

Partie A : Le mélange binaire eau - éthanol

A.1)a) Domaine A : vapeur ; domaine C : liquide ;
domaine B : système diphasé liquide / vapeur.
Courbe 1 : courbe de rosée et courbe 2 : courbe d'ébullition.

A.1)b) On lit sur le diagramme que l'ébullition commence à $\theta_{eb} = 83^\circ\text{C}$ (point E de la courbe d'ébullition) ; la composition de la vapeur est donnée par le point E' de la courbe de rosée : on lit

$$y_{ol} = 0,53$$

A la fin de l'ébullition, on a : $y_{ol} = 0,2$, on se trouve donc au point F de la courbe de rosée, et on lit :

$\theta_{eb} = 95^\circ\text{C}$; la composition de la dernière goutte de liquide se lit au point F' de la courbe d'ébullition : on lit :

$$x_{ol} = 0,03$$

A.1)c) (i) : Le point M est représentatif du binaire, donc diphasé. Le point V sur la courbe de rosée donne la composition de la vapeur : on lit :

$y_{ol} = 0,33$ et donc $y_e = 0,67$. Le point L sur la courbe d'ébullition donne la composition du liquide : on lit : $x_{ol} = 0,06$ et donc $x_e = 0,94$.

(ii) Il y a 1 mole en tout, dont n_l de liquide et n_g de vapeur : $n_l + n_g = 1$. Or, il y a 0,2 mol d'éthanol en tout, dont $n_{ol,l} = x_{ol}n_l$ dans le liquide et $n_{ol,g} = y_{ol}n_g$ dans la vapeur. Ainsi :

$$0,2 = x_M = x_{ol}n_l + y_{ol}n_g, \text{ où } x_{ol} \text{ représente}$$

l'abscisse de L et y_{ol} l'abscisse de V : M est donc barycentre de L et V, pondérés respectivement par les

coefficients n_l et n_g : c'est le théorème des moments. On en déduit donc :

$$0,2 = x_{ol}n_l + y_{ol}(1 - n_l) = 0,33 - 0,27n_l, \text{ d'où}$$

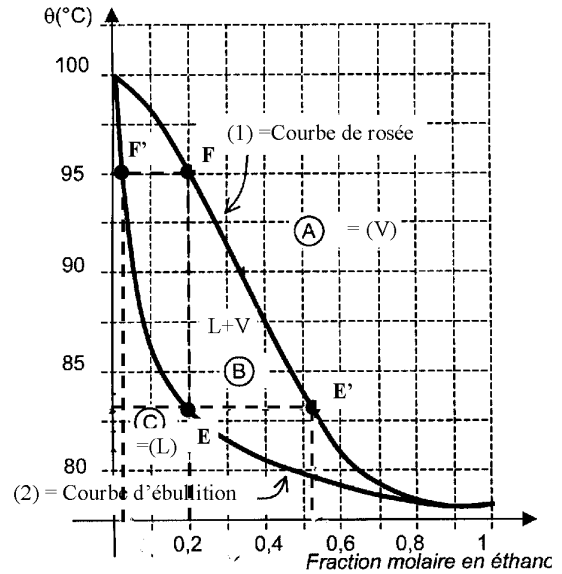
(iii) D'où $n_{ol,g} = y_{ol}n_g = 0,17$ et $n_{ol,l} = x_{ol}n_l = 0,03$, puis $n_{e,g} = (1 - y_{ol})n_g = 0,35$ et $n_{e,l} = (1 - x_{ol})n_l = 0,45$.

(iv) La loi des gaz parfaits donne $PV = n RT \Rightarrow V = 1,57 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$

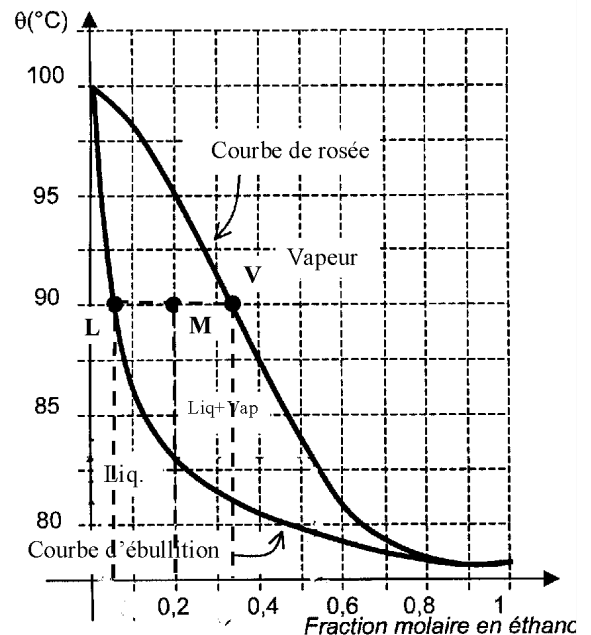
A.2)a) Pour un corps pur sous une phase, le potentiel chimique s'identifie à l'enthalpie libre molaire, et donc

$$S_{m;e,l}^* = - \left(\frac{\partial \mu_{e,l}^*}{\partial T} \right)_P$$

(Cf $dG = -SdT + VdP$), on a :



$$n_l = 0,48 \text{ et donc } n_g = 0,52.$$



L'équilibre de l'eau pure entre les deux phases, à la température T_e^* , sous la pression P impose l'égalité de ses potentiels chimiques : $\mu_{e,l}^*(T_e^*, P) = \mu_{e,g}^*(T_e^*, P)$.

$$S_{m;e,l}^* = - \left(\frac{\partial \mu_{e,l}^*}{\partial T} \right)_P = \text{cste}, \text{ alors, au cours d'une transformation où } P \text{ est maintenue constante,}$$

A.2)b) Si T_e^* à T :

$$\mu_{e,l}^*(T, P) = \mu_{e,l}^*(T_e^*, P) - S_{m;e,l}^*(T - T_e^*) \quad (1) \text{ et, de même :}$$

$$\mu_{e,g}^*(T, P) = \mu_{e,g}^*(T_e^*, P) - S_{m;e,g}^*(T - T_e^*) \quad (2) \text{ En effectuant (1) - (2) :}$$

$$\mu_{e,l}^*(T, P) - \mu_{e,g}^*(T, P) = (S_{m;e,g}^* - S_{m;e,l}^*)(T - T_e^*) \quad (3) \text{ car } \mu_{e,l}^*(T_e^*, P) = \mu_{e,g}^*(T_e^*, P), \text{ cqfd.}$$

Or l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau sous (T_e^*, P) vérifie : $L_{v,e}^* = (S_{m;e,g}^* - S_{m;e,l}^*)T_e^*$; (3) se réécrit :

$$\mu_{e,l}^*(T, P) - \mu_{e,g}^*(T, P) = \frac{L_{e,v}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$$

(3) Le même calcul pour l'éthanol donne donc :

$$\mu_{ol,l}^*(T, P) - \mu_{ol,g}^*(T, P) = \frac{L_{ol,v}^*}{T_{ol}^*} (T - T_e^*) \quad (4)$$

A.2)c) Dans un mélange binaire supposé idéal, on a donc :

$\mu_{e,l}^*(T, P) = \mu_{e,l}^*(T, P) + RT \ln x_e$ et $\mu_{e,g}^*(T, P) = \mu_{e,g}^*(T, P) + RT \ln y_e$. Mais, si le mélange est à l'équilibre, ces deux potentiels chimiques sont égaux, et donc :

$$\mu_{e,l}^*(T, P) + RT \ln x_e = \mu_{e,g}^*(T, P) + RT \ln y_e \Rightarrow \mu_{e,g}^*(T, P) - \mu_{e,l}^*(T, P) = RT(\ln x_e - \ln y_e) = -\frac{L_{e,v}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$$

$$RT \ln \frac{x_e}{y_e} = -\frac{L_{e,v}^*}{T_e^*} (T - T_e^*)$$

d'après (4). On a donc bien :

(5) De même, pour l'éthanol, on a :

$$RT \ln \frac{x_{ol}}{y_{ol}} = -\frac{L_{ol,v}^*}{T_{ol}^*} (T - T_{ol}^*) \quad (6)$$

A)2)d) Avec les notations proposées par l'énoncé, on a donc : $\frac{x_{ol}}{y_{ol}} = A_{ol}(T)$ et $\frac{x_e}{y_e} = A_e(T) = \frac{1 - x_{ol}}{1 - y_{ol}}$.

$$\text{On en déduit : } y_{ol} = \frac{A_e(T) - 1}{A_e(T) - A_{ol}(T)} \quad (7) \text{ et } x_{ol} = A_{ol}(T) \frac{A_e(T) - 1}{A_e(T) - A_{ol}(T)} \quad (8)$$

A.2)e) A.N. : $A_{ol} = 0,641$ et $A_e = 1,49$ d'où

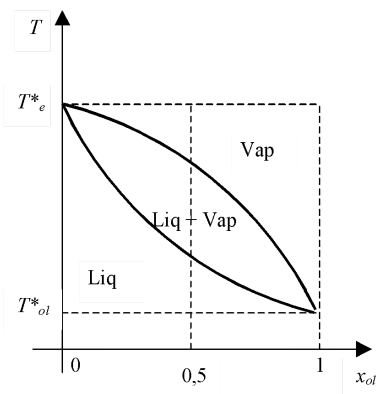
l'on trouve : $y_{ol,calc} = 0,58$ et $x_{ol,calc} = 0,37$.

Ces grandeurs sont très différentes des valeurs expérimentales trouvées précédemment, soit :

$y_{ol} = 0,33$ et $x_{ol} = 0,06$. Le mélange liquide eau - éthanol est donc loin d'être idéal.

On pouvait s'en douter, vu la forme des courbes d'équilibre : un mélange idéal aurait donné deux

courbes sans point d'inflexion, en forme de fuseau simple (voir Fig.A.2e)



A.3)a) Le point minimum est l'azéotrope, voir Fig.A.3a. Lors d'une distillation fractionnée sous la pression atmosphérique, on récupérera l'azéotrope (et non l'éthanol pur).

A.3)b) Le mélange ayant la composition de l'azéotrope, tout au long de l'ébullition, la vapeur et le liquide auront même composition, et la température restera constante, égale à $\theta_a = 78,1^\circ\text{C}$. Lors d'un chauffage progressif d'un mélange azéotropique, on observera un palier d'ébullition horizontal, à température constante, comme pour un corps pur, température égale à $\theta_a = 78,1^\circ\text{C}$, voir Fig.A.3b.

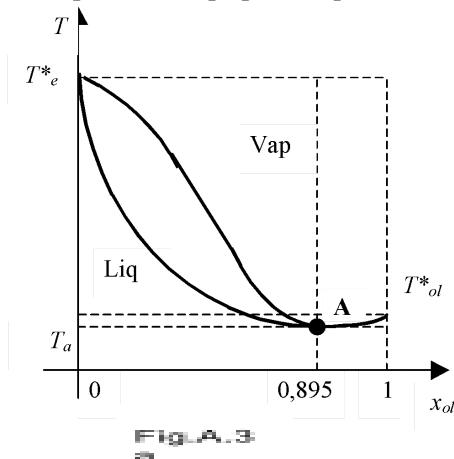


Fig.A.3a

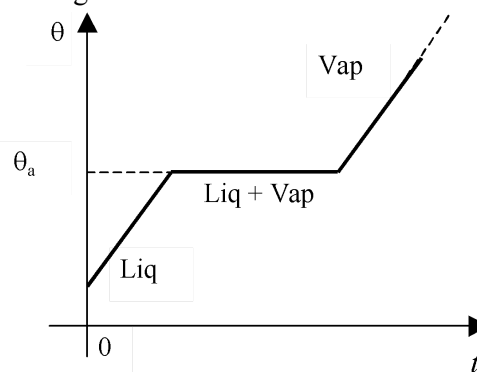


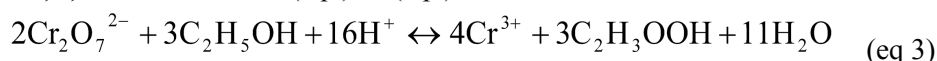
Fig.A.3b

Partie D : Dosage de l'éthanol du vin.

D.1) éthanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; acide éthanoïque : $\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}$. On a la demi-équation rédox :
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH} + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (eq 2)

D.2)a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- + 14\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (eq 1)

D.2)b) En combinant $2 \times (\text{eq} 1) - 3 \times (\text{eq} 2)$:



D.2)c) On peut passer par les $\Delta_r G^0$ de réaction :

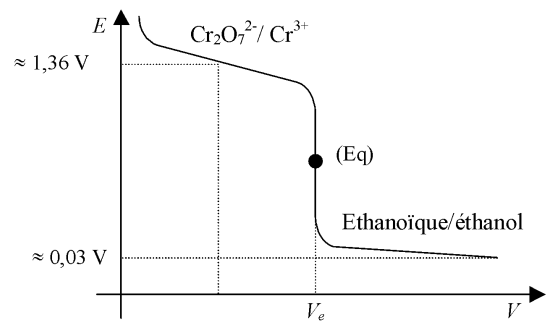
· pour (eq 1), $\Delta_r G_1^0 = -6FE_1^0$ et, pour (eq 2), $\Delta_r G_2^0 = -4FE_2^0$.

· pour (eq 3), $\Delta_r G_3^0 = 2\Delta_r G_1^0 - 3\Delta_r G_2^0 = 12F(E_2^0 - E_1^0) = -RT \ln(K) \Rightarrow \log(K) = 266 \gg \sum |v_i| = 27$.

La réaction rédox entre les ions dichromate et l'éthanol est donc totale, elle peut servir de réaction de dosage, pourvu qu'il y ait un excès d'acide.

D.3)a) (i) On peut employer une électrode de référence au calomel saturé et une électrode de mesure en platine, car les réactifs sont en solution.

(ii) On suit l'évolution de la fém de la pile constituée par ces deux électrodes $E' = E - E_{ECS}$, où E est le potentiel de la solution. On s'attend à une brusque chute de E' à l'équivalence.



D.3)b) On a mis en solution 5.10^{-2} mol d'acide sulfurique qui libérera 0,1 mol d'ions H_3O^+ , le volume initial de la solution étant 0,1 L, $[H_3O^+]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et donc pH = 0 initialement, en confondant concentration et activité.

D.3)c) Etablissons le tableau de réaction, en considérant celle-ci comme quasi-totale, en notant $c_1 = \frac{c_0}{30}$ la concentration en éthanol du vin dilué de la burette et où $c_0' = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

	$2 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ +	$3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +	$16\text{H}^+ \leftrightarrow$	4Cr^{3+} +	$3 \text{ C}_2\text{H}_3\text{OOH}$	$+ 11\text{H}_2\text{O}$
moles en présence	$c_0'V_0$	c_1V	0,1	0	0	(excès)
Avant l'équivalence	$c_0'V_0 - \frac{2}{3}c_1V$	≈ 0	$0,1 - \frac{16}{3}c_1V$	$\frac{4}{3}c_1V$	c_1V	(excès)
Après l'équivalence	≈ 0	$c_1V - \frac{3}{2}c_0'V_0$	$0,1 - 8c_0'V_0$	$2c_0'V_0$	$\frac{3}{2}c_0'V_0$	(excès)

En effet, avant équivalence, l'éthanol est en défaut, le degré d'avancement est $\xi_{av\acute{e}q} = \frac{c_1V}{3}$; après

équivalence, de dichromate est en défaut, le degré d'avancement est $\xi_{ap\acute{e}q} = \frac{c_0'V_0}{2}$.

A l'équivalence, $c_0'V_0 - \frac{2}{3}c_1V_e = 0 \Rightarrow c_1 = \frac{3c_0'V_0}{2V_e} \Rightarrow c_0 = 30 \frac{3c_0'V_0}{2V_e} = 2,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour la suite, il peut être utile de réécrire ce tableau en fonction du paramètre de dosage $x = \frac{V}{V_e} = \frac{2c_1V}{3c_0'V_0}$:

	$2 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ +	$3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ +	$16\text{H}^+ \leftrightarrow$	4Cr^{3+} +	$3 \text{ C}_2\text{H}_3\text{OOH}$	$+ 11\text{H}_2\text{O}$
Avant l'équivalence	$c_0'V_0(1-x)$	≈ 0	$0,1 - \frac{16}{3}c_1V$	$2xc_0'V_0$	$\frac{3}{2}xc_0'V_0$	(excès)
Après l'équivalence	≈ 0	$c_1V_e(x-1)$	$0,1 - 8c_0'V_0$	$2c_0'V_0$	c_1V_e	(excès)

D.3)d) Le tableau donne : $n(H_3O^+)_{\acute{e}q} = 0,1 - 8c_0'V_0$

$$\Rightarrow [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{0,1 - 8c_0'V_0}{V_0 + V_e} = 0,87 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH}_{\acute{e}q} = 0,1$$

La solution reste donc toujours très acide, la réaction reste totale : l'ajout d'acide sulfurique était suffisant.

D.3)d) (i) Pour $V_1 = V_e - \frac{V_g}{2}$, le paramètre de dosage $x_1 = 1 - 2,3 \cdot 10^{-3}$. On en déduit :
 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1 = 1,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cr}^{3+}]_1 = 9,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}]_1 = 6,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

(ii) La loi de Nernst appliquée au couple d'espèces majoritaires ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$) donne :

$$E(V_1) = E_1^0 + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_1 [\text{H}_3\text{O}^+]_1^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]_1^2} \right) = 1,34 \text{ V}$$

(i') Pour $V_2 = V_e + \frac{V_g}{2}$, le paramètre de dosage $x_2 = 1 + 2,3 \cdot 10^{-3}$. On en déduit : $[\text{Cr}^{3+}]_2 = 9,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}]_2 = 6,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2 = 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

(ii) La loi de Nernst appliquée au couple d'espèces majoritaires ($\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) donne :

$$E(V_1) = E_1^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{OOH}]_2 [\text{H}_3\text{O}^+]_2^4}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_2} \right) = 0,07 \text{ V}$$

. Le saut de potentiel à l'équivalence est donc important, et provoqué par l'ajout d'une seule goutte : l'incertitude sur V_e est donc $\delta V_e = V_g$.

D.3)f) Cf : $c_0 = 30 \frac{3c_0' V_0}{2V_e}$, si on suppose que la mesure de V_e est la seule cause d'incertitude, on a :

$$\frac{\delta c_0}{c_0} = \frac{\delta V_e}{V_e} \Rightarrow \delta c_0 = c_0 \frac{V_g}{V_e} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$