

Correction interrogation Chimie 2 du 5 novembre 2009

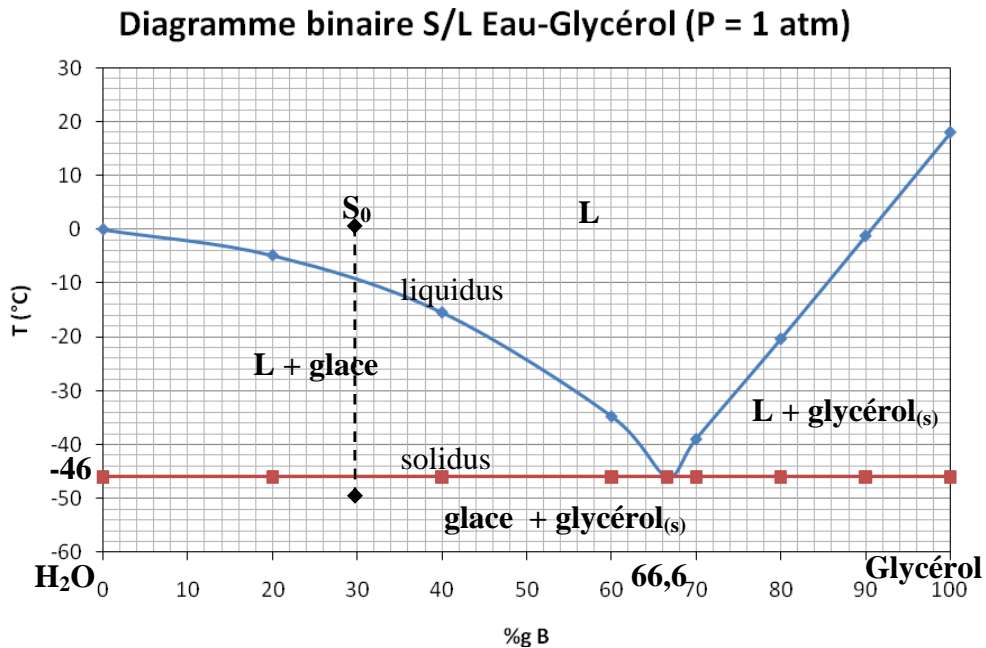
Question	Résultat
I	Corps pur : Vaporisation de l'eau
I.1.	Equation de Clapeyron : $\frac{dP^*}{dT} = \frac{\overline{\Delta_{\text{vap}}H^0}}{T \cdot (V_V - V_L)}$ 3 hypothèses : $\overline{\Delta_{\text{vap}}H^0}$ indépendant de T – $V_V \gg V_L$ – Vapeur = Gaz parfait
I.1.	$\ln P_{\text{vap}}^* = -\frac{4979}{T} + 13,35$; avec P en atm B=19,98 (P en Torr)
I.1.	Masses de liquide et de vapeur à l'équilibre ? A 20 °C, $P_{\text{vap}}^* = 0,0262 \text{ atm}$ (= 2655,4 Pa=19,95 Torr)) et $n_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{vap}}^* \times V}{R \times T} = \frac{2655,4 \times 1,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 293,15} = 1,635 \cdot 10^{-3}$ moles d'eau Soit $m_{\text{gaz}} = 29,4 \text{ mg}$ et $m_{\text{liq}} = 100 - 29,4 = 70,6 \text{ mg}$
I.2.	A 60 % d'HR et 20 °C, $P_{\text{vap}} = 0,6 \times P_{\text{vap}}^* = 0,0157 \text{ atm} = 11,97 \text{ Torr}$ Soit $n_{\text{vap,initiale}} = \frac{2655,4 \times 0,6 \times 35}{8,314 \times 293,15} = 22,88 \text{ mol}$, A saturation, $n_{\text{vap,saturation}} = \frac{2655,4 \times 1 \times 35}{8,314 \times 293,15} = 38,12 \text{ mol}$ Il peut donc s'évaporer : $\Delta n = 38,12 - 22,88 = 15,24 \text{ mol}$ Il y aura donc un équilibre biphasé $\text{H}_2\text{O}_{(L)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(V)} \rightarrow$ Vaporisation partielle de l'eau Et il reste $m_{\text{liq}} = 500 - 15,24 \times 18 = 500 - 274,3 = 225,7 \text{ g}$, soit $V_{\text{liq}} = 0,226 \text{ L}$
II	Etude du système Eau – Glycérol
II-1.	Equilibre liquide-vapeur
II-1.1.	Enthalpie de vaporisation du glycérol ? $\ln P_{\text{vapB}}^* = -\frac{9473}{T_{\text{vapB}}} + 23,82 = -\frac{A}{T} + B$ avec P en Torrs et T en K $A = \frac{\overline{\Delta_{\text{vap}}H_B^0}}{R} = 9473$ donc $\overline{\Delta_{\text{vap}}H_B^0} = 9473 * R = 78760 \text{ J.mol}^{-1}$
II-1.2.	Température d'ébullition du glycérol ? $\ln 760 = -\frac{9473}{T_{\text{vapB}}} + 23,82$ donc $T_{\text{vapB}} = -\frac{9473}{(\ln 760 - 23,82)} = 551,2 \text{ K}$ $T_{\text{vap(B)}} = 278,1 \text{ °C}$
II-1.3.	Si solution idéale \rightarrow loi de Raoult vérifiée Soit, $P_{\text{Tot}} = x_B \cdot P_{\text{vapB}}^* + (1 - x_B) \cdot P_{\text{vapH}_2\text{O}}^* = 1 \text{ atm}$ A T = 105 °C : $P_{\text{vapH}_2\text{O}}^* = 1,193 \text{ atm} = 906,7 \text{ Torrs}$ et $P_{\text{vapB}}^* = 0,292 \text{ Torrs}$

Solution à 50%g en glycérol : $x_B = \frac{0,5 \cdot 92}{0,5 \cdot 92 + 0,5 \cdot 18} = \mathbf{0,164}$ ($M_B = 92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

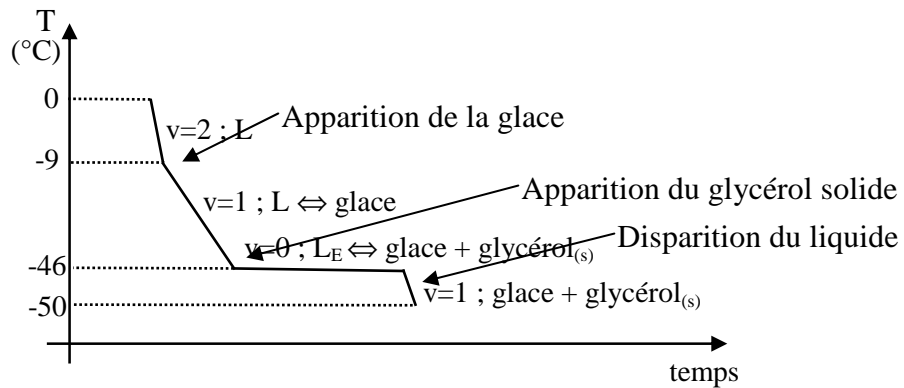
$P_{\text{Tot}} = x_B \cdot P_{\text{vapB}}^* + (1 - x_B) \cdot P_{\text{vapH}_2\text{O}}^* = 758,3 \text{ Torr} \approx P_{\text{atm}} \rightarrow \text{Sol. Idéale}$

II-2. Equilibre solide-liquide des solutions aqueuses de Glycérol ($P = 1 \text{ atm}$)

II-2.1.

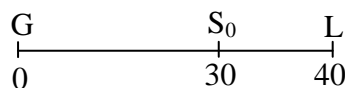


II-2.2. Courbe d'analyse thermique au refroidissement de la solution S_0 ?



II-2.3.a Nature et Composition : liquide 40 %g + glace

$T = -15,4^\circ\text{C}$ $m_{S_0} = 1080 \text{ g}$ (324,0 g de B + 756,0 g d'eau)



$m_L = m_{S_0} \cdot \frac{GS_0}{GL} = 1080 \cdot \frac{30}{40} = \mathbf{810,0 \text{ g}}$;

$m_{\text{Glace}} = 1080 - 810 = \mathbf{270,0 \text{ g}}$

II-2.3.b	<p>T = - 46°C : Début de la réaction eutectique Nature et Composition : liquide 66,6 % g + glace</p> $\begin{array}{ccc} \text{G} & & \text{S}_0 & & \text{L}_E \\ & & & & \\ 0 & & 30 & & 66,6 \end{array}$ $m_{L_E} = m_{S_0} \cdot \frac{\overline{GS_0}}{\overline{GL_E}} = 1080 \cdot \frac{30}{66,6} = \mathbf{486,5 \text{ g}} ;$ $m_{\text{Glace}} = \mathbf{593,5 \text{ g}}$
II-2.3.c	<p>En milieu de palier eutectique : $L_E \leftrightarrow \text{Glace} + \text{Glycérol}_{(s)}$</p> $m_{L_E} = \frac{486,5}{2} = \mathbf{243,2 \text{ g}} ; m_B = \frac{324}{2} = \mathbf{162,0 \text{ g}} ; m_{\text{Glace}} = \mathbf{674,8 \text{ g}}$
II-2.3.d	<p>T = - 50°C : $m_B = \mathbf{324,0 \text{ g}} ; m_{\text{Glace}} = \mathbf{756,0 \text{ g}}$</p>
II-2.4.	<p>Fraction molaire en glycérol de la solution S_0 ? $m_{S_0} = 1080 \text{ g}$ pour 1 L de solution $S_0 = 30 \text{ \% g} \rightarrow 324 \text{ g de B} + 756 \text{ g d'eau}$</p> $\text{donc } x_B = \frac{\frac{324}{92}}{\frac{324}{92} + \frac{756}{18}} = \mathbf{0,077}$ <p>Température T_C de début de cristallisation de S_0 ?</p> $\ln x_A = \frac{\overline{\Delta_{\text{fus}}H_A^0}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_{\text{fus}_A}} \right) \quad \text{avec } A = \text{H}_2\text{O}$ $\overline{\Delta_{\text{fus}}H_A^0} = 6020 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\frac{1}{T_C} = \ln x_A \cdot \frac{R}{\overline{\Delta_{\text{fus}}H_A^0}} + \frac{1}{T_{\text{fus}_A}} = \ln(1-0,077) \cdot \frac{8,314}{6020} + \frac{1}{273,15} = 0,00377$ $T_C = 265,1 \text{ K} \rightarrow \mathbf{T_C = - 8,0 \text{ }^\circ\text{C}} (\approx -9^\circ\text{C} \text{ déterminé graphiquement en II-2.2.)}$
II-2.5.a.	<p>$k_A =$ constante cryoscopique molale de l'eau ($\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)</p> $k_A = \frac{R \cdot T_{\text{fus}_A}^2}{\overline{\Delta_{\text{fus}}H_A^0}} \cdot \frac{M_A}{1000} = \frac{8,314 \cdot (273,15)^2}{6020} \cdot \frac{18}{1000} = \mathbf{1,855 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$
II-2.5.b.	<p>Solution S_0 : 324 g de B dans 756 g d'eau donc $\mathbf{b = 428,57 \text{ g/kg}}$ d'eau</p> $\Delta T = T_{\text{fus}_A} - T_C = k_A \cdot \frac{b}{M_B} = 1,855 \cdot \frac{428,57}{92} = \mathbf{8,6 \text{ K}}$
II-2.5.c.	<p>Validité des approximations faites : $x_B = 0,077$ faible $\Delta T_{\text{calc. idéal.}} \approx \Delta T_{\text{calc. cryo.}} \rightarrow$ Approximations vérifiées (mais un peu limite quand même pour la cryoscopie)</p>