

Chapitre 3: les changements d'état

- *Changements d'états*
- *Tension de vapeur*
- *Cryoscopie - ebullioscopie*
- *Lois de Raoult*
 - *applications*
 - *déviations à l'idéalité*
 - *distillation fractionnée*



Chapitre 3: les changements d'état

- *Changements d'états*
- *Tension de vapeur*
- *Cryoscopie - ebullioscopie*
- *Lois de Raoult*
 - *applications*
 - *déviations à l'idéalité*
 - *distillation fractionnée*



Caractérisation de la matière

- **masse + volume**
- **3 états :**
 - **solide:**
 - forme, V dépend peu de p et T
 - **liquide**
 - forme = f(récipient), V dépend peu de p et T
 - **gazeux**
 - forme et volume du récipient, $V=f(P,T)$
 $\Rightarrow$ compressibles

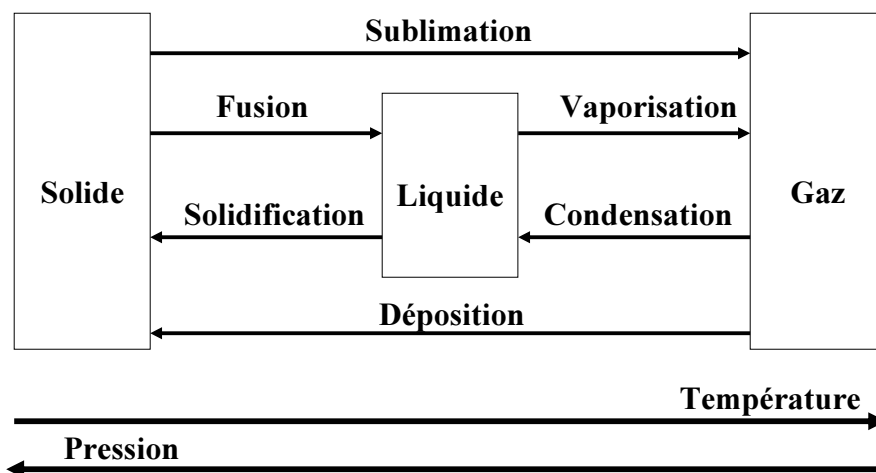


Les changements d'états

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

3

Changements d'états

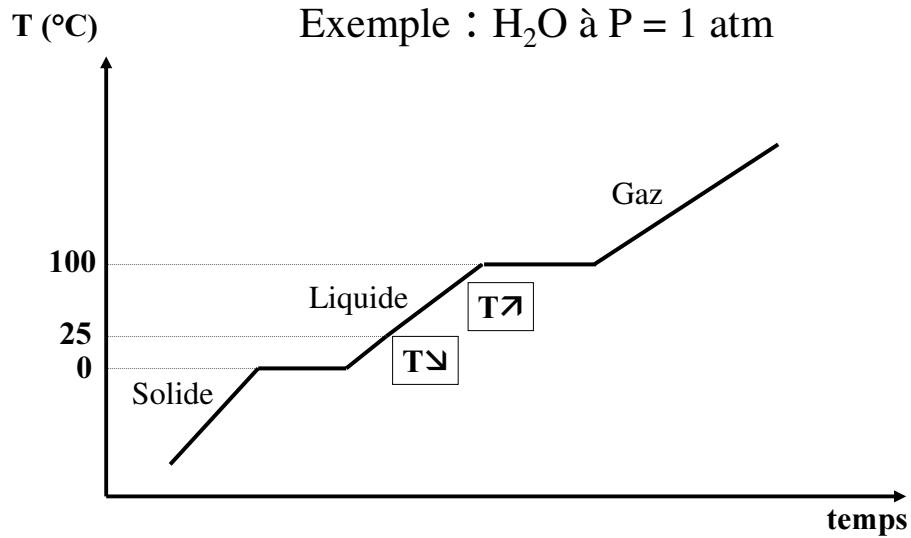


Les changements d'états

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

4

Changements de phases = $f(T)$ à $P=cste$



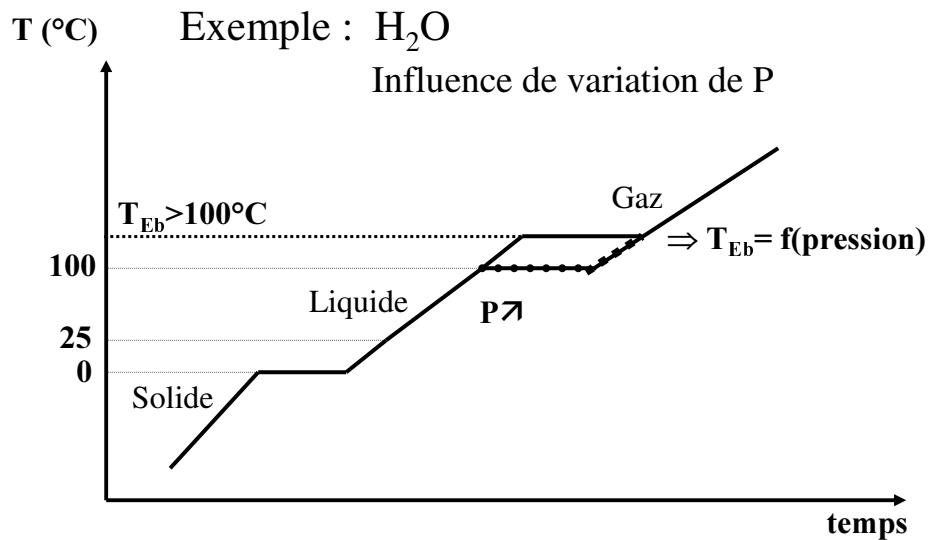
ULB

Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

5

Changements de phases si P change



ULB

Les changements d'états

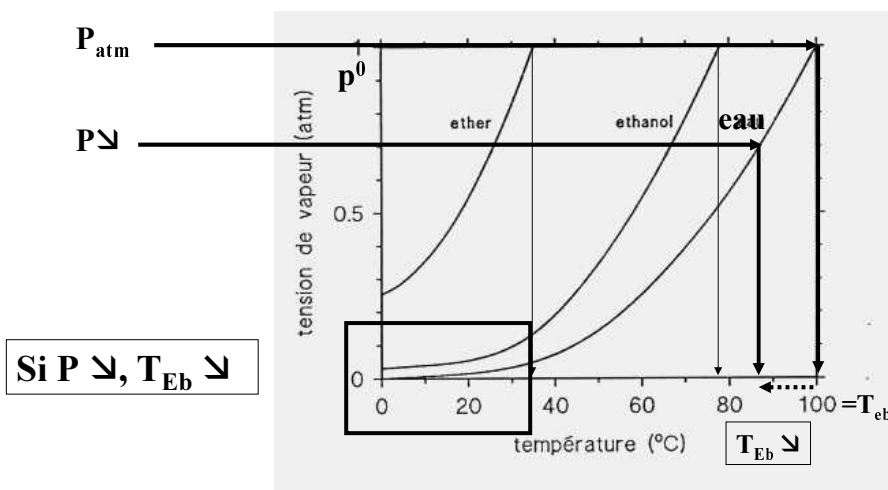
Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

6

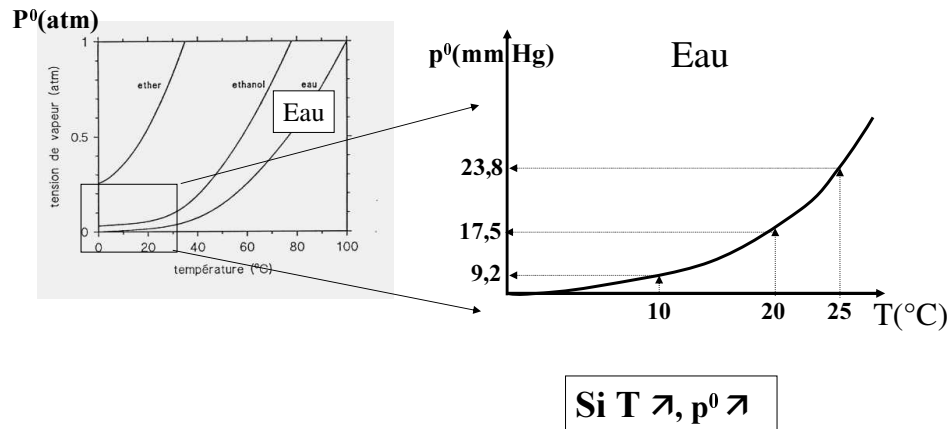
Chapitre 3: la tension de vapeur

- *Changements d'états*
- *Tension de vapeur*
- *Cryoscopie - ebullioscopie*
- *Lois de Raoult*
 - *applications*
 - *déviations à l'idéalité*
 - *distillation fractionnée*

Tensions de vapeur des corps purs - p_i^0 Température d'ébullition - T_{Eb}



Tensions de vapeur des corps purs - p_i^0



Conversions d'unités de pression

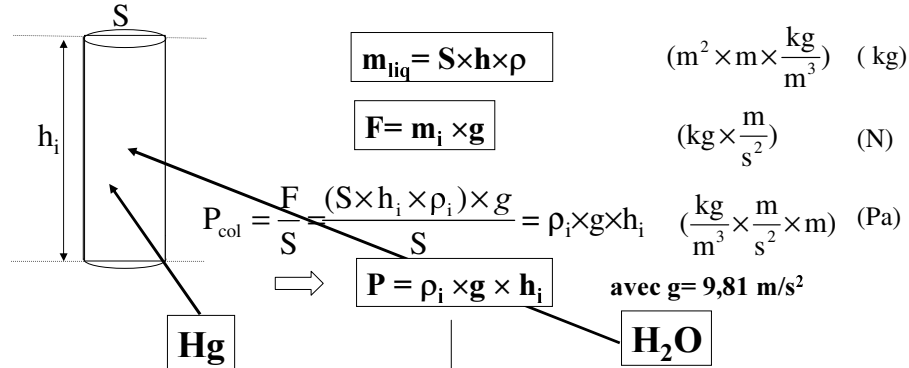
- **Rappel - unités**
 - $1 \text{ atm} = 0,101 \text{ MPa} = 101.325 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg}$
- **Exemples de conversion:**

$$500 \text{ mmHg} = \frac{500}{760} \text{ atm} = 0,658 \text{ atm}$$

$$500 \text{ mmHg} = \frac{500}{760} \times 101.325 \text{ Pa} = 66.661 \text{ Pa}$$

$$= 0,0667 \text{ MPa}$$

Pression d'une colonne de liquide *i*



$$\rho_{Hg} = 13,6 \text{ g/cm}^3 = 13.600 \text{ kg/m}^3$$

$$\bullet h_{Hg} = 760 \text{ mm Hg} = 0,76 \text{ m}$$

$$P_{col} = 13.600 \times 9,81 \times h_{Hg}$$

$$P_{col} = 13.600 \times 9,81 \times 0,76 = 101.396 \text{ Pa}$$

$$\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\bullet h_{H_2O} = 10 \text{ mm H}_2\text{O} = 0,010 \text{ m}$$

$$P_{col} = 1.000 \times 9,81 \times h_{eau}$$

$$P_{col} = 1.000 \times 9,81 \times 0,01 = 98,1 \text{ Pa}$$

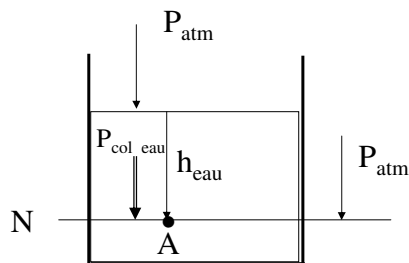


Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

11

Pression d'une colonne d'eau



$$\rho_{H_2O} = 1,00 \text{ g/cm}^3 = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Si } h_{eau} = 100 \text{ mm} = 0,1 \text{ m}$$

$$P_{col} = \rho_i \times g \times h_i = 1000 \times 9,81 \times 0,1 = 981 \text{ Pa} \quad \text{et } P_{atm} = 1 \text{ atm}$$

$$\text{En A : } P = P_{atm} + P_{col} = 101.325 + 981 = 102.306 \text{ Pa}$$

$$\bullet P_{ext} = P_{atm}$$

Au niveau N:

$$\bullet \text{ en A : } P = P_{atm} + P_{col}$$

$$P_{col} = \rho_{H_2O} \times g \times h_{H_2O}$$

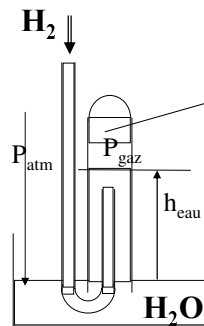


Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

12

Pression partielle d'un gaz (H_2) recolté dans une cuve à eau



Gaz: $H_2 + H_2O$

$$P_{\text{gaz}} = p_{H_2} + p_{H_2O} = P_{\text{atm}} - P_{\text{col eau}}$$

$$\text{avec } p_{H_2O} = p^{\circ}_{H_2O}$$

$$P_{\text{atm}} = p_{H_2} + p^{\circ}_{H_2O} + P_{\text{col eau}}$$

$$p_{H_2} = P_{\text{atm}} - p^{\circ}_{H_2O} - P_{\text{col eau}}$$

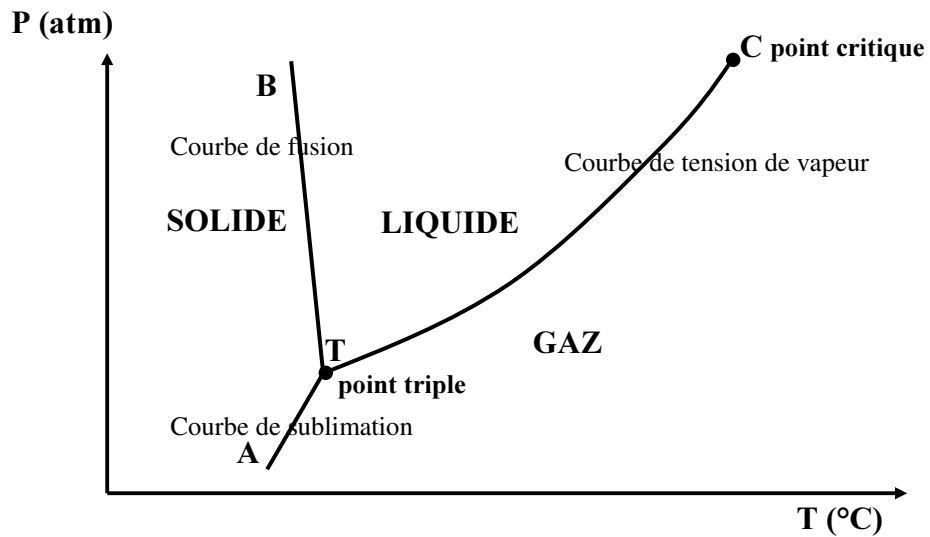
ULB

Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

13

Diagramme de phases d'un corps pur



ULB

Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

14

Diagramme de phases de corps purs exemples : H_2O et CO_2

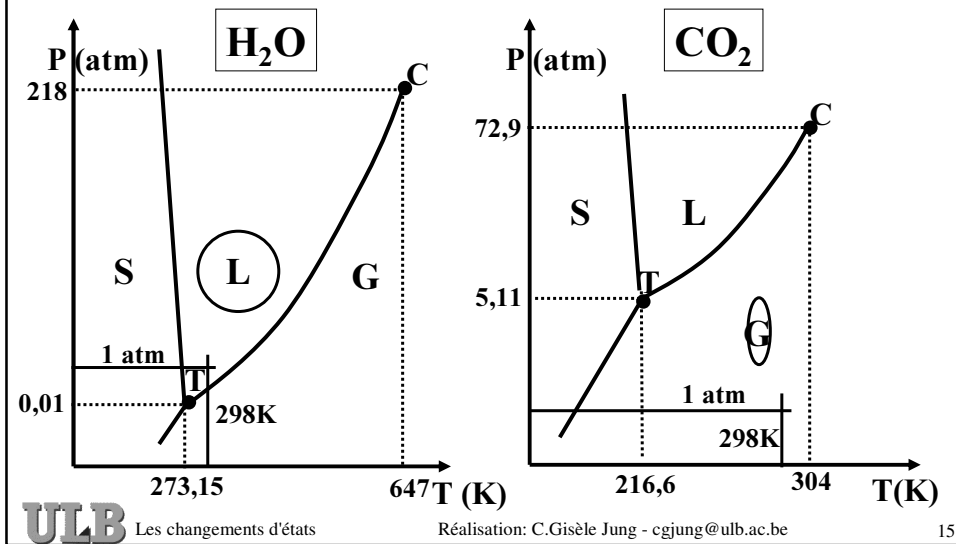
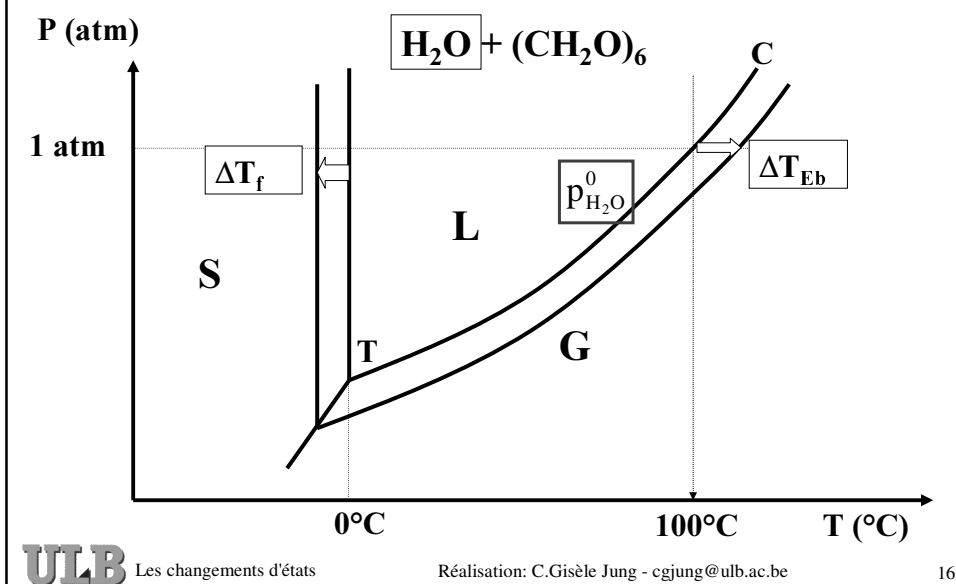


Diagramme de phases: ajout soluté



Chapitre 3: ébullioscopie-cryoscopie

- *Changements d'états*
- *Tension de vapeur*
- *Ebullioscopie - Cryoscopie*
- *Lois de Raoult*
 - *applications*
 - *déviations à l'idéalité*
 - *distillation fractionnée*



Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

17

Ebullioscopie – cryoscopie (1)

Ebullioscopie

$$\Delta T_{\text{Eb}} = k_{\text{Eb}} \cdot \underline{m}_i$$

Cryoscopie

$$\Delta T_{\text{f}} = k_{\text{Cr}} \cdot \underline{m}_i$$

k_{Eb} : caractéristique du solvant

k_{Cr} : caractéristique du solvant

$\underline{m}_i$: molalité du soluté i

Solvant	k_{Cr} (°C.kg/mol)	k_{Eb} (°C.kg/mol)
H ₂ O	1,86	0,512
éthanol	1,99	1,22
chloroforme	4,68	3,63



Les changements d'états

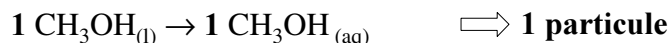
Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

18

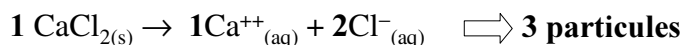
Cryoscopie – ébullioscopie (2)

Solution = solvant + soluté (corps dissous)

- **solutions moléculaires (soluté non dissocié)**



- **solutions ioniques (soluté dissocié)**



Nombre de van 't Hoff i :

i : nombre de particules en solution par molécule dissoute

$$\Delta T_f = i \cdot k_{Cr} \cdot m_i$$

$$\Delta T_{Eb} = i \cdot k_{Eb} \cdot m_i$$

avec k_{Cr} et k_{Eb} fonction de la nature du solvant



Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

19

Ebullioscopie: application

Masse molaire d'un corps en solution:

Données: • solution de 12g de sucre dans 100g d'eau
 bout à 100,34°C à 1,00 atm.

$$T_{Eb \text{ eau}} = 100,00^\circ\text{C}$$

- $k_{Eb} = 0,512^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$

- Le sucre ne se dissocie pas $\Rightarrow i=1$

$$\Delta T_{Eb} = 100,34 - 100,00 = 0,34^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_{Eb} = i \cdot k_{Eb} \cdot m_i \quad \Rightarrow \quad m_{\text{sucre}} = \frac{\Delta T_{Eb}}{k_{Eb}} = \frac{0,34}{0,51} = 0,67 \text{ mol/kg}_{\text{eau}}$$

Dans 1 kg d'eau, on a:

$$n_{\text{sucre}} = 0,67 \text{ mol}$$

$$m_{\text{sucre}} = 120 \text{ g}$$

$$M_{\text{sucre}} = \frac{m}{n} = \frac{120}{0,67} = 179 \text{ g/mol}$$



Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

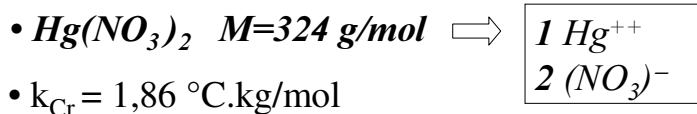
20

Cryoscopie: applications (1)

Dissociation d'un corps dissous en solution

Données: • 3,24g de nitrate de mercure II dans 1 kg d'eau
congèle à $-0,0558^{\circ}\text{C}$.

$$T_{\text{F eau}} = 0,000^{\circ}\text{C}$$



$$n [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = \frac{3,24}{324} = 0,01 \text{ mol} \Rightarrow \underline{m}_i = 0.01 \text{ mol/kg}$$

$$\Delta T_f = 0,000 - (-0,0558) = 0,0558^{\circ}\text{C}$$

$$\boxed{\Delta T_f = i \cdot k_{\text{Cr}} \cdot \underline{m}_i} \Rightarrow \underline{m}_i = \frac{\Delta T_f}{k_{\text{Cr}}} = \frac{0,0558}{1,86} = 0,03 \text{ mol/kg}$$

$$\neq \Rightarrow \boxed{i = 3}$$



Les changements d'états

Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

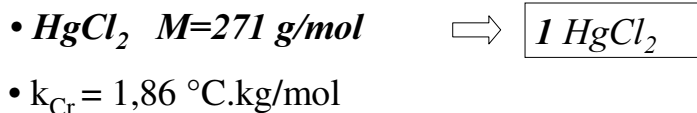
21

Cryoscopie: applications (2)

Dissociation d'un corps dissous en solution

Données: • 10,84g de chlorure de mercure II dans 1 kg d'eau
congèle à $-0,0744^{\circ}\text{C}$.

$$T_{\text{F eau}} = 0,000^{\circ}\text{C}$$



$$n (\text{HgCl}_2) = \frac{10,84}{271} = 0,04 \text{ mol} \Rightarrow \underline{m}_i = 0.04 \text{ mol/kg}$$

$$\Delta T_f = 0,000 - (-0,0744) = 0,0744^{\circ}\text{C}$$

$$\boxed{\Delta T_f = i \cdot k_{\text{Cr}} \cdot \underline{m}_i} \Rightarrow \underline{m}_i = \frac{\Delta T_f}{k_{\text{Cr}}} = \frac{0,0744}{1,86} = 0,04 \text{ mol/kg}$$

$$= \Rightarrow \boxed{i = 1}$$



Les changements d'états

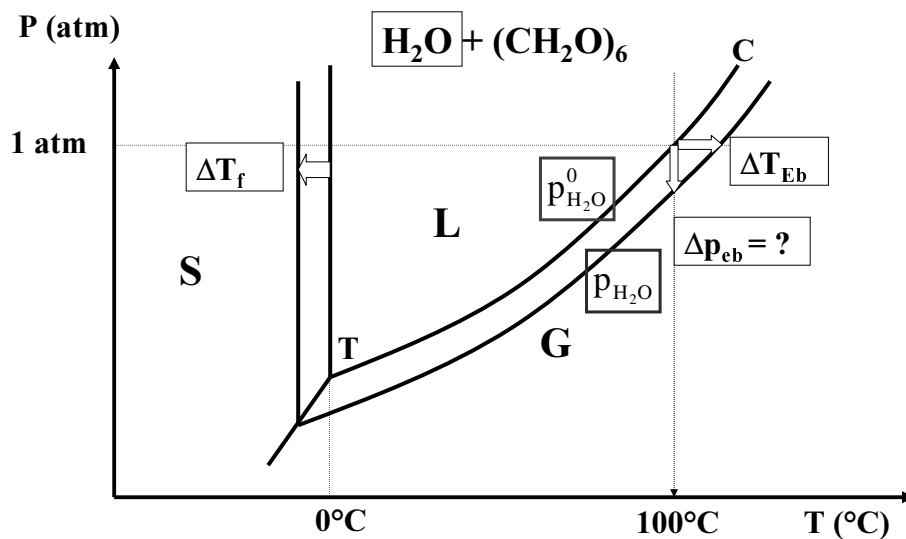
Réalisation: C.Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

22

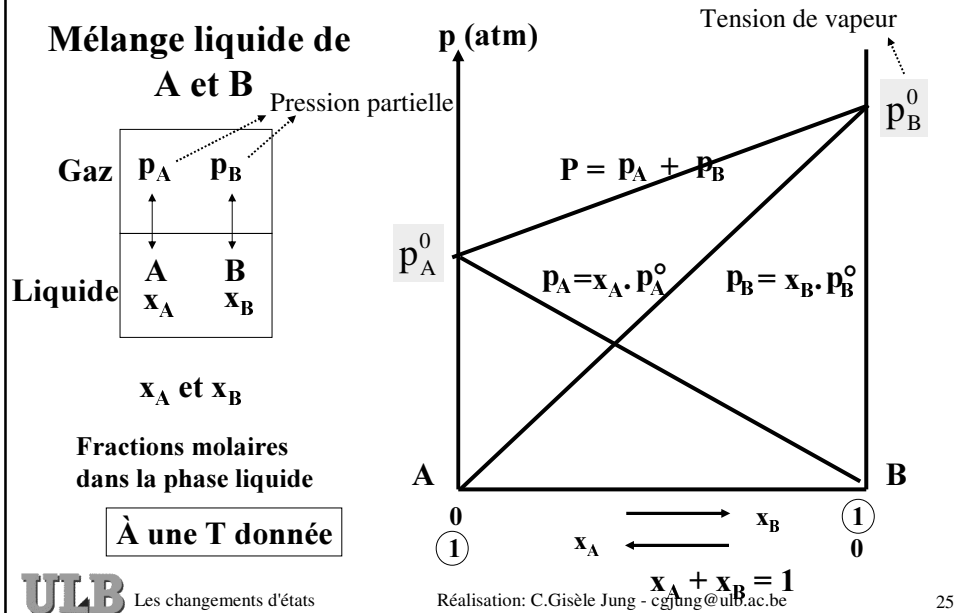
Chapitre 3: Lois de Raoult

- *Changements d'états*
- *Tension de vapeur*
- *Cryoscopie - ebullioscopie*
- *Lois de Raoult*
 - *applications*
 - *déviations à l'idéalité*
 - *distillation fractionnée*

Diagramme de phases : ajout soluté

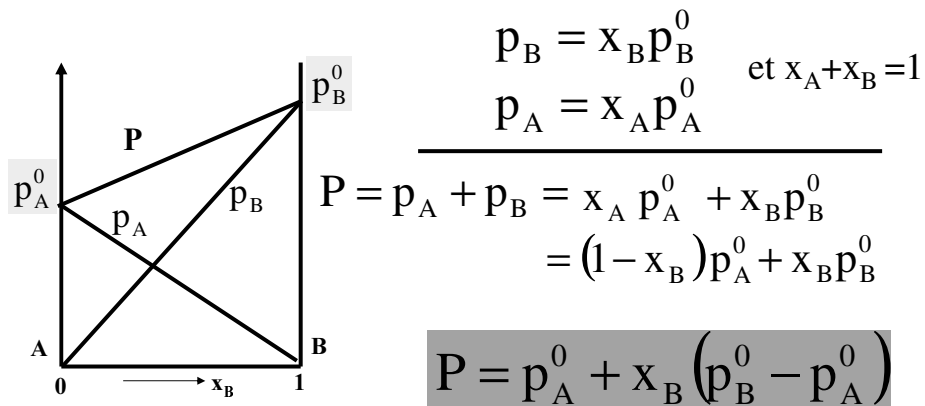


Equilibre liquide -gaz (lois de Raoult)



Lois de Raoult: expression de P

Si on ajoute B caractérisé par x_B et p_B^0
à A caractérisé par x_A et p_A^0 À T constant



Composition du gaz <> liquide

Fraction molaire de B en phase gazeuse x_B^G
en fct de fraction molaire de B en phase liquide x_B

Dalton $\Rightarrow x_B^G = \frac{p_B}{P}$

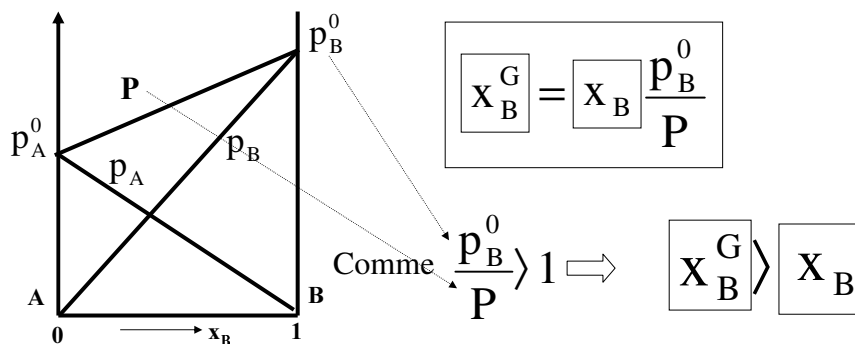
Raoult $\Rightarrow p_B = x_B p_B^0$

$$x_B^G = \frac{p_B}{P} = \frac{x_B p_B^0}{P}$$

$$x_B^G = x_B \frac{p_B^0}{P}$$

Comparaison composition des phases liquide et gazeuse

À T constant



Lors de l'ébullition d'une solution liquide,
 le gaz s'enrichit en composant le plus volatil B car $p_B^0 > p_A^0$

Application: composition d'un mélange A+B en phase liquide et gazeuse

Données: Solution d'un mélange A+B

Mélange (A + B) bout à 100°C $\Rightarrow P = p_A + p_B = 760 \text{ mmHg}$

$p_A^0 = 354 \text{ mmHg}$ et $p_B^0 = 1836 \text{ mmHg}$

- $P = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B$ avec $x_A + x_B = 1$

$$760 = 354 x_A + 1836 x_B = 354 x_A + 1836 (1 - x_A) \Rightarrow x_A = 0,726$$

- $p_A = p_A^0 x_A = 354 \times 0,726 = 257,0 \text{ mmHg}$

- $x_A^G = \frac{p_A}{P}$

$$x_A^G = \frac{257,0}{760} = 0,338$$

$$x_A^G < x_A$$

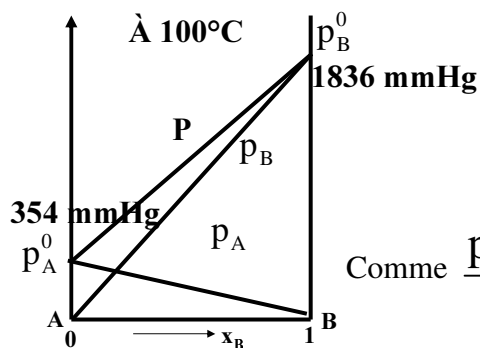
ULB

Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

29

Comparaison composition des phases liquide et gazeuse: application



$$x_A^G = x_A \frac{p_A^0}{P}$$

Comme $\frac{p_A^0}{P} < 1 \Rightarrow$

$$x_A^G < x_A$$

Lors de l'ébullition d'une solution liquide,
le gaz s'enrichit en composant le plus volatil B car $p_A^0 < p_B^0$

ULB

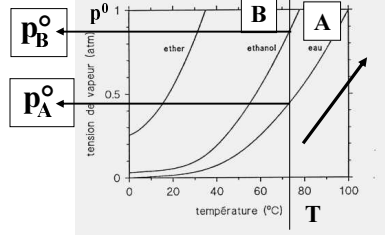
Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

30

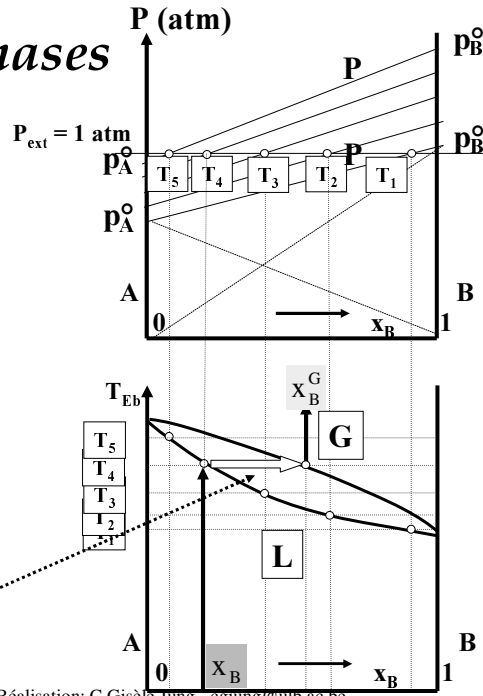
Diagramme de phases

Tensions
de vapeur



$$X_B^G = X_B \frac{p_B^0}{P}$$

comme $X_B^G > X_B$



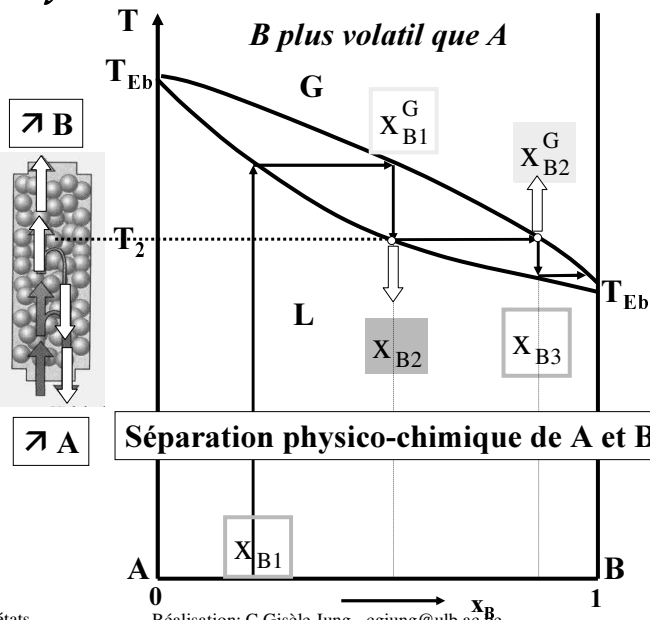
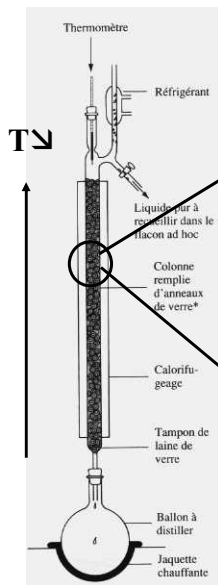
ULB

Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

31

Distillation fractionnée



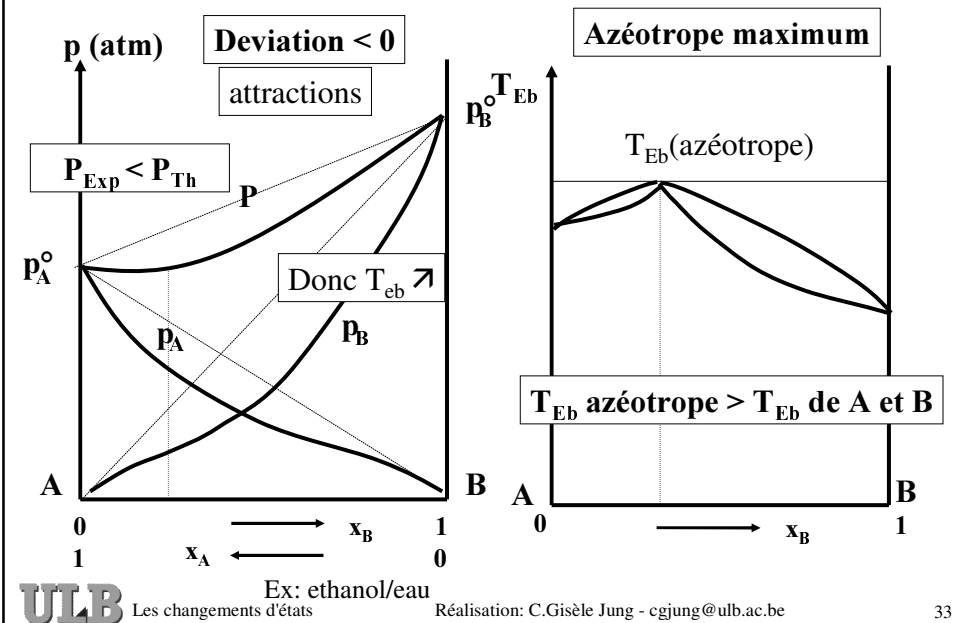
ULB

Les changements d'états

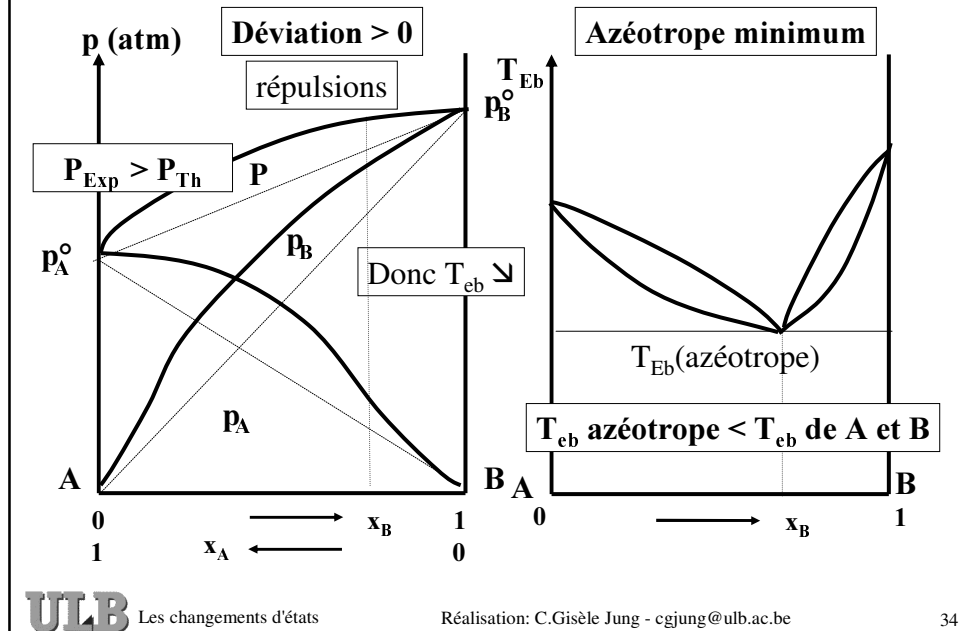
Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

32

Lois de Raoult: déviations à idéalité (1)



Lois de Raoult: déviations à idéalité (2)



Diagrammes solide-liquide

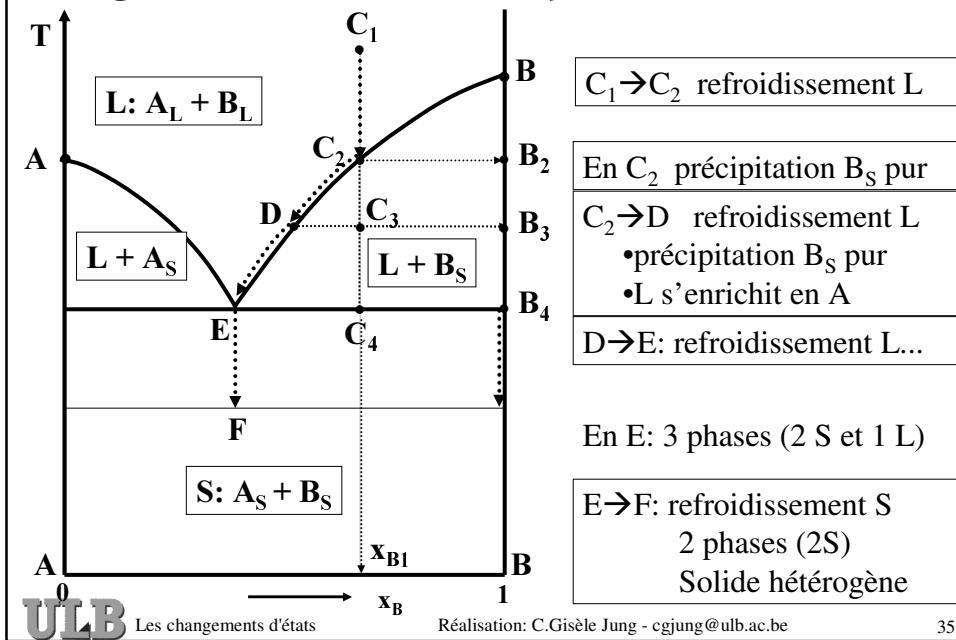
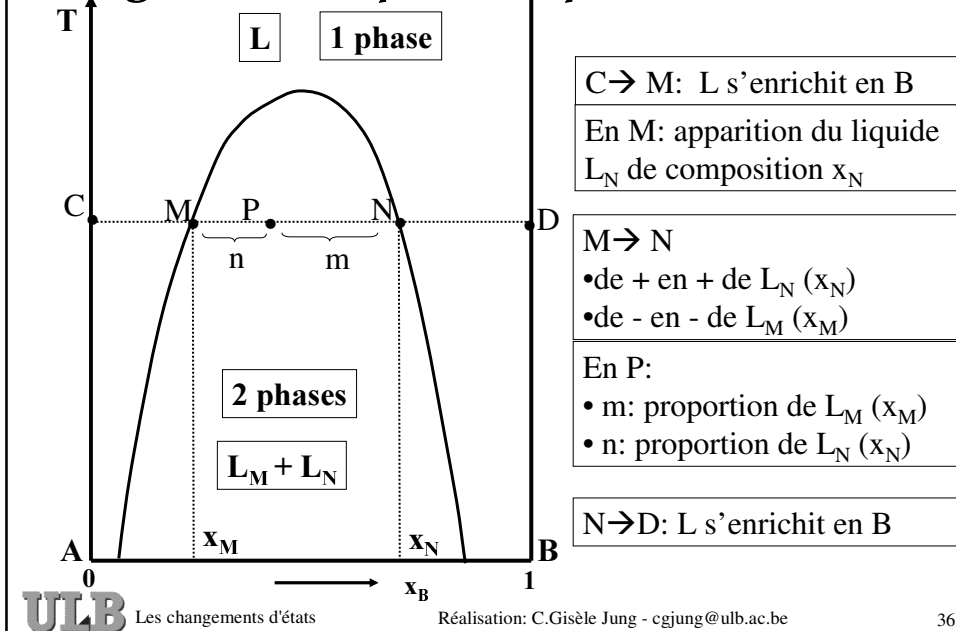
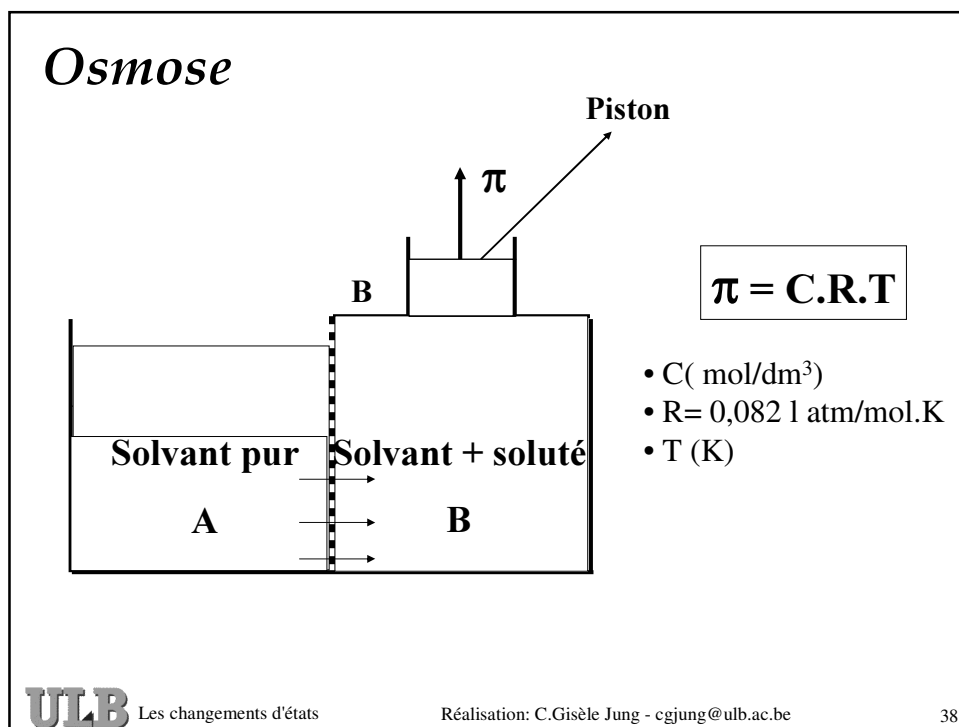
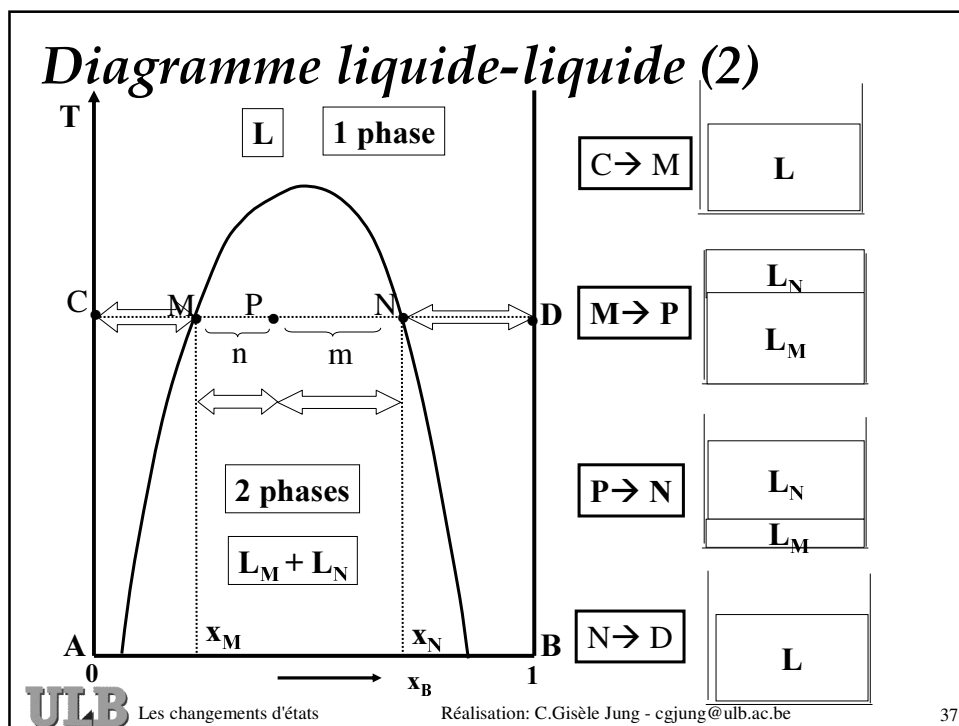


Diagramme liquide-liquide (1)





Osmose: application

Pression osmotique provoquée par une solution

Données:

- $C_i = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ (soluté i non-dissocié)
- $T = 25^\circ\text{C}$ (298K)

$$\pi = C.R.T = 0,1 \times 0,082 \times 298 = 2,4 \text{ atm}$$



Les changements d'états

Réalisation: C. Gisèle Jung - cgjung@ulb.ac.be

39

Chapitres choisis de Chimie Générale

Cours manuscrit: Hon.Prof. A.Fontana

Animation Powerpoint: Dr.Sc. C.G.Jung

afontana@ulb.ac.be cgjung@ulb.ac.be

Université Libre de Bruxelles (ULB)

Solvay Business School - Centre Emile Bernheim (CEB)

50, Av.F.D.Roosevelt CP 145/1 – B1050 Bruxelles

<http://www.ulb.ac.be/soco/ceb>

