

Mélange liquide eau-éthanol

Le volume V d'un mélange miscible eau-éthanol dépend :

- De la température T de travail,
- De la pression P de travail,
- De la composition du mélange, c'est-à-dire de la quantité de matière en eau (notée n_{eau}) et de la quantité de matière en éthanol (notée n_{eth}). En effet, le volume occupé par un mole d'eau dans le mélange dépend de la quantité d'éthanol présente (ce phénomène étant lié aux interactions entre molécules). Ainsi 50mL d'eau additionnées à 50mL d'éthanol conduit à un volume total de 96,5mL.

Pour se convaincre de la situation voici un lien illustrant cette expérience :

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-inorganique/chimie-des-solutions/contraction-du-volume-lors-d-un-melange-de>

On obtient les résultats expérimentaux suivants à 25°C et 1 bar :

- Masse volumique de l'eau $\rho_{eau}^* = 1g.mL^{-1}$
- Masse volumique de l'éthanol $\rho_{eth}^* = 0.789g.mL^{-1}$
- Masse molaire de l'eau $M_{eau} = 18g.mol^{-1}$
- Masse molaire de l'éthanol $M_{eth} = 46g.mol^{-1}$

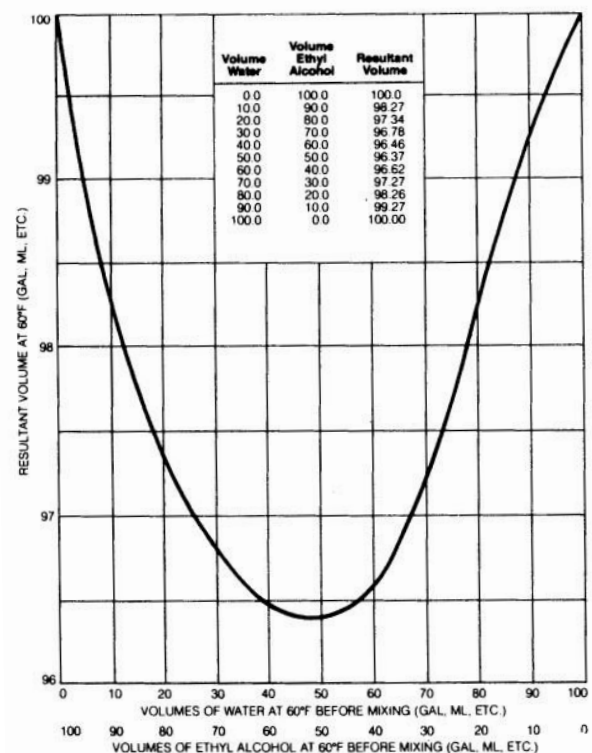
- 1) A partir des résultats expérimentaux ci-contre, calculer les valeurs de la contraction du volume ΔV pour chaque mesure sachant que :

$$\Delta V = V - (V_{eau,introduit} + V_{eth,introduit})$$

Où $V_{eau,introduit}$ est le volume d'eau introduit pour obtenir le mélange et $V_{eth,introduit}$ est le volume d'éthanol introduit pour obtenir le mélange de volume V .

- 2) Obtenir, à l'aide d'un programme python, le tracé $\Delta V_m = \frac{\Delta V}{n_t}$ en fonction de $x_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_t}$ où n_{eau} est le nombre de moles d'eau introduit et n_t est le nombre de moles totale dans le mélange.

Table 6.25: Resultant Volume When Ethyl Alcohol and Water are Mixed (30)



Pour étudier ce phénomène de contraction du volume, on définit les quantités suivantes :

- Le volume molaire partiel de l'eau est $V_{m,eau} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{eau}} \right)_{T,P,n_{eth}}$ qui traduit la variation du volume du mélange par addition d'une mole d'eau à T, P et n_{eth} fixés.
- Le volume molaire partiel de l'éthanol est $V_{m,eth} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{eth}} \right)_{T,P,n_{eau}}$ qui traduit la variation du volume du mélange par addition d'une mole d'éthanol à T, P et n_{eau} fixés.
- Dans ces conditions, le volume du mélange est $V = n_{eau}V_{m,eau} + n_{eth}V_{m,eth}$
- L'eau pure présente un volume molaire noté $V_{m,eau}^*$ et l'éthanol pur présente un volume molaire $V_{m,eth}^*$
- La contraction ΔV du volume du mélange est :

$$\Delta V(T, P, n_{eau}, n_{eth}) = V(T, P, n_{eau}, n_{eth}) - (n_{eau}V_{m,eau}^*(T, P) + n_{eth}V_{m,eth}^*(T, P))$$

$$\Delta V(T, P, n_{\text{eau}}, n_{\text{eth}}) = n_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}(T, P, n_{\text{eau}}, n_{\text{eth}}) + n_{\text{eth}} V_{m,\text{eth}}(T, P, n_{\text{eau}}, n_{\text{eth}}) - (n_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}^*(T, P) + n_{\text{eth}} V_{m,\text{eth}}^*(T, P))$$

- Si on note n_t le nombre total de mole en solution : $n_t = n_{\text{eau}} + n_{\text{eth}}$, on peut calculer

$$\frac{\Delta V(T, P, n_{\text{eau}}, n_{\text{eth}})}{n_t} = \Delta V_m(T, P, x_{\text{eau}}, x_{\text{eth}})$$

$$\Delta V_m(T, P, x_{\text{eau}}) = x_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}(T, P, n_{\text{eau}}, n_{\text{eth}}) + x_{\text{eth}} V_{m,\text{eth}}(T, P, n_{\text{eau}}, n_{\text{eth}}) - (x_{\text{eau}} V_{m,\text{eau}}^*(T, P) + x_{\text{eth}} V_{m,\text{eth}}^*(T, P))$$

Où $x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_t}$ et $x_{\text{eth}} = \frac{n_{\text{eth}}}{n_t}$ sont les fractions molaires en eau et éthanol ($x_{\text{eau}} + x_{\text{eth}} = 1$).

- 3) Montrer que :

$$d\Delta V_m = dx_{\text{eau}} \left((V_{m,\text{eau}} - V_{m,\text{eau}}^*) - (V_{m,\text{eth}} - V_{m,\text{eth}}^*) \right) + x_{\text{eau}} (dV_{m,\text{eau}} - dV_{m,\text{eau}}^*) + x_{\text{eth}} (dV_{m,\text{eth}} - dV_{m,\text{eth}}^*) \quad (1)$$

Aide : On rappelle la différentielle d'un produit $d(uv) = u dv + v du$

- 4) Donner une autre expression de la différentielle $d\Delta V_m$ de la fonction $\Delta V_m(T, P, x_{\text{eau}})$ à l'aide de ses dérivées partielles. On note (2) cette équation.
5) On travaille à T et P constant, en déduire, en utilisant (1) et (2), que :

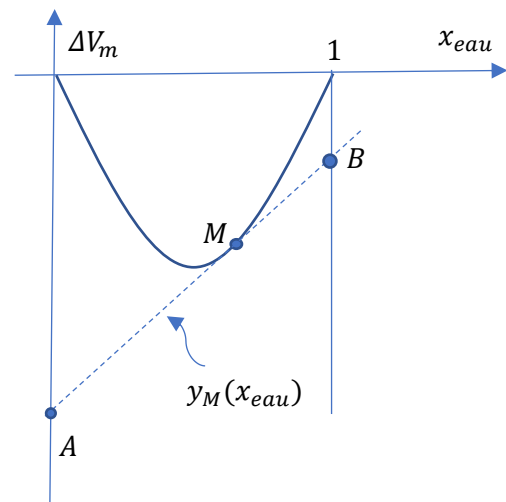
$$\left(\frac{\partial \Delta V_m}{\partial x_{\text{eau}}} \right)_{T,P} = (V_{m,\text{eau}} - V_{m,\text{eau}}^*) - (V_{m,\text{eth}} - V_{m,\text{eth}}^*)$$

- 6) Montrer que l'équation $y_M(x_{\text{eau}})$ de la tangente en M à la courbe $\Delta V_m(x_{\text{eau}})$ est :

$$y_M(x_{\text{eau}}) = (V_{m,\text{eth}} - V_{m,\text{eth}}^*) + x_{\text{eau}} \left. \frac{\partial \Delta V_m}{\partial x_{\text{eau}}} \right|_{T,P} (x_M)$$

- 7) Justifier que la lecture de ΔV_m au point A permet de connaître $(V_{m,\text{eth}} - V_{m,\text{eth}}^*)$ et que la lecture de ΔV_m au point B permet de connaître $(V_{m,\text{eau}} - V_{m,\text{eau}}^*)$.
8) Effectuer une régression polynomiale d'ordre 3 avec `np.polyfit` de $\Delta V_m(x_{\text{eau}})$ permettant de trouver les coefficients a, b, c, d tels que : $\Delta V_m(x_{\text{eau}}) = ax^3 + bx^2 + cx + d$

- 9) Justifier que l'équation de la tangente $y_M(x_{\text{eau}})$ en x_M s'écrit :



```
def tangente(a,b,c,d,x_eau,x_M):
    return (3*a*x_M**2+2*b*x_M+c)*x_eau+(-2*a*x_M**3-b*x_M**2+d)
```

- 10) En déduire que la valeur du volume molaire de l'eau et de l'éthanol si $x_{\text{eau}} = 0,8$
11) Un technicien de laboratoire souhaite préparer 100mL de solution d'un mélange eau-éthanol avec une fraction molaire $x_{\text{eau}} = 0,8$. En déduire la volume d'eau et d'éthanol à additionner.

Ce DM est à rendre en version « papier ». Vous pourrez imprimer vos codes et graphes en B121.