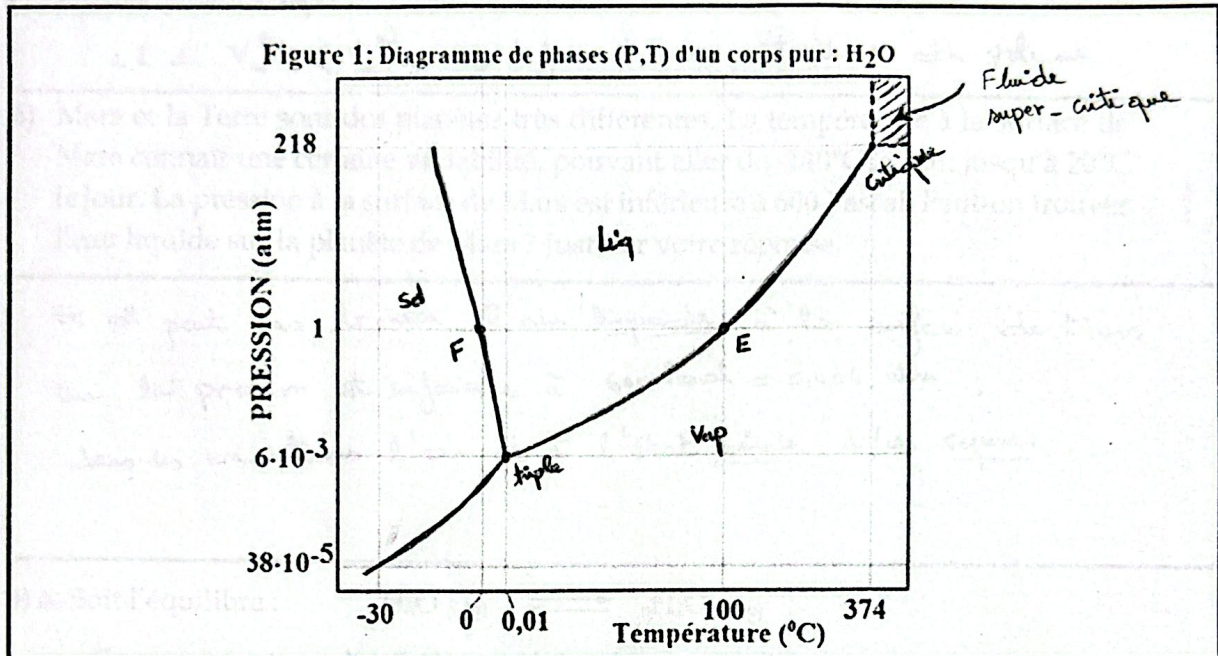
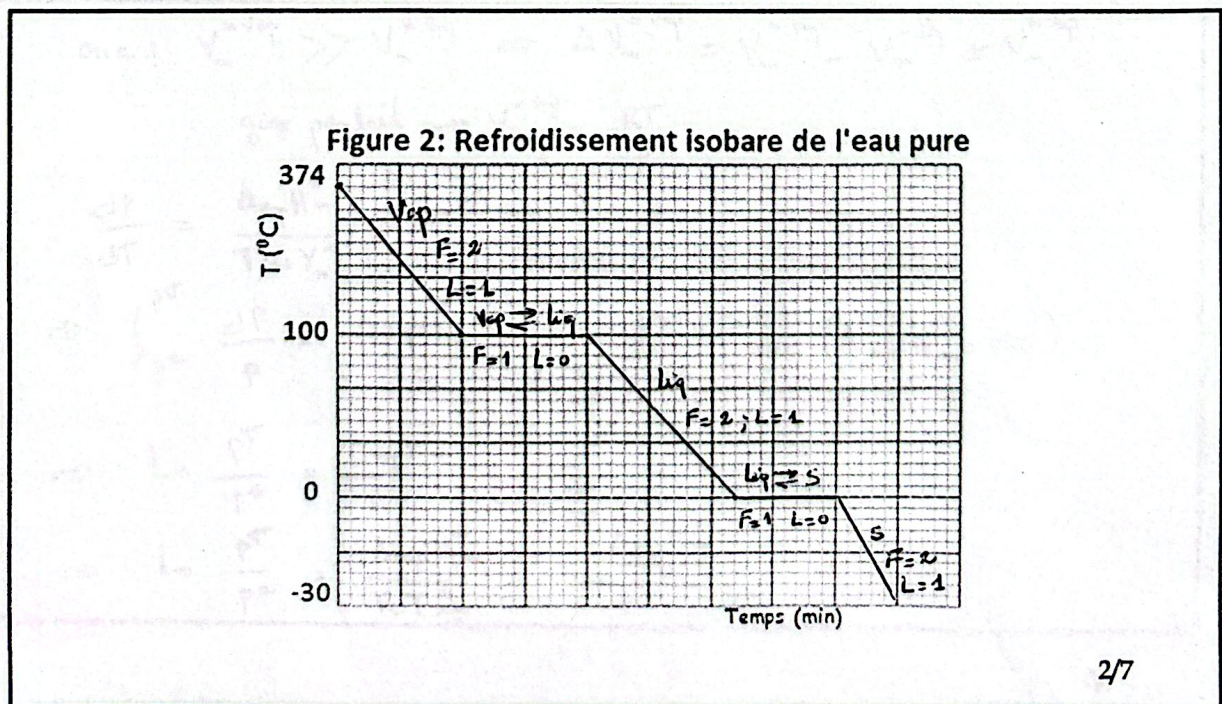


On doit noter que les échelles sont dilatées pour permettre une plus grande lisibilité.

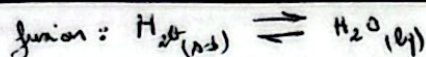
- 1) D'après ces données, tracer sur la figure 1 le diagramme de phases de l'eau pure $P=f(T)$. Positionner tous les points ci-dessus sur ce diagramme. Le tracé sera obligatoirement à l'échelle proposée.



- 2) Indiquer l'état physique de l'eau dans chaque région du diagramme (figure 1).
- 3) Indiquer sur la figure 1 la position du domaine du Fluide Super-Critique.
- 4) Tracer sur la figure 2 la courbe de refroidissement isobare (1 atm) de 374°C jusqu'à -30°C de l'eau pure en précisant dans chaque partie de la courbe la variance et le degré de liberté.



- 5) La fusion de l'eau s'accompagne-t-elle d'une dilatation ou d'une contraction du volume ? Justifier soigneusement.

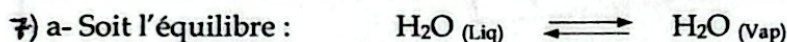


$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T \Delta V_{\text{fus}}} < 0 \quad (\text{pente négative}) \quad \text{or} \quad \Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ} > 0 \quad (\text{chauffage}) \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} V_m^{\circ} < 0$$

cà d $V_m^{\text{liq}} < V_m^{\text{sol}} \Rightarrow$ fusion avec contraction du volume

- 6) Mars et la Terre sont des planètes très différentes. La température à la surface de Mars connaît une certaine variabilité, pouvant aller de -140°C la nuit jusqu'à 20°C le jour. La pression à la surface de Mars est inférieure à 600 Pascal. Peut-on trouver l'eau liquide sur la planète de Mars ? Justifier votre réponse.

on ne peut pas trouver l'eau liquide à la surface de Mars car la pression est inférieure à 600 Pascal = 0,006 atm ; dans ces conditions l'eau est à l'état solide et/ou vapeur.



En supposant que l'enthalpie molaire de vaporisation est constante et égale à l'enthalpie standard de vaporisation montrer que la pression de vapeur saturante du liquide suit la loi:

$$\ln\left(\frac{P^{\sigma}}{P^{\circ}}\right) = A - \frac{B}{T} \quad (\text{Température en Kelvin})$$

$$\text{on a: } V_m^{* \text{vap}} \gg V_m^{* \text{liq}} \Rightarrow \Delta V_m^{* \text{vap}} = V_m^{* \text{vap}} - V_m^{* \text{liq}} \approx V_m^{* \text{vap}}$$

$$\text{gaz parfait} \Rightarrow V_m^{* \text{vap}} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{T \Delta V_m^{* \text{vap}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT^2} \cdot P$$

$$\Rightarrow \int_{P^{\circ}}^{P^{\sigma}} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \int_{T_{\text{vap}}^{\circ}}^T \frac{dT}{T^2} \quad \text{avec } (\Delta_{\text{vap}} H_m^* = \text{cte})$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P^{\sigma}}{P^{\circ}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \left[\frac{1}{T_{\text{vap}}^{\circ}} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P^{\sigma}}{P^{\circ}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT_{\text{vap}}^{\circ}} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{RT}$$

b- Déterminer $\Delta_{\text{vap}}H^\ominus(\text{H}_2\text{O})$.

$$B = \frac{\ln\left(\frac{p_{L2}}{p^\ominus}\right) - \ln\left(\frac{p_{L1}}{p^\ominus}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1}\right) - \ln\left(\frac{6 \cdot 10^{-3}}{1}\right)}{\frac{1}{273,001} - \frac{1}{373}} = 5225,74$$

$$A = \ln\left(\frac{p_{L1}^\ominus}{p^\ominus}\right) + \frac{B}{T_1} = \ln\left(\frac{6 \cdot 10^{-3}}{1}\right) + \frac{5225,74}{273,001} = 14,025$$

Par identification: $5225,74 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus}{R}$

donc $\Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 5225,74 \times 8,314$

$\Rightarrow \Delta_{\text{vap}}H_m^\ominus = 43,446 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Données: $R=8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

EXERCICE N° 2

On se propose de tracer le diagramme liquide-vapeur du système $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ sous une pression de 1 atm. Pour cela on dispose des données expérimentales groupées dans le tableau suivant :

Fraction massique en HNO_3	0	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,66	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	1
1 ^{er} accident ($^\circ\text{C}$)		101	102	103	105	109	115	120		120	114	105	99	93	88	
2 ^{ème} accident ($^\circ\text{C}$)		106	109	112	116	118	120	122		122	120	117	112	105	96	
Palier ($^\circ\text{C}$)	100								123							83

- 1) Tracer le diagramme de phases du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$.
- 2) Indiquer pour chaque domaine les phases en présence.
- 3) Indiquer sur la figure la courbe de rosée et la courbe d'ébullition.

5/7

$$F = C - r - k + p - q = 2 - 1 - 0 + 2 - 2 = 1$$

une relation : $X^2 = Y^2$

$$F = 1$$

Justifier.

5) Quelle est la valeur de la variance F de ce mélange à température constante?

- * Mélange azeotropique
- * il se comporte comme un corps pur (pour la T_{vap} fixe)
- * $X_{H_2O} = Y_{H_2O}$ mais 2. T_{ar} change, la composition de ce mélange varie

maximale ? Donner les propriétés de ce mélange.

4) Comment s'appelle le mélange dont la composition correspond à la température

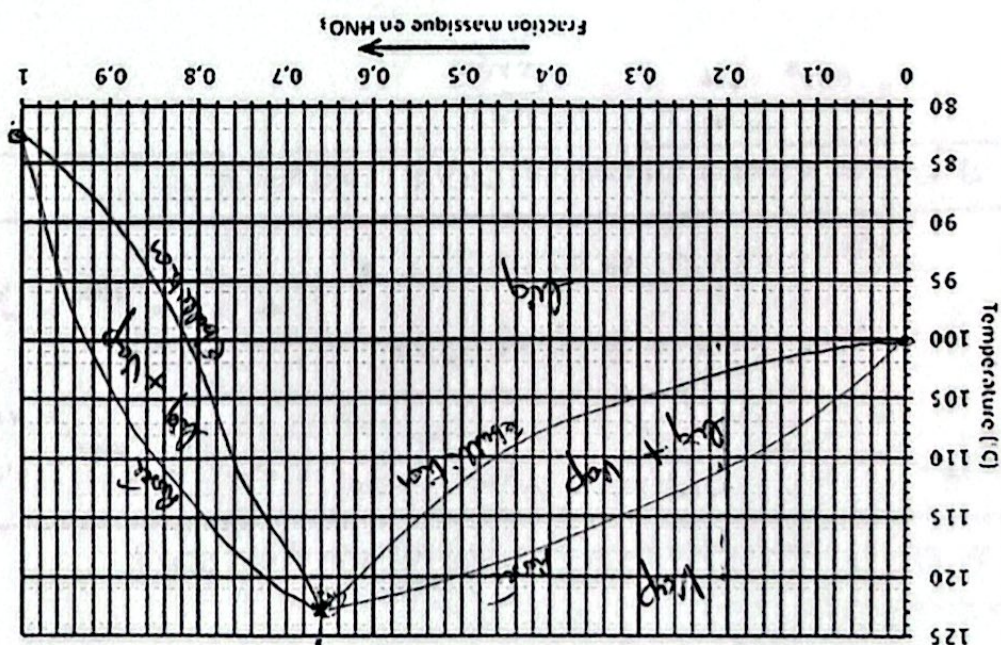


Figure 1: Diagramme de phases du système $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

On considère un nouveau mélange M obtenu lors de la préparation industrielle de l'acide nitrique. Il est constitué au total de 100 moles et sa fraction molaire en HNO_3 est $X_{\text{HNO}_3} = 0,11$.

6) Montrer que la masse totale de ce mélange M est égale à 2295 g.

$$\text{on a: } X_{\text{HNO}_3} = \frac{n_{\text{HNO}_3}}{n_T} = \frac{n_{\text{HNO}_3} \times M_{\text{HNO}_3}}{100} = 0,11 \Rightarrow n_{\text{HNO}_3} = 0,11 \times 100 = 11 \text{ moles}$$

$$m_{\text{HNO}_3} = n \times M = 11 \times 63 = 693 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n \times M = 89 \times 18 = 1602 \text{ g} \quad \Rightarrow m_T = m_{\text{HNO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 2295 \text{ g}$$

7) Calculer la fraction massique en HNO_3 de ce mélange M.

$$w_{\text{HNO}_3} = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m_T} = \frac{693}{2295} = 0,301$$

8) A quelle température ce mélange M commence à bouillir ?

Le mélange commence à bouillir à $T = 105^\circ\text{C}$

9) Ce mélange M est maintenu en équilibre à 109°C . Donner la fraction massique des phases en présence.

$$\text{liq: } X_{\text{HNO}_3} = 0,4 \Rightarrow X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,6$$

$$\text{vap: } Y_{\text{HNO}_3} = 0,15 \Rightarrow Y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,85$$

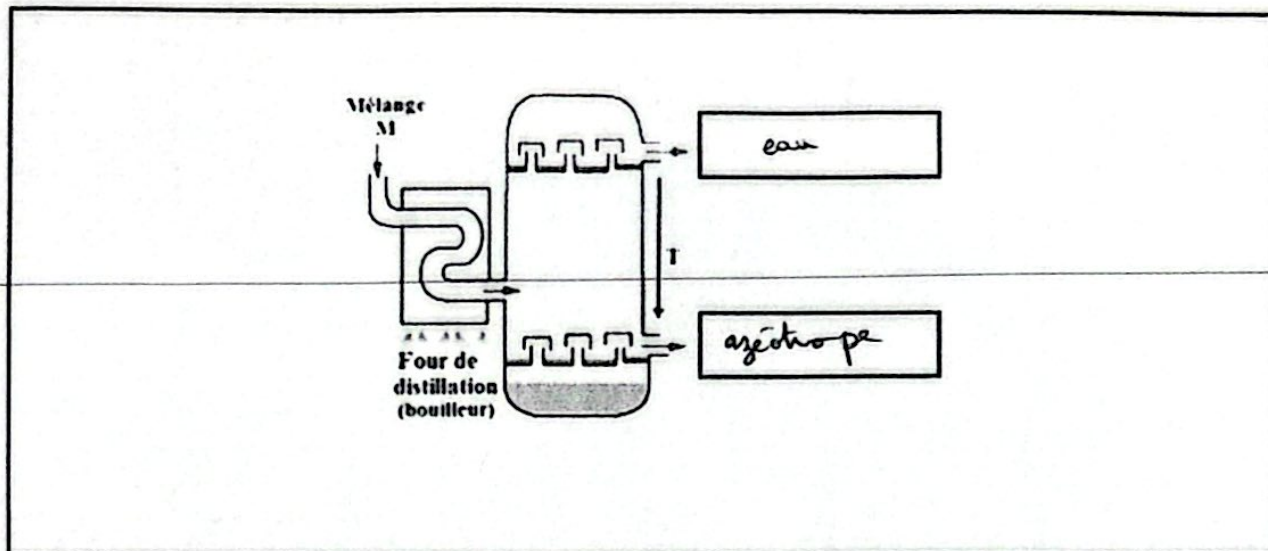
10) Calculez alors les masses de chacune des phases.

Règle des moments inverses :

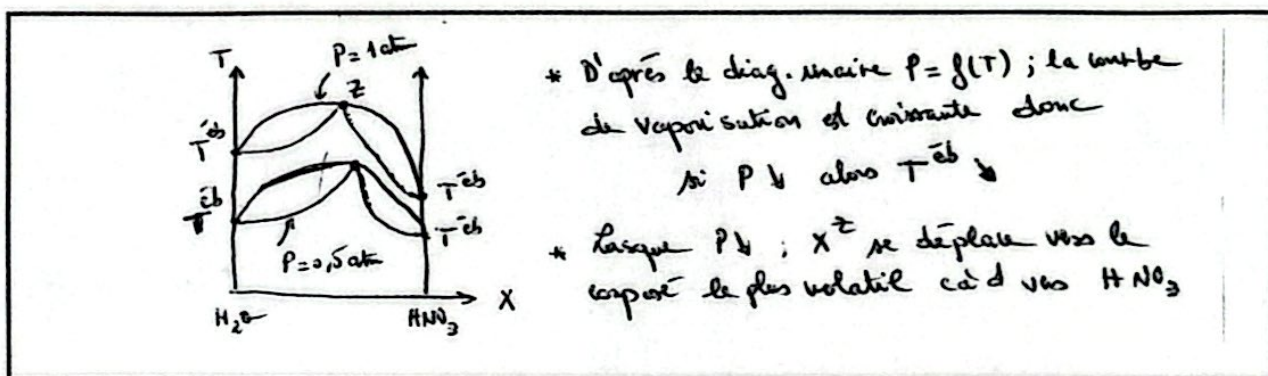
$$\begin{cases} \frac{m_L}{m_V} = \frac{Y_M}{X_M} = \frac{0,3 - 0,15}{0,4 - 0,3} = \frac{0,15}{0,1} = 1,5 \\ m_L + m_V = 2295 \text{ g} \end{cases}$$

$$\Rightarrow m_L = 1377 \text{ g} \quad m_V = 918 \text{ g}$$

11) On se propose d'effectuer une distillation fractionnée de ce mélange industriel :
Indiquer sur ce schéma ce qu'on recueillera en haut et en bas de la colonne à distiller?
Justifier votre réponse.



12) Sur la même figure 1, tracer l'allure du diagramme binaire liquide vapeur isobare sous la pression $P' = 0,5 \text{ atm}$. Justifier



Données : Masses molaires atomiques : H : 1 ; N : 14 ; O : 16 (g.mol^{-1})

Réponse : X^z se déplace ou non, on considère que la réponse est juste.