

LC Titre : Principes Thermodynamique – Equilibre L/V – Loi de Raoult/Henry

Présentée par : Anne-Sophie Bonnet

Correcteur : Jean-François Olivieri

Date : 14/05/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Le domaine et le thème imposent de traiter les équilibres liquide-vapeur dans le cas d'un mélange. L'élément imposé est le plus contraignant car il restreint la leçon sur plusieurs aspects :

- traiter un mélange binaire L/V (ce qui exclut le traitement des corps purs),
- traiter les deux lois qui permettent d'expliquer la notion d'idéalité et d'écart à l'idéalité en terme de pression. Ceci impose de traiter des situations physiques où les deux lois sont employées.
- permettre de faire le lien entre le potentiel chimique et une grandeur intensive mesurable (pression/température). Ce lien doit être fait au sein de la leçon.

La construction de la leçon doit répondre aux problématiques pédagogiques suivantes :

- Comment introduire des concepts extrêmement théoriques dans un cadre pratique ?
- Pourquoi a-t-on besoin de deux états standard de référence ? Peut-on le comprendre en termes moléculaires (représentation plus naturelle pour un chimiste) ?
- Existe-t-il un moyen de lier la forme la forme du diagramme binaire à la nature des composés ?

Cette leçon pose certaines contraintes au niveau de son traitement. Il semble inévitable de présenter au minimum un calcul de potentiel chimique traité au complet et d'avoir une interprétation de la forme d'un diagramme binaire. Le point clef est qu'il faut que tous les raisonnements soient fait sur des exemples concrets où vous pouvez identifier des interactions moléculaires simples. Auquel cas, vous pourrez aisément rendre cette leçon concrète.

Les notions qui doivent être abordé dans cette leçon que ça soit en direct ou dans les prérequis sont les suivants :

- **Notions abordables** : condition d'équilibre, ER corps purs, ER infiniment dilué, potentiel chimique du GP & CP condensé, expression du potentiel chimique d'un mélange réel, approximation de l'idéalité, démonstration et expression de la loi de Raoult & Henry, lois colligatives, équilibre liquide-vapeur.
- **Exemple pratiques qui peuvent être employés** :
 - pétrochimie,
 - distillation de composés agroalimentaires : Distillation de l'alcool (rhum, etc),
 - expériences de chimie : Evaporateur rotatif, montage de distillation simple, montage de distillation fractionnée, montage d'hydrodistillation, montage de Dean-Stark.
- **Notions plus avancées** : modèle des solutions régulières, notion de stabilité et de métastabilité d'une phase, existence de multiples phases liquides (température de démixion).

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Voici le plan présenté par l'agrégative.

Niveau : L2

Pré-requis:

- Solides bases en thermochimie
- Expression du potentiel chimique d'un mélange de gaz parfaits/une phase condensée pure incompressible
- Etats standards de référence
- notion d'équilibre (égalité des potentiels chimiques)

I/ Mélanges idéaux/réels

1. Expression générale du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal
2. Etat standard de référence
3. Limitation au cas réel

II/ Etude de l'équilibre L/V

1. Pression de vapeur saturante: loi de Raoult

2. Loi de Henry

Bilan : ouverture sur les diagrammes binaires isothermes

Ce plan peut sembler au premier abord bien répondre à la problématique. Cependant, il présente quelques problèmes :

- on retrouve la répétition d'un prérequis au sein de la leçon (états de références).
- La partie théorique qui traite en large et en travers l'écart à l'idéalité tandis qu'elle n'est pas traitée dans sa considération pratique.
- L'absence de fil rouge qui n'est pas permise dans une leçon de l'agrégation.

Je propose un traitement assez détaillé basé sur ce qui a été fait par l'agrégative en apportant des éléments complémentaires. L'objectif est simple, faire transparaître les principaux éléments bibliographiques & les notions essentielles de la leçon.

Niveau : L2

Pré-requis:

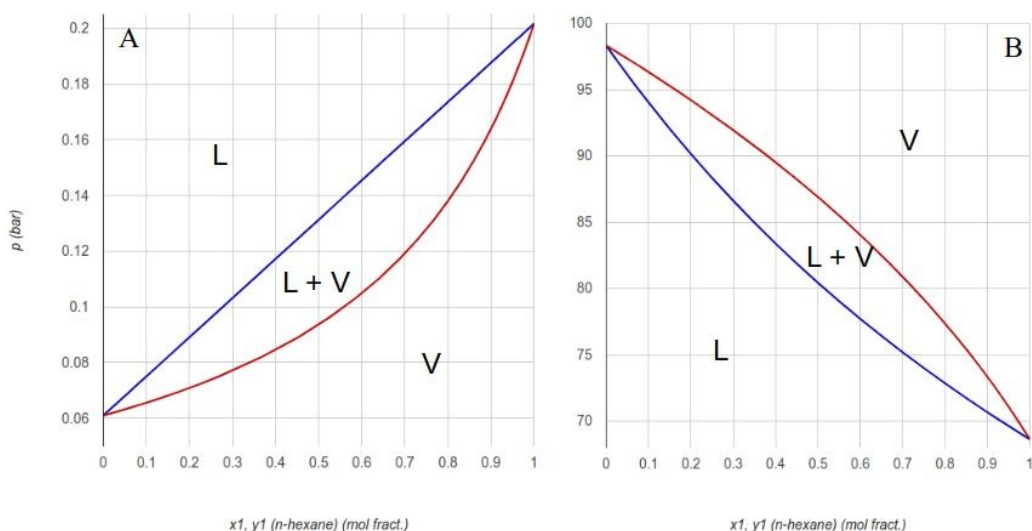
- expression du potentiel chimique du gaz parfait / d'une phase condensée pure incompressible
- **expression du potentiel chimique d'un mélange du gaz réel**
- notion d'équilibre (égalité des potentiels chimiques)
- **échelles de mélange : fraction molaire**, voire concentration et molalité.
- **interactions intermoléculaires.**

Introduction :

Commencer par une problématique, ici un choix industriel :

- TTU, Chp3, Activité documentaire : séparation des constituants du pétrole pour comprendre comment les constituants du pétrole sont séparés.
- schéma du dispositif industriel de distillation : TTU, Chp3, Applications des diagrammes : distillations fractionnées
- citer quelques enjeux industriels : Focus sur ... Pétrole (<https://www.lelementarium.fr/focus/focus-4/>)

Problématique :



Diagrammes binaires simulés des mélanges homogènes hexane-heptane à température constante [A, 298.15 K] et à pression constante [B, 1.013 bar]

— Courbe de rosée,
— Courbe d'ébullition,

- Le comportement isotherme et isobare d'un équilibre L/V d'un mélange miscible hexane/heptane commun en industrie pétrolière est donné ci-dessus. Comment peut-on interpréter ces diagrammes à l'aide du second principe ?
- Ces diagrammes ont-ils toujours une forme monofuseau simple ? Si non, dans quelles situations ?

I/ Expression du potentiel chimique d'un mélange diphasique liquide-vapeur

Définition d'un mélange.

1. Expression analytique du potentiel chimique

Expression du potentiel chimique dérivée des gaz réels est généralisée à tout mélange homogène. Pour un composé donné, son potentiel est donné par :

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i^{ref}(T, P, x))$$

Commentaires importants :

- Echelle des fractions molaires (attention, il faut faire un changement d'origine des potentiels si on prend d'autres échelles (concentrations, molalités).

- Besoin d'une origine du potentiel chimique (rappel : absence de principe de Nerst pour l'énergie interne impose la construction par rapport à une convention)

2. Référence du potentiel chimique : états standards [BM/wikipedia/le cerveau humain]

ERCP (ref = *) : Déf

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i^*(T, P, x_i))$$

Dans le cas d'une phase condensée idéale, $\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^*(T, P^\circ) \approx \mu_i^{\circ,*}(T)$

ERID (ref = ∞) : Déf

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\infty(T, P) + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i^\infty(T, P, x_i))$$

Dans le cas d'une phase condensée idéale, $\mu_i^\infty(T, P) \approx \mu_i^\infty(T, P^\circ) \approx \mu_i^{\circ,\infty}(T)$

Commentaires importants :

- ERCP est un état réel tandis que l'ERID est un état fictif.
- Il existe une relation simple entre les deux origines d'énergie. Le cas $x_i = 0$ sera particulièrement intéressant dans la suite de la leçon.

$$\mu_i^{\circ,\infty}(T) + RT \log \gamma_i^\infty(T, x_i) = \mu_i^{\circ,*}(T) + RT \log \gamma_i^*(T, x_i)$$

II/ Traitement des cas limites

Prenons un mélange heptane (noté i) /hexane (noté j). Quelle est la pression partielle en chacun des composés ?

1. Lois d'évolutions de la pression dans les cas limites [BM/wikipedia/le cerveau humain]

Hypothèses de travail :

Phase condensée – modèle de la phase incompressible & indilatable,

Phase gaz - modèle du gaz parfaits,

Équilibre entre deux phases → Égalité des potentiels chimique.

1. Proche du corps pur – Solution enrichie en heptane

Hypothèses complémentaires : ERCP comme état standard de référence.

Démonstration : $\mu_i^g(T, P) = \mu_i^l(T) \implies P_i = x_i^l \gamma_i^* e^{\frac{\mu_i^{gl} - \mu_i^{og}}{RT}} P^\circ$

Commentaire :

- On reconnaît l'expression de la pression de vapeur saturante du de l'héptane pure d'où $P_i = x_i^l \gamma_i^* P_i^*$
- On peut justifier le fait que $x_i^l \rightarrow 1 \implies \gamma_i^* \rightarrow 1$ en rappelant que dans ce cas là, ça revient à étudier le cas extrême suivant (lien avec la leçon précédente sur le potentiel chimique des CP):

$$heptane(l) = heptane(g)$$

2. Proche du soluté – Solution appauvrie en heptane

Hypothèses complémentaires : ERID comme état standard de référence.

Démonstration : $\mu_i^g(T, P) = \mu_i^l(T) \implies P_i = x_i^l \gamma_i^\infty e^{\frac{\mu_i^{gl\infty} - \mu_i^{og}}{RT}} P^\circ$

Commentaire :

- On reconnaît l'expression du produit de la constante de réaction de la solubilité d'un gaz d'heptane dans une solution organique par la pression standard d'où $P_i = x_i^l \gamma_i^\infty h_i^\infty$
- On peut justifier le fait que $x_i^l \rightarrow 0 \implies \gamma_i^\infty \rightarrow 1$ en rappelant que dans ce cas là, ça revient à étudier le cas extrême suivant (lien avec la leçon de chimie des solutions sur la solubilité de LI) :

$$heptane(org) = heptane(g) \text{ en solution diluée}$$

2. Etude d'un cas limite : l'ébulliométrie ou la tonométrie

Démonstration & quelques valeurs courantes de constantes ébulliométriques [Atkins, Chp5, Section 5.5 Colligative Properties, pg 151]. Là encore, il faudra les interpréter en terme d'interactions intermoléculaires.

Un exemple pratique peut être montré :

- Présentant une élévation pratique de température dans l'eau par un sel : http://www1.lsbu.ac.uk/water/colligative_properties.html
- Mesure du coefficient d'activité, Atkins, Example 5.5, Measuring activity, pg 160.
- Traitant un problème concret de détermination d'une masse molaire par ébullimétrie.

III / Représentation des diagrammes binaires : limitation aux systèmes miscibles

On réutilise les cas limites pour interpréter la forme des diagrammes

1. Systèmes binaires proche de l'idéalité

Modèle 0 : Si on a deux composés A et B, les interactions intermoléculaires A-A et B-B sont de même nature que les interactions A-B. Cela signifie que les interactions sont de **même nature** et de **force équivalentes**. Dans notre cas,

heptane-heptane = London, hexane-hexane = London \rightarrow heptane-hexane = London

Conséquence : Si les interactions sont équivalentes alors du point de vu de la thermodynamique, être une molécule de soluté ou être une molécule de solvant est équivalent. Donc dans ce cas :

$$\forall (T, x_i), \mu_i^{l,*}(T, x_i) = \mu_i^{l,\infty}(T, x_i) \implies \begin{cases} \gamma_i^\infty = \gamma_i^* = 1 \\ \mu_i^{\circ,*} = \mu_i^{\circ,\infty} \end{cases}$$

Elle aboutit à la conclusion que si il y a idéalité alors la loi de Henry et Raoult sont équivalentes.

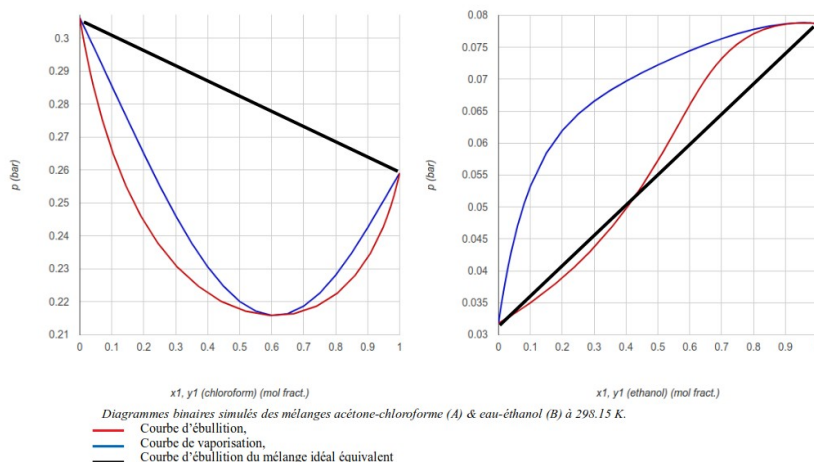
$$\forall T, k_i^\infty = P_i^*$$

On va pouvoir donner la forme du diagramme dans ce cas ci :

- Rappels (du CP) :
 - Courbe de rosée est la courbe où on voit l'apparition de la première goutte de liquide. Dans le cas d'un équilibre binaire, elle donne la composition de la phase vapeur du composé heptane : $x_i^g(T/P)$
 - Courbe d'ébullition est la courbe où on voit l'apparition de la première bulle de gaz. Dans le cas d'un équilibre binaire, elle donne la composition de la phase liquide du composé heptane : $x_i^l(T/P)$
- On va donc pouvoir relier la pression saturante à la surface du mélange avec la composition d'une part de la phase gaz et d'autre part de la phase liquide.
- Ebullition : $P_{tot} \xrightarrow{\text{Dalton/GP}} P_i + P_j \xrightarrow{\text{Raoult}} P_j^* + x_i^l(P_i^* - P_j^*)$
- Rosée : $P_{tot} \xrightarrow{\text{Dalton/Raoult}} x_i^g = \frac{P_i^*}{P} x_i^l \xrightarrow{\text{Ebullition}} P = \frac{P_i^* P_j^*}{P_j^* + x_i^g(P_i^* - P_j^*)}$

2. Systèmes binaires à comportements non idéaux

Cas des hydrocarbures est simple à traiter. L'acquisition des diagrammes eau – éthanol vs chloroforme-acétone ont les comportements suivants :



Deux choses peuvent être conclues :

- les courbes sont distinctes du cas idéal, les mélanges ont donc des comportements non-idéaux. Dans le cas des molécules polaires, la nature variée des interactions conduit à des diagrammes binaires avec des comportements éloignés de l'idéalité.
- Deux cas extrêmes sont observés :
 - Cas B : $P > P_{id} \rightarrow$ Interactions eau-éthanol sont plus faibles que les interactions eau-eau et éthanol-éthanol
 - Cas A : $P < P_{id} \rightarrow$ Interactions chloroforme-acétone sont plus fortes que les interactions chloroforme-chloroforme et acétone-acétone

Du point de vu de la thermodynamique, ceci se traduit en terme de loi de Henry et de Raoult par :

- Cas B : $k^\infty(H_2O \text{ dans } EtOH) < P^*(H_2O(l))$ & $k^\infty(EtOH \text{ dans } H_2O) < P^*(EtOH(l))$
- Cas A : $k^\infty(CHCl_3 \text{ dans } C_3H_6O) > P^*(CHCl_3(l))$ & $k^\infty(C_3H_6O \text{ dans } CHCl_3) > P^*(CHCl_3(l))$

Cela est intuitif (avec les mains) si l'on pense que :

- Cas B : la chaîne carbonée de l'éthanol diminue la cohésion du réseau de liaison hydrogène d'un mélange d'eau,
- Cas A : on met en commun un donneur et un accepteur de liaisons hydrogènes.

Ccl : On conclut la problématique initiale avec un schéma bilan des trois situations possibles [cf document joint, les graphes d'enthalpie libres ne sont pas à mettre dans la leçon. Ils sont là pour vous rappeler la discussion sur la stabilité des phases et le lien avec les diagrammes L/V].

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Je reprends ici plusieurs points qui ont été abordé dans la séance de question, non repris dans le modèle de leçon ci-dessus et qui peuvent poser problème.

Grandeurs de mélange, idéalité & d'excès

Une grandeur d'excès (XS) est définie comme l'écart entre l'idéalité (id) et le terme de mélange (m) soit :

$$X_m = X^{id} + X^{XS}$$

Toutes les paramètres thermodynamiques peuvent être décrit de cette manière.

Il faut avoir conscience que c'est une façon différente de dire la même chose que lorsque l'on s'intéresse aux coefficients d'activité, on mesure l'écart au potentiel chimique.

En effet, si vous prenez un potentiel chimique de la forme analytique suivante :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

Alors la l'enthalpie libre molaire du mélange pour un système binaire s'écrit sous la forme :

$$g(T, x_1) = \underbrace{g^\circ(T) + RT[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln 1 - x_1]}_{id} + \underbrace{RT[x_1 \ln \gamma_1 + (1 - x_1) \ln \gamma_2]}_{XS}$$

On reconnaît donc les termes idéaux et les termes d'excès. L'origine de l'idéalité est expliquée ci-dessous

Mélange idéal = mélange de GP

En ne conservant que le terme le terme idéal, on voit que :

$$g(T, x_1) = g^\circ(T) + RT[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln 1 - x_1]$$

On a donc une entropie de mélange de la forme :

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{x_1} = s^\circ - R[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln 1 - x_1]$$

L'enthalpie de mélange vaut donc $h = g + T \cdot s = h^\circ$

Bilan : On voit ici que le terme entropique est l'unique terme qui joue un rôle dans un mélange de gaz parfait. Toutefois, il y a une différence avec le gaz parfait. Les interactions existent dans un modèle idéal et sont incluses dans le terme standard qui contient toute les interactions prises séparément dans l'ensemble 1 et 2 ce qui revient à considérer les interactions 1-2 puisqu'elles sont identiques.

Expériences pour tracer les diagrammes L/V

Une erreur courante est de répondre que l'on réalise des courbes de refroidissement thermique. Cette méthode est généralement employée pour les diagrammes S/L [TTU, Chp3, 2.1. Méthode d'étude]. En L/V, on impose généralement la température pour mesurer la pression totale et remonter à la pression en vapeur des composés du mélange en connaissant la composition de la phase liquide (ce qui nécessite d'avoir une composition parfaitement maîtrisée).

Méthode de la seringue, une méthode barométrique

Les mesures de pressions sont généralement plus fiables pour de multiples raisons :

- les mesures isothermes par manométrie sont plus simples à mettre en place dans les gaz,
- les mesures de pressions sont significativement plus précises en matière d'appareillage et en matière de relation physique [penser à la forme analytique de l'équation de Clapeyron, une erreur δP en pression engendre une erreur de $\propto T \delta P$ en température],
- les lois de composition de Raoult et Henry sont des lois sur les pressions.

L'idée générale est que si l'on connaît x_i initial, que l'on mesure P et que l'on estime x_i^l ou x_i^g par des méthodes basées sur la densité, l'absorbance, ou autres, on remonte à la courbe d'ébullition puis à la courbe de rosée.

Quelques appareils classiques utilisés pour les mesures sont donnés ci-dessous :

- Mesures isobariques à pression atmosphériques : Appareil de Cottrell (1910)

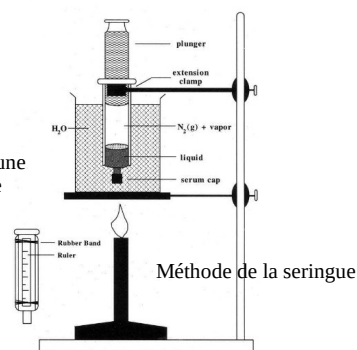
<https://www.qsstudy.com/chemistry/measurement-elevation-boiling-point-cottrells-method>

- Mesures isothermiques à température : Méthode de la seringue

Equilibrium Vapor Pressures, L. H. Berka & co, *JCE* 1994 71 (5), 441, DOI: 10.1021/ed071p441

Quelques références intéressantes sur le sujet sont données ci-dessous pour en savoir plus :

- *Raoult's Law: Binary Liquid-Vapor Phase Diagrams*, R. W. Kugel, *JCE*, Vol. 75 No. 9 September 1998 : présente une procédure de mesure par spectroscopie, c'est un excellent JCE sur le sujet.



- *Henry's Law: A Retrospective*, R. Rosenberg & Co, *JCE*, Vol. 81 No. 11 November 2004 : présente des mesures de pression pour déterminer des coefficients de Henry,

Expériences classiques de chimie et diagramme associé

Je mets une fois pour toute ici les expériences associées et le diagramme binaire qui leur correspondent. Il ne faut pas avoir d'hésitation sur ce genre de chose :

- Diagramme monofuseau : distillation simple (évaporateur rotatif, etc), distillation fractionnée
- Diagramme à eutectique : entraînement à la vapeur, hydrodistillation

Bibliographie :

Il existe de très nombreuses ressources exploitables. Une liste assez fournie est donnée ci-dessous sur la question.

Parmi les livres, on peut citer :

- *[BM] Cours de chimie, Tome 2*, J. Bottin & al, Chp2 : Grandeurs molaires partielles & Chp4 Equilibres entre phases des systèmes binaires
- *[TTU] Chimie Tout-En-Un*, PC/PC, Fosset & al, Chp3 : Diagramme binaires L/V
- *[Atkins] Chimie physique*, Atkins & al, Chp5 : Mélanges simples & Chp6 : Diagrammes de phase
- *Thermodynamique*, B. Diu & al, Chp8 Mélanges de corps purs – Solutions et Alliages
- Autres livres de classe préparatoire

Parmi les articles :

- *Techniques de l'ingénieur : Propriétés thermodynamiques - Détermination pour les mélanges*, Coquelet & al, BE8031V1, 2007 → Si on veut en savoir plus sur la modélisation des courbes L/V, présente la méthode employée dans VLE Binary Method

Parmi les outils informatiques qui doivent être employés :

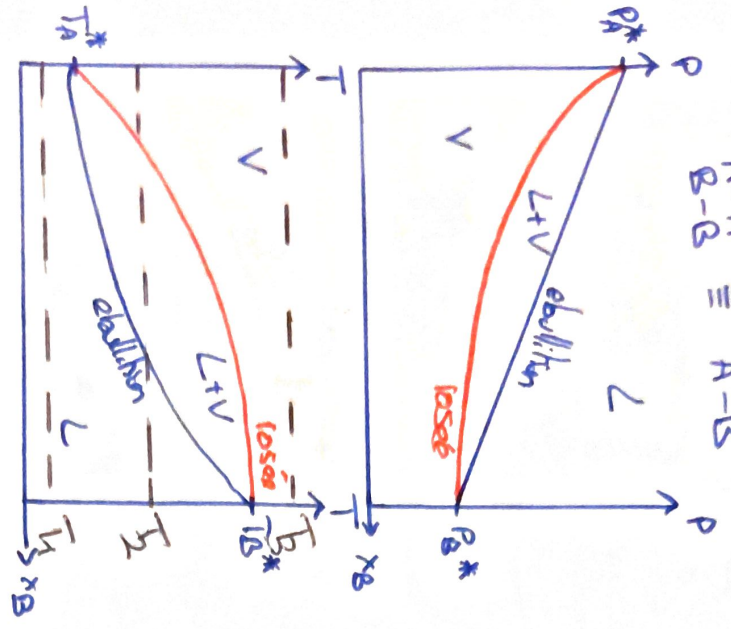
- **VLE Binary Diagrams** : logiciel permettant d'estimer de faire des calculs d'équilibre liquide-vapeur en employant une méthode de calcul théorique appelée UNIFAC (elle se base sur la structure des molécules pour estimer les grandeurs thermodynamiques).
- **Water Structure & Science de Martin Chaplin** : Un site très complet sur la chimie de l'eau. C'est un travail sérieux (même si il y a quelques fautes) qui peut largement être exploité à l'agrégation. Ici, c'est la section propriétés colligatives qui est très utile : http://www1.lsbu.ac.uk/water/colligative_properties.html
- **Base de données de constante de Henry** : Toujours utile pour comparer avec les pressions de vapeurs saturantes que vous avez directement sur VLE ou dans la majorité des livres de physicochimie.

<https://www.ft.unicamp.br/~mariaacm/ST405/Lei%20de%20Henry.pdf>

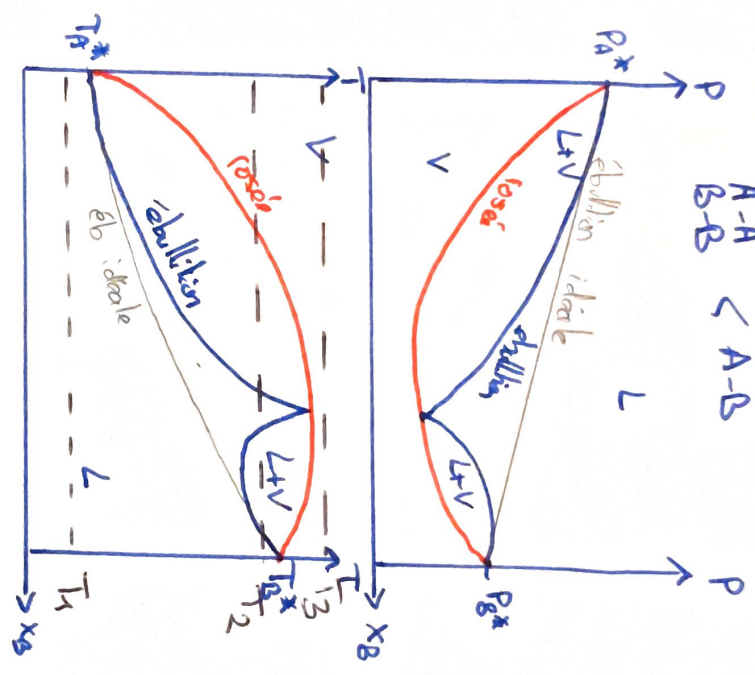
Schéma de synthèse sur les équilibres L/V Cohésion B(1) supérieure à celle de A(1)

Cas C : Idéalié

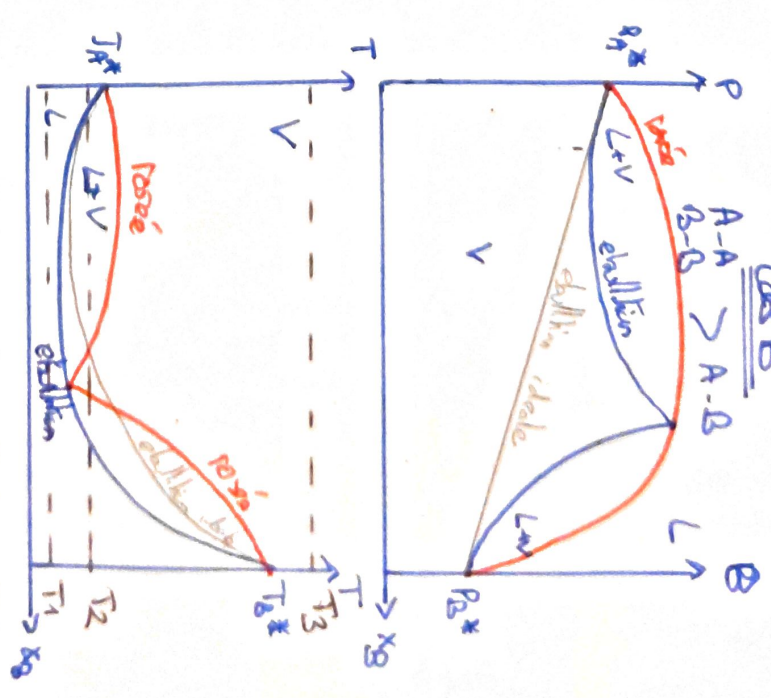
$$\frac{A-A}{B-B} \equiv A-B$$



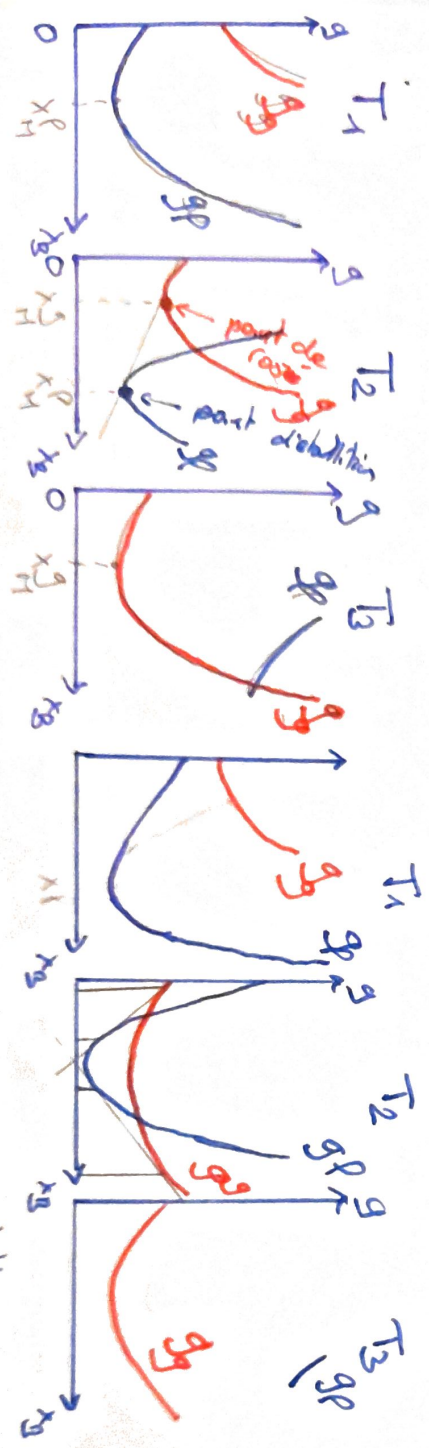
Cas A
 $\frac{A-A}{B-B} < A-B$



Cas B
 $\frac{A-A}{B-B} > A-B$



~ Deux puits harmoniques
 équivalents



Phase liquide très stable / idéalie
 => puit profond

Phase liquide moins stable que
 idéalie
 => puit moins profond