Le composé gazeux a pour formule chimique  $N_xO_y$  avec :  $M = 14x + 16y$  ( $x$  et  $y$  étant deux entiers). On trouve la solution adéquate :  $x = 2$  et  $y = 1$

Alors, la formule chimique du composé est :  $N_2O$

### Exercice 2

#### a) Fractions molaires de chaque constituant ?

La fraction molaire  $X_i$  de chaque constituant  $i$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{avec :} \quad \sum n_i = 1 \quad \text{et} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

où :  $n_i$  est le nombre de moles du constituant  $i$  ;  $m_i$  est sa masse dans le mélange et  $M_i$  est sa masse molaire.

Alors, par simples calculs, on trouve :

$$n_{H_2} = 0.1 \text{ mol} ; n_{N_2} = 0.0075 \text{ mol} ; n_{NH_3} = 0.03 \text{ mol}$$

$$X_{H_2} = 0.727 ; X_{N_2} = 0.054 \text{ mol} ; X_{NH_3} = 0.219$$

#### b) Pression partielle de chaque constituant ?

La fraction pression partielle  $P_i$  de chaque constituant  $i$  est calculée à partir de la relation suivante :

$$P_i = X_i P_{\text{totale}} \quad \text{avec :} \quad P_{\text{totale}} = \sum P_i = 1 \text{ atm}$$

Alors, par simples calculs, on trouve :

$$P_{H_2} = 0.727 \text{ atm} ; P_{N_2} = 0.054 \text{ atm} ; P_{NH_3} = 0.219 \text{ atm}$$

#### c) Volume total du mélange ?

En supposant que le mélange est un gaz parfait on a :

$$V = \frac{\sum n_i R T}{P} = 3.38 \text{ L}$$

### Exercice 3

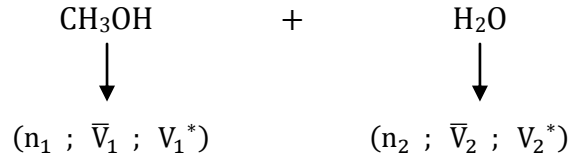
1. Calcul du volume de la solution, contenant 0.4 mol de CH<sub>3</sub>OH et 0.6 mol de H<sub>2</sub>O ?

Soit  $n$  le nombre de moles.

Soit  $\bar{V}$  le volume molaire partiel et soit  $V^*$  le volume molaire d'un corps pur.

Soit  $V$  le volume total de la solution (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O) de titre  $x_1 = 0.4$  en méthanol et  $x_2 = 0.6$  en eau.

Pour le mélange étudié, on a :



$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \dots \dots \dots \text{ [mL]} \quad (3.1)$$

- Si on ajoute 1 mole de H<sub>2</sub>O alors le volume s'accroît de 17.5 mL :

Le volume total devient alors :  $V' = V + 17.5 \dots \dots \dots \text{ [mL]} \quad (3.2)$

$$V' = n_1 \bar{V}_1 + (n_2 + 1) \bar{V}_2'$$

$$\left[ x_2' = \frac{n_2 + 1}{n_1 + (n_2 + 1)} \approx \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 = 0.6 \right] \Rightarrow [\bar{V}_2 = \bar{V}_2']$$

Alors :

$$V' = n_1 \bar{V}_1 + (n_2 + 1) \bar{V}_2$$

$$V' = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \bar{V}_2 \quad (3.3)$$

Et d'après l'équation (3.1), l'équation (3.3) devient :

$$V' = V + \bar{V}_2$$

Par analogie avec l'équation (3.2), on trouve que le volume partiel de l'eau (H<sub>2</sub>O) est :

$$\bar{V}_2 = 17.5 \text{ [mL.mol}^{-1}\text{]}$$

- Si on ajoute 1 mole de CH<sub>3</sub>OH alors le volume s'accroît de 39 mL :

Dans ce cas, le volume devient :  $V'' = V + 39 \dots \dots \dots \text{ [mL]} \quad (3.4)$

$$V'' = (n_1 + 1) \bar{V}_1' + n_2 \bar{V}_2$$

$$\left[ x_1' = \frac{n_1 + 1}{(n_1 + 1) + n_2} \approx \frac{n_1}{n_1 + n_2} = x_1 = 0.4 \right] \Rightarrow [\bar{V}_1 = \bar{V}_1']$$

Alors :

$$V'' = (n_1 + 1) \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$V'' = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \bar{V}_1 \quad (3.5)$$

Et d'après l'équation (3.1), l'équation (3.5) devient :

$$V'' = V + \bar{V}_1$$

Par analogie avec l'équation (3.4), on trouve que le volume partiel du méthanol (CH<sub>3</sub>OH) est :

$$\bar{V}_1 = 39 \text{ [mL.mol}^{-1}\text{]}$$

Enfin :

Pour une solution qui renferme

$$\begin{array}{l} \nearrow 0.4 \text{ mol de CH}_3\text{OH} \Rightarrow X_1 = \frac{0.4}{0.4+0.6} = 0.4 \\ \searrow 0.6 \text{ mol de H}_2\text{O} \Rightarrow X_2 = \frac{0.6}{0.4+0.6} = 0.6 \end{array}$$

Alors, il s'agit de la même solution :  $\bar{V}_1 = 39 \text{ [mL.mol}^{-1}]$  et  $\bar{V}_2 = 17.5 \text{ [mL.mol}^{-1}]$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Soit

$$V = 0.4 \times 39 + 0.6 \times 17.5 = 26.1 \text{ mL}$$

## 2. Calcul du volume de mélange d'une telle solution + Conclusion ?

Pour le volume, dans le cas d'un système binaire :

$$\Delta V = \sum_{i=1}^2 n_i \bar{V}_i - \sum_{i=1}^2 n_i V_i^*$$

$$\Delta V = (n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2) - (n_1 V_1^* + n_2 V_2^*)$$

Avec :  $n_1 V_1^* + n_2 V_2^* = 0.4 \times 40.5 + 0.6 \times 18 = 27 \text{ mL}$

$$\Delta V_{\text{mélange}} = 26.1 - 27 = -0.9 \text{ mL}$$

Conclusion :

Un mélange d'eau (H<sub>2</sub>O) avec du méthanol (CH<sub>3</sub>OH) est accompagné d'une diminution du volume global.

## Exercice 4

### 1. La pression partielle du constituant (i) dans la phase vapeur est : $P_i = x_i P_i^*$ ?

À l'équilibre, on a :

$$\mu_i(T, P)_{\text{liq}} = \mu_i(T, P)_{\text{gaz}} \quad (4.1)$$

$$\mu_i^0(T)_{\text{liq}} = \mu_i^0(T)_{\text{gaz}} + RT \ln P_i$$

Pour  $x_i = 1$ , on a :

$$P_i = P_i^*$$

Pression de vapeur saturante de (i) pur.

$$\mu_i^0(T)_{\text{liq}} = \mu_i^0(T)_{\text{gaz}} + RT \ln P_i^*$$

Pour une solution idéale, on a :

$$\mu_i(T, P)_{\text{liq}} = \mu_i^0(T)_{\text{liq}} + RT \ln x_i(\text{liq})$$

$$= [\mu_i^0(T)_{\text{gaz}} + RT \ln P_i^*] + RT \ln x_i(\text{liq})$$

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T)_{\text{gaz}} + RT \ln x_i(\text{liq}) P_i^*$$

D'après l'équation (4.1) :

$$\mu_i^0(T)_{\text{gaz}} + RT \ln x_i P_i^* = \mu_{i,\text{gaz}} + RT \ln P_i$$

$$\ln x_i P_i^* = \ln P_i$$

$$P_i = x_i P_i^*$$

Loi de Raoult

2.

a) Pression totale du mélange gazeux qui surmonte la solution, supposé idéale ?

On a :

$$P_{\text{totale}} = \sum_i P_i = \sum_i x_i P_i^* = x_1 P_1^* + x_2 P_2^*$$

Avec :

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

Soit :

$$x_1 = \frac{\frac{900}{18}}{\frac{900}{18} + \frac{80}{32}} = 0.95$$

Et avec :

$$x_2 = 1 - x_1$$

Soit :

$$x_2 = 1 - 0.95 = 0.05$$

Et par conséquent :  $P_{\text{totale}} = (0.95 \times 18) + (0.05 \times 94) = 21.8 \text{ mmHg}$

b) Fractions molaires des constituants dans la phase vapeur + Conclusion ?

On a :

$$P_i = x_{i(\text{gaz})} \cdot P_{\text{totale}} = \frac{n_{i(\text{gaz})}}{n_{i(\text{total})}} \cdot P_{\text{totale}}$$

Alors :

$$\left[ P_1 = x_{1(\text{gaz})} \cdot P_{\text{totale}} \right] \Rightarrow \left[ x_{1(\text{gaz})} = \frac{P_1}{P_{\text{totale}}} = \frac{x_1 P_1^*}{P_{\text{totale}}} = \frac{17.1}{21.8} = 0.784 \right]$$

Et par conséquent :

$$x_{2(\text{gaz})} = 1 - x_{1(\text{gaz})} = 0.216$$

Conclusion :

D'après les résultats et les calculs précédents, on remarque que :

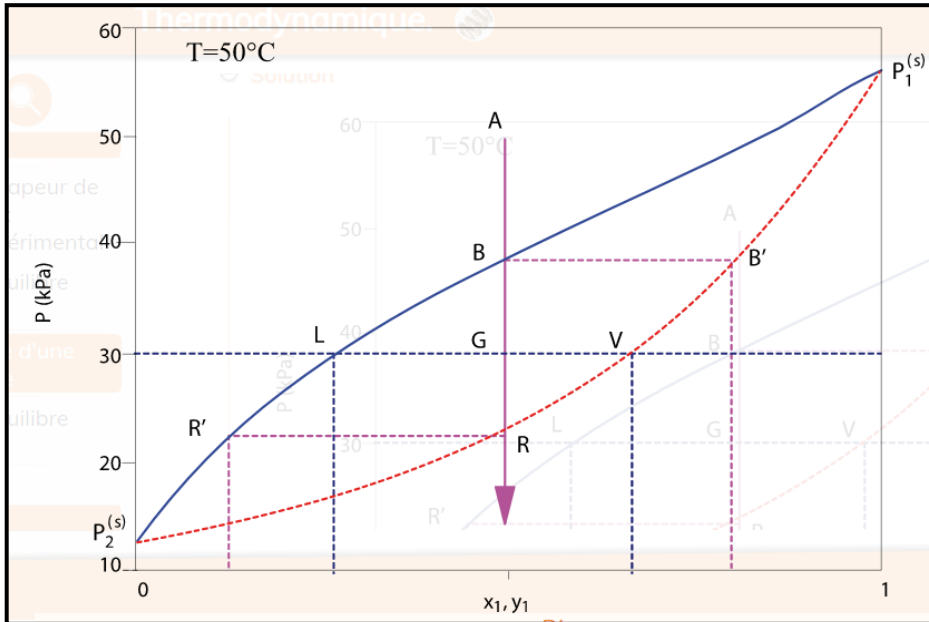
$$x_{2(\text{gaz})} \approx 4 \cdot x_{2(\text{Liq})}$$

## Exercice 5

1. Les transformations du mélange sont représentées par la **flèche mauve**.

Le mélange commence à se vaporiser lorsque son point représentatif croise la courbe de bulle (condition dans laquelle la première bulle de vapeur apparaît dans un mélange liquide), soit au point **B** ( $P = 38 \text{ kPa}$ ).

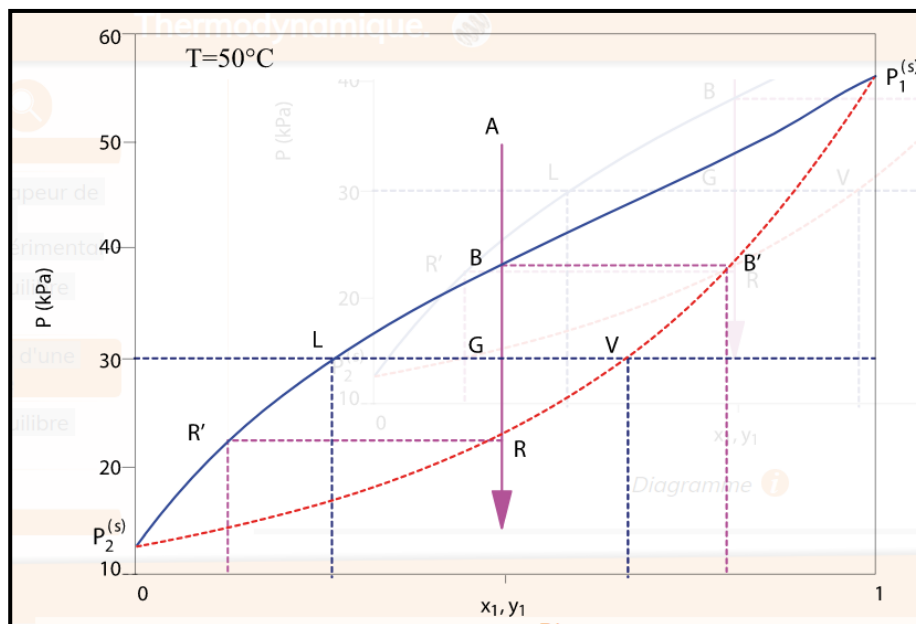
La composition de la première bulle de vapeur est alors donnée par le point **B'** ( $y_1 = 0.79$ ).



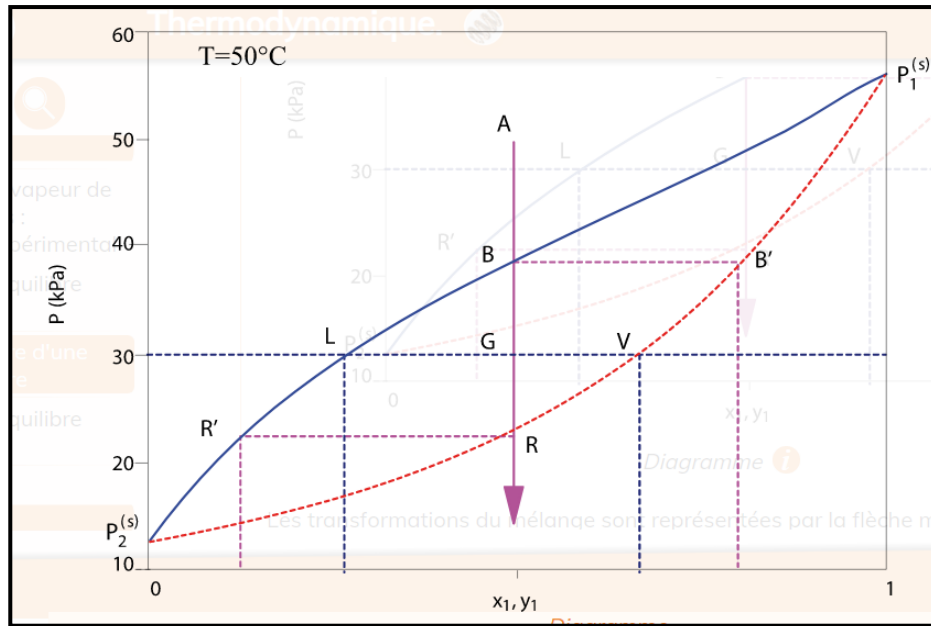
2. Les transformations du mélange sont représentées par la **flèche mauve**.

Le mélange est terminée de se vaporiser au point **R** ( $P = 23 \text{ kPa}$ ).

La composition de la dernière goutte de liquide est donnée par le point **R'** ( $x_1 = 0.126$ ).



3.



Les transformations du mélange sont représentées par la **flèche mauve**.

Pour  $P = 30 \text{ kPa}$ , le mélange est dans la zone diphasique (**point G**), et il se sépare en un liquide (**L**) de composition  $x_1 = 0.27$  et une vapeur (**V**) de composition  $y_1 = 0.67$ .

Soit :

$N$  : Nombre total de moles (méthanol + eau) présent dans les deux phases.

$N^{(L)}$  : Nombre total de moles en phase liquide.

$N^{(V)}$  : Nombre total de moles en phase vapeur.

$z_1$  : Fraction molaire globale en méthanol.

Le nombre de moles total de méthanol introduit dans le mélange est donc  $Nz_1$ .

La conservation du nombre de moles global et la conservation du méthanol donnent :

$$Nz_1 = N^{(L)} x_1 + N^{(V)} y_1$$

Système d'équations linéaires dont on tire sans problème la fraction vaporisée :

$$\frac{N^{(V)}}{N} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - x_1} = \frac{LG}{LV} = 0.583$$