

Détermination de volumes molaires partiels

1) Principe

Par définition, si V est le volume d'une solution, on appelle volume molaire partiel de l'espèce i la quantité : $\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$.

- Dans le cas d'un mélange binaire donner l'expression de V en fonction de \bar{v}_1 et \bar{v}_2 .

On note V_m le volume molaire, et on pose $x_1=x$, fraction molaire de 1 dans la solution.

- Donner l'expression de V_m en fonction de x , \bar{v}_2 et \bar{v}_1
- Si la solution est idéale que peut-on dire de la courbe $V_m(x)$?
Dans le cas d'une solution non idéale, on se propose de modéliser la courbe $V_m(x)$ par un arc de parabole : $V_m = a + bx + cx^2$
- Quelle est la signification physique de a ?
- V est, a priori, une fonction de T , P , n_1 et n_2 . En déduire une expression de dV .
- À partir de l'expression de V obtenue au début du paragraphe, donner une autre expression de dV .
- En déduire l'analogie de la relation de Gibbs-Duhem à T et P constantes.
- Montrer que $\left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T,P} = \bar{v}_1 - \bar{v}_2$
- Exprimer \bar{v}_1 et \bar{v}_2 en fonction de V_m , $\frac{\partial V_m}{\partial x}$ et x .
- Exprimer \bar{v}_1 et \bar{v}_2 en fonction de a , b , c et x .

2) Réalisation

On dispose de fioles jaugées de 10 mL. On se propose d'étudier le mélange éthanol-éthanediol.

- Relever dans le Hand-Book, les masses molaires et les masses volumiques à 20°C de ces deux composés. En déduire les volumes molaires.

Pour la facilité de l'explication, on supposera que l'on dispose de 11 fioles ; il est bien entendu qu'une fiole peut servir à plusieurs mesures. Vous adapterez donc votre pratique au matériel dont vous disposez. Chaque fiole sèche sera préalablement tarée et sa masse inscrite au feutre indélébile. Pour simplifier, on mesurera les volumes d'éthanol qui seront ensuite pesés. On ajoute alors l'éthanediol. Avant d'ajuster au trait de jauge on homogénéise la solution, puis on ajuste au trait de jauge avant d'homogénéiser. Il peut être alors nécessaire d'ajouter une ou deux gouttes d'éthylèneglycol à l'aide d'une pipette Pasteur. On pèse alors la masse d'éthanediol introduite.

Remarque : l'éthanol étant pesé, il n'est pas nécessaire de mesurer les volumes avec soin. Néanmoins, mesurer ces volumes à la pipette a comme avantage de pouvoir comparer les masses entre elles.

On note w la fraction massique en éthanol et x sa fraction molaire.

- Donner la relation entre x et w .
- Remplir le tableau suivant :

n°	$V_{\text{éth}}$	$m_{\text{éth}}$	m_{diol}	w	x
1	0				
2	1				
3	2				

...

11	10				
----	----	--	--	--	--

- Constituer un deuxième tableau :

n°	x	n_1	n_2	V_m
----	-----	-------	-------	-------

- Quels sont les volumes molaires des corps purs ? Comparer aux valeurs trouvées à partir des tables. Conclusion ?
- Tracer $V_m(x)$. Sur le même graphe, tracer $V_m(x)$ pour une solution idéale. Conclusion(s) ?
- Déterminer la parabole qui décrit le mieux $V_m(x)$.

- En déduire $\bar{v}_1(x)$ et $\bar{v}_2(x)$ (on donnera les expressions numériques). Tracer les courbes correspondantes.