

**TRAVAUX PRATIQUES de
CHIMIE-PHYSIQUE ET APPLICATIONS
INDUSTRIELLES**

**Ecole Polytechnique
BA2**

Rédigé par S. Van Vaerenbergh

Table des matières

PAGE 2 : DEROULEMENT DES TRAVAUX PRATIQUES

PAGE 5 : MANIP. n°1, Volumes spécifiques molaires d'une solution binaire ET EXERCICE E1.

PAGE 10 : MANIPULATION n° 2, Tension de vapeur saturante d'un liquide pur, Chaleur de vaporisation.

PAGE 16 : MANIPULATION n° 3 , Détermination de la solubilité mutuelle de deux liquides partiellement miscibles.

PAGE 20 : MANIP n° 4 , Courbes de rosée et d'ébullition d'un mélange binaire.

PAGE 27 : MANIPULATION n° 5 , Eutectique .

PAGE 31 : EXERCICE E5 , Etude de quelques diagrammes de phases.

PAGE 33 : EXERCICE E6 , Calcul d'affinité. Etude de l'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse.

PAGE 37 : MANIPULATION n° 7 , Mesure de certaines propriétés thermodynamiques de la réaction de décomposition du carbonate de calcium

PAGE 40 : MANIPULATION n° 8 , Mesure de la constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse

DEROULEMENT DES TRAVAUX PRATIQUES

Les manipulations ont été conçues de façon à être aisément achevées en un temps qui laisse à chaque étudiant la possibilité de rédiger un rapport individuel et de le faire corriger à la séance même.

Ces rapports seront transcrits dans un cahier A4, et visés par un assistant ou professeur à la fin de chaque manipulation. Ces rapports font partie de l'évaluation en fin d'année.

Règles de sécurité:

- Port du tablier
- Utilisation des gants et lunettes où cela est demandé
- Ne pas ingérer ou inhaler des produits chimiques, travailler sous hotte autant que possible
- Ne pas rejeter de gaz ou vapeurs toxiques, inflammables ou explosifs dans le laboratoire (des hottes sont installées à chaque paillasse)
- Ne pas rejeter à l'évier des produits dans le cas où des récipients sont réservés à cet effet
- **Ne pas laisser seule une manipulation en cours**
- **En cas d'incident, appeler un assistant**

autres:

- Ne pas verser de produits dans les bouteilles à réactifs, ne pas y introduire de pipette : toujours utiliser un récipient intermédiaire
- Remettre le matériel (électrodes, verrerie, seringues...) à l'endroit qui leur est destiné, même entre chaque mesure.
- En fin de manipulation, rincer le matériel utilisé à l'eau distillée (robinets blancs)

MANIPULATION n°1

Volumes spécifiques molaires d'une solution binaire.

I Objet de la manipulation

On déterminera les volumes spécifiques molaires de solutions binaires par la méthode graphique de Bakhuis-Rooseboom. Les volumes molaires seront déduits des mesures de densité.

II Rappels.

Toute grandeur spécifique molaire y_i est définie comme étant le rapport de l'accroissement de la grandeur extensive correspondante Y au nombre de moles n_i du constituant i ajoutées au mélange, lorsque l'on fait tendre cette variation de moles vers zéro, la température T , la pression p et le nombre de moles des autres constituants étant maintenus constantes.

Exemple : énergie libre de Gibbs G et potentiel chimique μ_i d'un constituant sont reliés par

$$\mu_i(T, p, N_1, \dots, N_{c-1}) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_c}$$

Pour des variables extensives Y , les grandeurs spécifiques y_i correspondantes sont des variables intensives (et donc homogène de degré 0 par rapport au nombre de moles).

Lorsque l'on connaît la grandeur molaire en fonction de la composition, on peut utiliser la méthode graphique de Bakhuis-Rooseboom pour déterminer les grandeurs partielles correspondantes pour une solution binaire. Celle-ci consiste à porter la grandeur molaire $y = Y/n$, où n est le nombre de moles total, en fonction du titre molaire N_1 ou N_2 d'un des constituants, à T et p considérées.

Les grandeurs spécifiques, à composition donnée, sont déduites de la tangente à la courbe $y(N_1)$ à l'abscisse N_1 .

En effet, on a successivement:

- par définition les grandeurs partielles molaires sont

$$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

- les y_i étant des fonctions homogènes de degré zéro, le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes implique ici que

$$\sum_i n_i \left(\frac{\partial y_i}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_k} = 0 = - \sum_i \frac{N_i}{n} \left(\frac{\partial y_i}{\partial N_j} \right)_{T,p,N_k}$$

- Pour une solution binaire en particulier, on a

$$\left(\frac{\partial y}{\partial N_2} \right)_{T,p} = -y_1 + y_2$$

d'où

$$y - N_2 \left(\frac{\partial y}{\partial N_2} \right)_{T,p} = y_1$$

Le membre de droite est l'équation de la droite tangente à la courbe $y(N_2)$ au point $(N_2, y(N_2))$. Cette droite donne y_1 pour $N_2=0$ et y_2 pour $N_2=1$.

On appliquera dans cette manipulation cette construction graphique pour la détermination des volumes partiels molaires v_1 et v_2 .

La mesure du volume molaire moyen v de la solution en fonction du titre molaire N_2 du constituant n°2 (soluté) sera faite par densimétrie, ainsi qu'expliqué plus bas.

III Principe et montage expérimentaux.

III.a. Principe

La composition de la solution est déduite des volumes des composants purs introduits à une température connue et à pression atmosphérique. Ce faisant, on connaît aussi la masse molaire de la solution. Le volume molaire peut alors être déduit d'une mesure de masse volumique à la température T à laquelle on souhaite déterminer les volumes spécifiques molaires par la construction de Bakhuis-Rozeboom.

Formule à utiliser : masse = masse molaire x nombre de moles
= volume x masse volumique

Ainsi, on prépare une solution en introduisant dans le récipient servant à la mesure d'un volume V_a de constituant 1 (solvant) pur et d'un volume V_b du constituant 2 (soluté) pur. Ces volumes sont à la température T_{amb} qui est

mesurée par un thermomètre placé à côté des burettes graduées qui contiennent les fluides purs. On en déduit

1° le nombre de moles introduites dans le récipient de mesure :

$$\Delta n_1 = V_a \rho_1(T_{amb}) / M_1$$

$$\Delta n_2 = V_b \rho_2(T_{amb}) / M_2$$

où les masses volumiques (ρ) des constituants sont lues dans une table fournie au laboratoire,

2° le nombre total de moles de chaque constituant dans le récipient de mesure (obtenues cumulativement),

3° la masse molaire de la solution à cette mesure :

$$M = \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2}{n_1 + n_2}$$

Ensuite, on mesure au moyen d'un densimètre à tube vibrant (cf. *infra*) la masse volumique ρ (en gr/cm³ par exemple) de la solution à la température T_0 demandée. On en déduit le volume molaire de la solution :

$$v(N_1, T, p) = \frac{M(N_1)}{\rho(N_1, T, p)}$$

Le densimètre à tube vibrant utilisé donne à la fois la masse volumique ρ et la température T au sein de la cellule de mesure. Lorsque la solution est introduite dans le densimètre, elle est à une température supérieure à T_0 . La solution se refroidit lentement et finit par passer à cette température.

III.b. Montage

Matériel: densimètre à tube vibrant, deux burettes graduées (munies d'une vanne), un bain d'eau muni d'un thermostat, un récipient à double paroi de verre (servant d'enceinte étanche) et un thermomètre donnant la température ambiante.

Les liquides purs sont introduits dans les burettes graduées. Dans le bocal de mesure, dont le but est de minimiser l'évaporation, sont introduites les extrémités des burettes ainsi que le tube de prélèvement du densimètre. Le bocal est à double paroi. Entre les deux parois circule l'eau thermostatée. Le thermostat régule à une température fixée par le bouton de réglage du thermostat. On choisit pour celle-ci une température supérieure à la température demandée T_0 .

La densité du liquide et la température au niveau du tube vibrant contenant le liquide étudié sont indiqués au densimètre. Si l'on pompe à nouveau du liquide, on aura préalablement refoulé dans l'enceinte le liquide qui était contenu dans le densimètre.

III.c. Utilisation du densimètre

Le densimètre à tube vibrant fonctionne selon le principe de la modification de la fréquence propre de vibration d'un tube lorsque sa masse est modifiée. Cette masse est celle de la paroi plus celle du fluide qui y est introduit. Le volume du tube étant connu, l'appareil calcule la masse volumique du liquide. Il faut que le tube soit complètement rempli sans bulles.

La valeur de la densité s'affiche automatiquement, ainsi que la température au niveau du tube vibrant.

Pour mettre en marche le densimètre, il suffit d'appuyer pendant environ deux secondes sur «on/off» Lorsqu'une mesure est stationnaire, l'affichage du densimètre s'éteint automatiquement. Pour le rallumer, il suffit d'appuyer sur "on/off".

Pour remplir le tube vibrant, appuyer sur le piston de la pompe (aspirante - refoulante) dont une extrémité plonge dans la solution et vérifier qu'il n'y a pas de bulles dans le tube vibrant. Profiter de ce système pour bien homogénéiser la solution en pompant-refoulant trois ou quatre fois.

Attention, le tube vibrant et les connexions du densimètre sont fragiles.

IV Manipulation

Ne doivent être manipulées que les vannes des burettes, le piston et le bouton "on/off" du densimètre.

- 1/ Assurer vous que les vannes des burettes sont initialement fermées.
- 2/ Réguler la température du bain à une température T_{bain} indiquée au laboratoire.
- 3/ Remplir au maximum jusqu'au trait supérieur les burettes graduées des composants des solutions à étudier (indiqués au laboratoire).
- 4/ Verser le solvant dans le Bécher suivant la quantité indiquée au laboratoire et noter la température du laboratoire à ce moment.
- 5/ Augmenter progressivement la quantité de soluté, dans des proportions proches de celles données au laboratoire en notant chaque fois la température ambiante. Pour toute mesure de densité il faut faire attention à ce que la solution soit bien mélangée (appuyer sur le piston du densimètre 4 ou 5 fois de suite). Noter la densité de la solution lue au densimètre lorsque la température passe à la température T à laquelle on souhaite déterminer les volumes spécifiques molaires.

V Interprétation des résultats.

Porter en tableau les volumes introduits, la température ambiante à ce moment, ainsi que les densités et températures mesurées au densimètre.

Pour chaque composition du mélange,

1/ déduisez le titre molaire au moyen des tableaux donnant les densités du soluté et du solvant en fonction de la température,

2/ déduisez-en la masse molaire de la solution,

3/ déduisez-en le volume molaire de la solution.

Porter en graphique v en fonction du titre molaire du soluté à la température T_0 . Déterminer par la méthode de Bakhuis-Rooseboom les deux volumes spécifiques molaires à la température T_0 en fonction du titre et porter les en graphique.

EXERCICE E1

Questions relative à la manipulation 1.

1/ Quel est le lien existant entre les deux volumes spécifiques ? Entre leurs dérivées par rapport à la composition?

2/ On ajoute 10 cm^3 de soluté à 30 cm^3 d'une solution de titre molaire 0.2 à la température T_0 . Quelle est la variation du volume molaire de la solution que vous avez étudié?

Propriétés des potentiels chimiques.

1/ Estimer de combien varient les potentiels chimiques d'une solution 0.1 étudiée à la manip 1 à la température T_0 lors d'une variation de pression de 2 atmosphère

2/ Que serait cette variation pour le potentiel chimique d'un composant d'un gaz parfait.

3/ Comment varie le potentiel chimique d'un composant d'une solution idéale avec la composition. Corollaire : une solution parfaite liquide peut-elle former plusieurs phases ?

4/ Comment varie avec la température le potentiel chimique d'un composant d'une solution idéale ?

MANIPULATION n° 2 :
Tension de vapeur saturante d'un liquide pur
Chaleur de vaporisation

I. But de la manipulation

Détermination expérimentale de la chaleur de vaporisation d'un liquide pur en utilisant la loi de Clausius-Clapeyron.

II. Introduction

La règle des phases montre qu'un système à l'équilibre et formé d'une phase liquide et d'une phase vapeur d'un même corps pur (γ) est monovariant ($w=2 + 1 - 2-0 = 1$).

La tension de vapeur d'équilibre est donc fixée dès que l'on se donne la température et réciproquement, en imposant une température, le système à l'équilibre aura une pression déterminée.

A partir des conditions thermodynamiques d'équilibre entre phases : variables intensives égales

$$\mu^{vapeur} = \mu^{liquide} \quad T^{vapeur} = T^{liquide} \quad p^{vapeur} = p^{liquide}$$

on établit dans le cours une équation différentielle qui lie, à l'équilibre, la variation de température à la variation de pression (équation de Clapeyron).

Lorsque le volume spécifique molaire est beaucoup plus petit en phase liquide qu'en phase vapeur et que cette dernière peut être assimilée à un gaz parfait cette équation se simplifie en:

$$d \ln p = \frac{L_v}{RT^2} dT$$

où L_v est la chaleur latente (molaire) de vaporisation réversible à la température T .

Dans le cas où l'on peut considérer L_v comme indépendante de T dans l'intervalle de température (T, T_0), l'équation différentielle est intégrable immédiatement. On obtient

$$\ln(p(T)/p(T_0)) = -\frac{L_v}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (3)$$

Le propos de la manipulation consiste à :

- a) mesurer les T et p d'équilibre dans un certain domaine,
- b) évaluer la chaleur latente de vaporisation du liquide étudié par la relation (3).
- c) évaluer dans quelle gamme de température la chaleur de vaporisation peut être considérée constante.

L'intérêt de cette procédure est qu'elle permet de déterminer la chaleur latente sans qu'il soit nécessaire de procéder à des mesures calorimétriques.

III. Dispositifs expérimentaux

Deux types de montages expérimentaux différents permettent chacun de déterminer la température d'équilibre liquide-vapeur en fonction de la pression d'équilibre:

- isotenscope
- séparateur de phases

La température est lue par un thermomètre à mercure précis plongeant dans la phase liquide et la pression du système est mesurée par un manomètre différentiel en U. La pression des gaz p dans la colonne réfrigérante (voir figures II.1 et II.2) s'exerce sur le ménisque dont la hauteur est h_1 . L'autre ménisque, dont la hauteur est h_2 , est soumis à la pression atmosphérique p_{atm} . Donc

$$p = p_{atm} - \rho_{Hg} g (h_1 - h_2) \quad (4)$$

où toutes les pressions sont à exprimer en une même unité de pression et $\rho_{Hg} = 13.6 \text{ gr/cm}^3$ aux températures du laboratoire, $g = 981 \text{ cm/s}$. La pression atmosphérique sera lue au baromètre du laboratoire (mur de droite en entrant), avec les corrections liées à la température, la hauteur du ménisque et à la latitude (les autres étant négligeables par rapport à la mesure de la pression du système).

NB : on donne souvent la pression en mm de mercure (Hg), bien que dimensionnellement cela soit incorrect. Cette latitude est autorisée ici.

Une trompe à eau et un sas muni de deux vannes R_1 et R_2 permettent de modifier cette pression p . Selon certaines conditions dépendant du montage utilisé, la pression p est égale ou très proche de la tension de vapeur saturante p_s du liquide. On pourra donc ainsi analyser la dépendance de p_s en fonction de T .

III.a. Emploi de l'isotenscope

L'appareil est représenté fig. II.1. Lorsque la température de l'eau dans le Bécher augmente, le liquide placé dans l'ampoule se vaporise. En attendant suffisamment longtemps, l'ampoule sera purgée (par l'entraînement par la vapeur) des autres gaz qu'éventuellement elle contenait au départ.

On travaillera toujours de façon à ce que la pression dans l'ampoule A soit supérieure ou égale à la pression dans la colonne (pression de B) afin que dans l'ampoule il n'y ait après purge jamais de retour d'air. Du coude de l'ampoule aussi les gaz sont entraînés par la vapeur vers le réfrigérant où seule la vapeur se condense et reflue vers B.

Le système liquide/vapeur en A peut ainsi être considéré comme un système fermé. Il est à l'équilibre quand la vaporisation cesse. Cela a lieu quand les hauteurs de liquide dans les coudes B et C sont les mêmes. A ce moment $p_s = p$, d'où le nom d'isotenscope.

La mise en route consiste à

- A/ faire circuler l'eau dans le réfrigérant K
mettre la colonne à pression ambiante (ouvrir les vannes R_1 , R_2 et R_3)
mettre en marche l'agitateur M et le chauffage.
- B/ Lorsque la température de l'eau du Bécher atteint une valeur qui vous sera indiquée en début de manip, fermer les vannes R_1 et R_2
mettre la trompe à vide en fonctionnement et en communication avec F et pas avec l'atmosphère
arrêter le chauffage

La manipulation se poursuit comme suit. La température diminuant dans le Bécher, la vaporisation se ralentit, puis cesse. Lorsqu'elle cesse, la pression régnant au-dessus du liquide et celle lue au manomètre différentiel sont égales et le niveau B et C sont égaux.

C/ lire à ce moment la température (thermomètre T) et les hauteurs des ménisques h_1 et h_2 sur l'échelle graduée du manomètre à mercure

D/ Cette pression continuant à diminuer avec la température (le niveau du liquide s'élève en C et baisse en B), il faut, immédiatement après la lecture, diminuer la pression s'exerçant sur B (afin de ne pas introduire d'air au-dessus du liquide contenu dans l'ampoule). Pour cela, on aura préalablement fait le vide dans le ballon tampon (R_2 ouvert)

Aussitôt les lectures faites :

Fermez le robinet R_2 , ouvrez R_1

Puis refermez R_1 et ouvrez R_2 (pour préparer la mesure suivante)

Lors de l'ouverture de R_1 (R_2 fermé) la phase gazeuse contenue dans l'appa-

reil se détend dans le volume V_1 (dans lequel la pression avait été réduite par la trompe à eau) et la pression en B diminue, la vaporisation recommence.

E/ La température continuant à descendre, l'ébullition se ralentit puis cesse à nouveau. Lors de l'égalité des niveaux en B et C une nouvelle mesure de T et h_1 et h_2 est effectuée, etc.

Effectuer ainsi une dizaine de mesures.

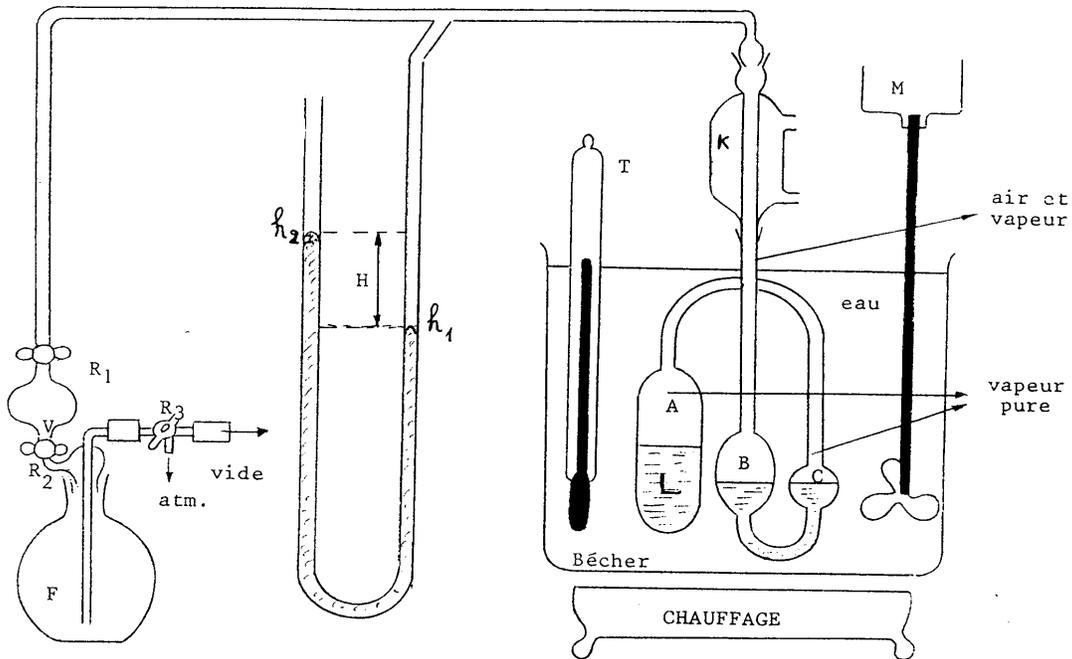


FIG. II.1.

III.b. Emploi du séparateur de phases à l'état stationnaire

Ici on partira d'une pression au-dessus du liquide d'environ 100 mm de Hg et on l'augmentera progressivement en introduisant des volumes d'air dans le système.

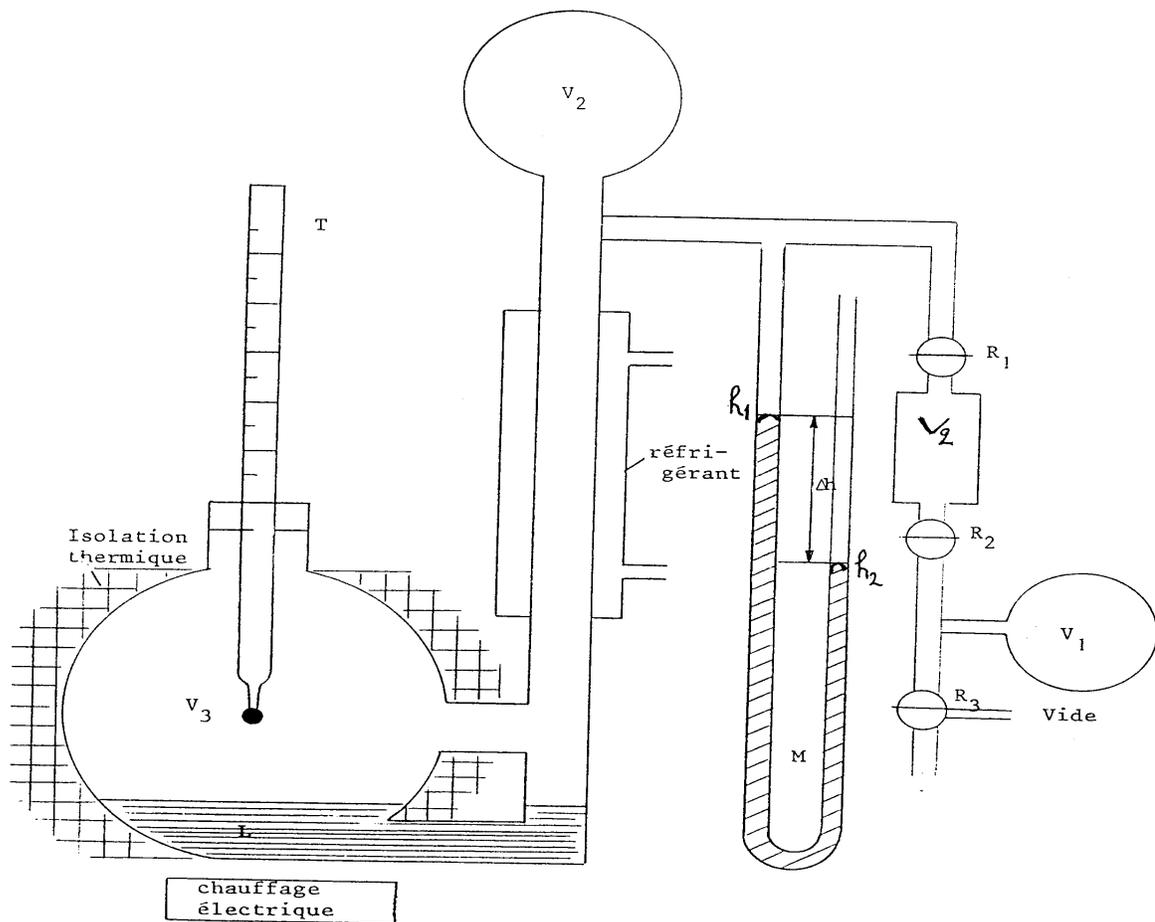


FIG. II.2

Mise en fonctionnement (fig. II.2.)

A/ Faire circuler l'eau dans le réfrigérant, Allumer le chauffage

Activer la trompe à vide, Mettre la trompe à vide en communication avec l'appareil

Lorsque la pression à l'intérieur de l'appareil est descendue à une valeur voisine de 100 mm Hg (!, la mesure de pression est différentielle), fermer le robinet R_1

Mettre V_2 en communication avec l'atmosphère, Fermer R_2

Les opérations ci-dessus ayant été effectuées, la température du liquide s'élève dans le ballon V_3 jusqu'à ce que le liquide entre en ébullition.

A partir de cet instant, la chaleur fournie par le chauffage n'a plus pour effet d'élever la température du liquide et du gaz dans V_3 , mais a pour effet de vaporiser le liquide. La vapeur produite atteint le réfrigérant où elle se condense et retourne dans le ballon. Lorsque tout l'air du ballon a été remplacé par de la vapeur du liquide, il s'établit un régime stationnaire.

La manipulation se déroule alors comme suit:

B/ Noter la valeur stationnaire de la température (thermomètre T) et des hauteurs des ménisques h_1 et h_2

Ouvrir R_1 , fermer R_1 , Ouvrir R_2 , fermer R_2

En ouvrant R_1 (R_2 fermé) vous permettez au gaz contenu dans V_2 de se détendre dans l'appareil où la pression augmente. L'ébullition cesse. La température du liquide dans le ballon V_3 s'élève jusqu'à ce que l'ébullition reprenne.

C/ Lorsque le nouvel état stationnaire s'établit

Noter les nouvelles valeurs stationnaires de T et de h_1 et h_2

Ouvrir R_1 , fermer R_1 , Ouvrir R_2 , fermer R_2

Recommencer ces opérations pour obtenir une dizaine de mesures.

IV. Utilisation des mesures

IV. a. Evaluation de la pression de vapeur saturante à chaque température

Faites un tableau comportant les températures T , les hauteurs h_1 et h_2 , les valeurs de p_s

Portez en graphique $\ln(p_s)$ en fonction de $1/T$.

IV. b. Utilisation du graphique

a) Déterminez la valeur de L_v à partir de la relation (4).

b) Déterminez à combien de % L_v peut être considéré comme indépendant de T

c) Déterminez la température d'ébullition du liquide à une atmosphère (normal boiling point).

d) Donnez la valeur de l'entropie produite lorsque l'on vaporise dans des conditions d'équilibre 2 moles de liquide à une pression de 0,7 Bars.

MANIPULATION n° 3 :
Détermination de la solubilité mutuelle de deux liquides partiellement miscibles

I. But

Cette manipulation a pour objet l'établissement de la courbe de solubilité mutuelle de deux liquides partiellement miscibles et la détermination de la température critique de solubilité.

II. Introduction

La condition pour qu'une solution de deux constituants forme une phase stable est réalisée quand les potentiels chimiques des deux constituants dans la solution sont des fonctions croissantes de leurs titres respectifs. L'énergie libre par mole G/n est alors à p et T constants plus faible que la somme pondérée par les titres molaires des potentiels chimiques des corps purs.

Lorsque cette condition n'est pas réalisée, un état plus stable est fourni par l'équilibre de deux phases liquides, l'une plus riche que l'autre en constituant 1, et dans le cas extrême de non miscibilité par les deux constituants purs.

La condition thermodynamique de stabilité d'une solution liquide est le reflet macroscopique des lois compliquées d'interactions qui lient à l'échelle microscopique les particules entre-elles.

Dans la pratique, on rencontre les trois cas : miscibilité en toutes proportions, miscibilité partielle et non miscibilité. C'est le second cas qui est étudié ici.

Pour deux constituants en présence d'air (troisième constituant inerte), la variance du système formé par les trois phases (immiscibilité): deux liquides et une vapeur vaut $w = 2 + 3 - 3 = 2$. Le système est bivariant. En travaillant à pression constante (atmosphérique par exemple), l'état intensif du système est défini dès que l'on se fixe soit la température, soit un titre. On peut aussi bien considérer le système limité aux deux phases liquides sans la phase vapeur. On retrouve un système bivariant $w = 2 + 2 - 2 = 2$ (pas d'air).

III. Système étudié : eau - phénol

Le système étudié dans cette manipulation est formé de phénol (C_6H_5OH) et d'eau. La dissolution de phénol dans l'eau et de l'eau dans le phénol est endothermique ($L_{dissol} > 0$). Elle est donc (théorème de van't Hoff) favorisée par une augmentation de température.

Aux basses températures, le phénol et l'eau ne sont que partiellement miscibles. Lorsque la température augmente, les titres des deux phases liquides en équilibre se rapprochent jusqu'à atteindre la même valeur à une température appelée température critique supérieure (T.C.S.) de solubilité.

Ceci est un exemple de miscibilité partielle. Certains systèmes liquides peuvent présenter aussi des températures critiques inférieures (T.C.I.) de solubilité, et parfois les deux (cf. cours). La miscibilité partielle est très fréquente aussi en phase solide, mais plus difficile à interpréter, car la diffusion en phase solide est très lente.

IV. Diagramme des phases

Considérons la fig. III.1 qui représente une partie du diagramme d'équilibre des phases. Sur chaque verticale tout point situé au-dessus ou sur la courbe de miscibilité représente une phase stable, aucun point situé au-dessous de la courbe ne représente une phase stable.

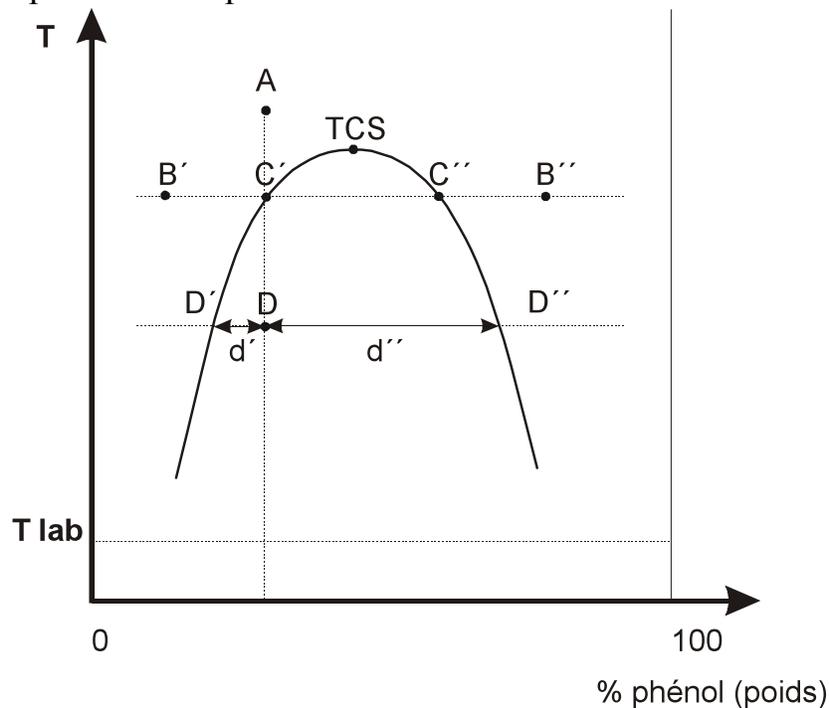


Fig III.1:Diagramme d'équilibre des phases à $p=cste$

Les points A, B' et B'' par exemple représentent des phases qui peuvent dans une certaine limite être diluées ou enrichies en phénol, chauffées ou refroidies en restant homogènes. Les points C' et C'', situés sur la courbe, représentent des phases coexistant en équilibre à la température T_c . Dans la phase C', il est impossible de dissoudre du phénol (c'est à dire augmenter la concentration en phénol) à température constante : toute addition de phénol

provoque l'apparition d'une phase C".

De même, il est impossible, à température constante, de diluer la phase C" : toute addition d'eau à cette phase provoque l'apparition de la phase C'.

Considérons enfin le point D. Ce point ne représente aucune phase stable, mais par convention, il symbolise un ensemble de deux phases en équilibre de titres D' et D" en phénol, dont le rapport des masses est le rapport des longueurs $d' = D'D$ et $d'' = DD''$.

V. Mode opératoire

Principe :

Il s'agit de déterminer expérimentalement la courbe de solubilité. Sur chaque montage on travaillera à une température T_1 à choisir parmi les quatre indiquées dans le tableau ci dessous. A un volume connu de solution riche en phénol (et de titre massique connu), on rajoutera lentement de l'eau avec une burette graduée, en maintenant l'agitation. On s'arrête dès que la solution devient trouble, et on note le volume rajouté. La masse volumique de l'eau est connue, et les volumes rajoutés peuvent être transformés en masses rajoutées. On obtient ainsi un point de la courbe de démixtion. L'autre point correspondant à cette température sera obtenu de même, mais correspondra à la transition opaque –transparent. Noter aussi le volume d'eau rajouté à ce point de transition.

Les mesures collectives correspondent aux 4 températures, en suivant d'aussi près que possible les indications du tableau suivant.

Température T_1 (°C)	Volume initial de solution riche en phénol (V_0)	Vol. d'eau rajoutée à la transition translucide- opaque	Idem à la transition opaque- translucide
30			
40			
50			
60			

Détails du mode opératoire

1 / Un volume initial V_0 de solution riche en phénol est présent dans les tubes.

2/ Réguler le chauffage à une température proche de T_1 , ainsi que

l'agitateur magnétique au moyen des boutons sur la plaque chauffante.

3/ Une fois la température stabilisée, rajouter lentement de l'eau (quelques gouttes /sec) en contrôlant la transparence de la solution et l'efficacité de l'agitation.

NB : l'écoulement doit être suffisamment lent pour que la température de la solution ne soit pas substantiellement modifiée. Utiliser une seringue et la petite vanne sur le tube.

4/ Dès que vous observez la transition transparent-opaque (opalescence critique), arrêter l'écoulement d'eau. Noter le volume d'eau rajoutée.

5/ Rajouter à nouveau lentement de l'eau pure, jusqu'à la transition opaque-transparent. Noter la quantité d'eau rajoutée.

Collecter vos résultats et ceux obtenus par les autres partenaires de votre groupe dans un tableau de mesures.

VI. Présentation des résultats

- 1) Donnez le tableau des mesures.
- 2) Calculez les fractions massiques aux transitions
- 3) Tracez sur papier millimétré la courbe de démixtion dans les axes température - titre massique en phénol.

Le point critique de solubilité est indiqué approximativement par l'intersection de la courbe de démixtion avec la droite obtenue à partir de quelques points milieux de segments d'abscisse situés sous la T.C.S.

VII. Questions

- a) Quelle est la variance de la T.C.S.? Justifier votre réponse.
- b) Peut-il y avoir démixtion dans une solution idéale?
- c) Le modèle d'une solution "régulière" (voir cours de 3^{ème}) est, dans le cas binaire, telle que le potentiel chimique a la forme

$$\mu_2 = \zeta_2(T, p) + RT \ln(N_2) + a N_1^2$$

Que vaut dans une solution où ce modèle s'applique la température critique de démixtion?

MANIPULATION n° 4 :
Courbes de rosée et d'ébullition d'un mélange binaire

I. But

Cette manipulation a comme but l'établissement des courbes d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire présentant un point azéotropique.

II. Introduction

Lorsque ces deux phases binaires coexistent, la règle des phases montre que le système est bivariant:

$$w = 2 + C - (r + \phi) = 2 + 2 - 2 = 2 \quad (1)$$

et donc, à pression constante, la composition des phases en équilibre et la température sont liées.

Considérons les diagrammes d'équilibre fig. IV.1a et IV.1b.

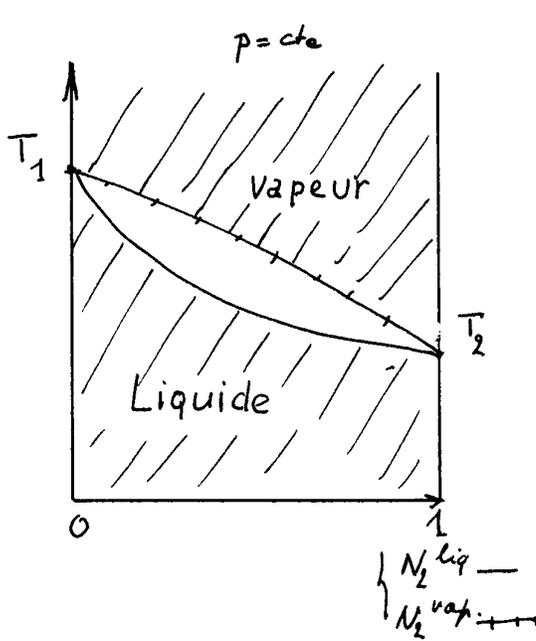


FIG. IV.1a

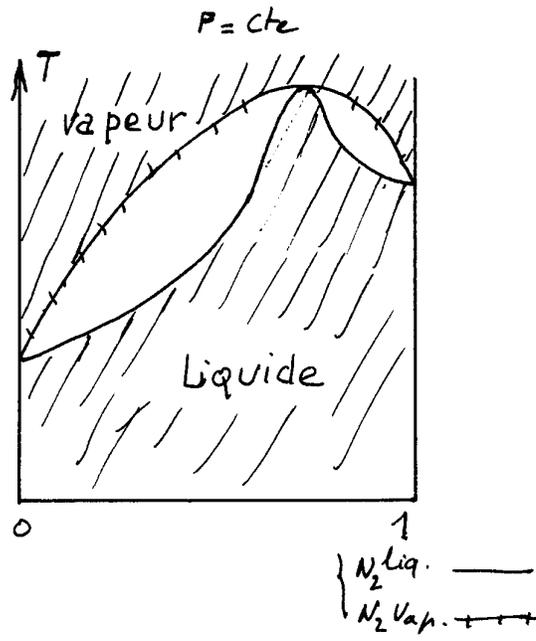


FIG IV.1b

Dans chacun de ces diagrammes, la courbe inférieure (basses températures) représente les phases liquides en équilibre avec une phase vapeur à même température : c'est la courbe d'ébullition.

Les courbes supérieures (hautes températures) représentent la phase vapeur en équilibre avec une phase liquide: c'est la courbe de rosée.

Dans la figure IV.1a, les courbes n'ont que deux points communs, l'un à la température d'ébullition du constituant 1 pur, l'autre à la température d'ébullition du constituant 2 pur.

Dans la fig. IV.1b, les courbes ont un troisième point commun. A la température indiquée par ce point le liquide et la vapeur ont la même composition :

$$N^{liq}_2 = N^{vap}_2 \quad (2)$$

On démontre dans le cours le théorème de Gibbs-Konovalov qui établit qu'à un point équititre la température d'équilibre des phases passe par un extrémum et réciproquement (réciproque du théorème de Gibbs-Konovalov). Un tel point s'appelle un point azéotropique.

NB: il y a une difficulté quand un des titres tend vers zéro. Laquelle?

La relation (2) d'égalité des titres n'a pas été prise en compte dans l'établissement de la règle des phases (1). La prise en compte de cette relation impose une condition supplémentaire et donc diminue la variance d'une unité; la température et la composition des phases en un point azéotropique sont donc fixées dès que la pression est donnée.

Lorsque la température passe par un maximum au point d'azéotropie (fig. IV.1b) on dit que l'azéotropie est négative (déviation négative par rapport à l'idéalité: le coefficient d'activité dans un système de référence symétrique est inférieur à 1) . Lorsqu'elle passe par un minimum, on dit que l'azéotropie est positive.

Cela donne des indications sur les valeurs des énergies d'interaction entre 2 molécules du constituant 1 entre elles, du constituant 2 entre elles, et entre une molécule de 1 et une molécule de 2, ainsi que par la différence de taille entre la molécule du constituant 1 et la molécule du constituant 2.

III. Manipulation

L'appareil est représenté à la fig. IV.2. La pression qui y règne est à peu de choses près la pression du laboratoire. La température est mesurée au moyen d'un thermomètre. La vapeur produite purge l'air du ballon, de sorte que n'y subsistent que le liquide et sa vapeur. La variance du système est bien 2 tant que subsiste du liquide et donc, a pression fixée, il reste une variable indépendante qui peut être modifiée.

On s'assure que le liquide ne se vaporise pas complètement en condensant la vapeur dans la colonne réfrigérée. Le condensat reflue en transitant dans le coude B. En régime, le système est très proche de l'équilibre thermodynamique. Le coude a pour but d'obtenir un liquide ayant la composition de la phase vapeur.

Les compositions des liquides seront analysées par réfractométrie, la température mesurée par un thermomètre plongeant dans le liquide. Le système contient initialement du 1-propanol (écrivez sa formule développée) et l'on ajoutera progressivement de l'eau afin de voir comment évoluent les variables thermodynamiques à l'équilibre des phases.

III.a. Mode opératoire

Dans le ballon se trouve un mélange eau-isopropanol contenant très peu d'eau.

A/ Chauffer le liquide jusqu'à ébullition. Attendre que l'état stationnaire soit établi. Ceci se constate par le fait que la température lue au thermomètre reste constante. Le chauffage doit être réglé de façon à ce que le débit du condensat coulant du réfrigérant soit de quelques gouttes par seconde. Le réfrigérant ne peut pas s'engorger.

Noter la température de l'état stationnaire.

B/ Prélever du liquide dans le coude B à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille et placer immédiatement le liquide prélevé dans le réfractomètre de la façon indiquée plus loin (III.b)

Mesurer l'indice de réfraction.

Introduire une seringue dans l'embout de l'aiguille qui reste fixée en permanence dans le bouchon du ballon et plonge dans la phase liquide. Prélever du liquide et faire la mesure de son indice de réfraction.

De l'indice de réfraction, on peut déduire la composition des échantillons liquides prélevés à l'aide d'une équation donnée au laboratoire.

C/ Après les prélèvements effectués pour les premières mesures, ajoutez au système environ $0,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée.

Lorsque les lectures au thermomètre vous indiquent qu'un nouvel état stationnaire est atteint, effectuez les prélèvements et les mesures d'indice de réfraction comme précédemment.

D/ Ajoutez au système environ 1 cm^3 d'eau distillée.

...

Etc., chaque addition d'eau peut être le double de l'addition précédente.

Pendant que s'établit un nouvel état stationnaire, portez en graphique les résultats des mesures précédentes, dont vous ferez un tableau complet.

NB:

- a) Lorsque le volume d'eau à ajouter devient grand, il faut préalablement ôter au système un volume de liquide du même ordre de grandeur, afin de maintenir dans le ballon un niveau à peu près constant d'une mesure à l'autre (repère N) (Fig. IV.2). Ceci se fait au moyen de la seringue S_3 (Fig. IV.2) munie d'un tube souple.
- b) Entre chaque mesures, les seringues seront nettoyées à l'acétone et séchées soigneusement.
- c) Effectuez rapidement la mesure d'indice de réfraction afin de minimiser l'évaporation différentielle des composants du fluide étudié.

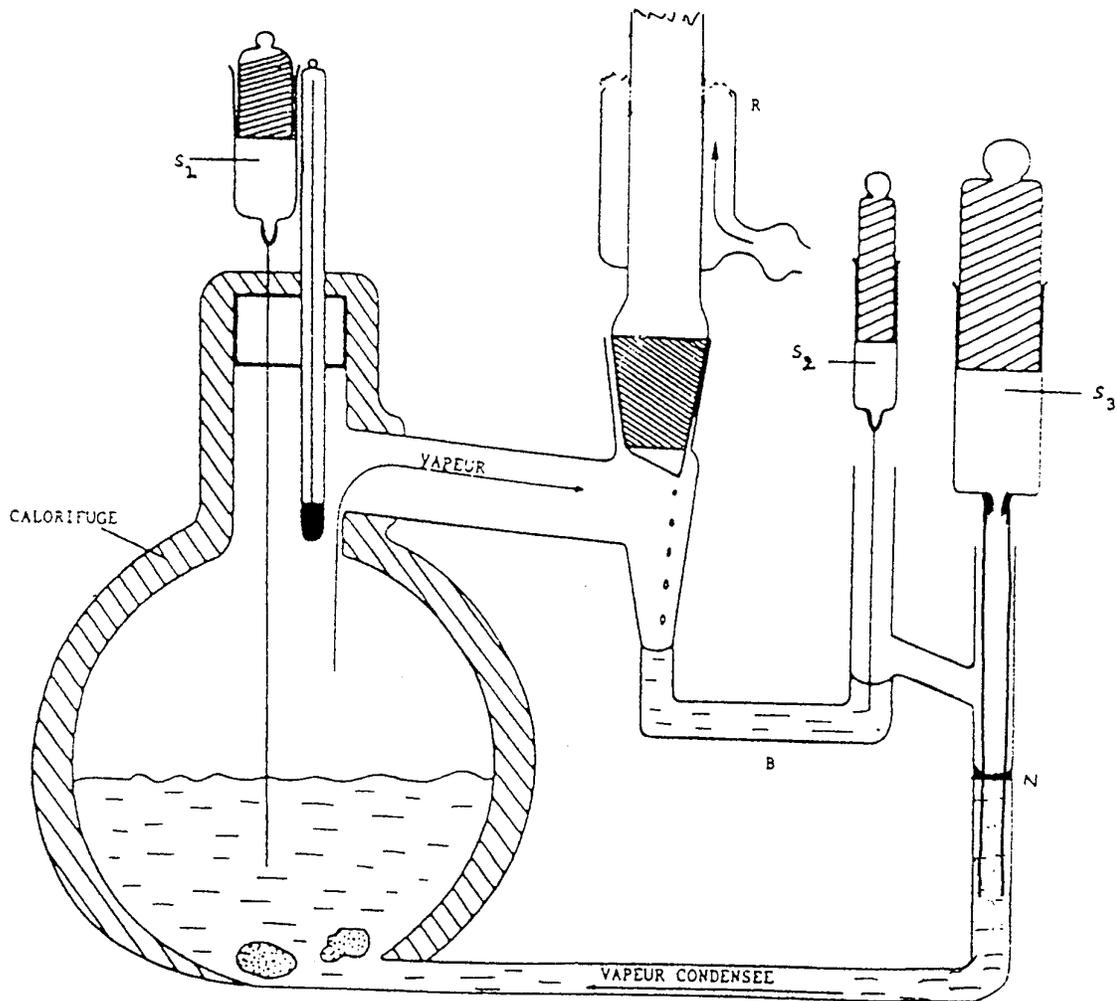


FIG. IV.2

III.b. Principe et utilisation du réfractomètre

L'appareil utilisé est un réfractomètre du type "Abbe". Il détermine l'angle de réfraction limite d'un liquide. Son utilisation est basée sur deux lois d'optique géométrique:

- a) L'angle d'incidence i_1 et l'angle de réfraction i_2 d'un rayon lumineux passant d'un milieu d'indice de réfraction n_1 à un milieu d'indice n_2 , sont liés par la loi de Snell-Descartes:

$$\sin(i_1) = \sin(i_2) \frac{n_1}{n_2} \quad (3)$$

- Les indices de réfraction n_1 et n_2 sont fonction de la longueur d'onde. Quand un rayon lumineux passe dans un milieu moins réfringent il s'écarte de la normale à la surface.
- b) L'ensemble des rayons de même longueur d'onde et faisant avec l'axe optique un même angle passent par un même point du plan focal lorsqu'ils sont focalisés par une lentille appropriée.

Considérons la fig. IV.3. Entre les prismes A et B on place une couche mince du liquide dont l'indice est à mesurer. Comme il apparaîtra dans ce qui suit, l'indice du liquide doit être inférieur à celui des prismes.

Suivons le trajet des rayons parallèles (a) qui forment un angle i_1 avec l'axe optique de la lentille L. Ils pénètrent dans le prisme A en se rapprochant de la normale à la face A_1 , passent dans le liquide en s'écartant de la normale (à la face A_2) avec laquelle ils forment un angle i_2 . Par la face B_1 , ils pénètrent dans le prisme B dont ils ressortent par la face B_2 parallèlement à leur direction d'incidence sur A_1 et sont focalisés en f_1 . On voit que i_2 croît lorsque i_1 croît. Pour une valeur limite i_{lim} de i_1 , dépendant de l'indice de réfraction du liquide, l'angle i_2 devient supérieur à 90° . C'est physiquement impossible : le rayon réfracté n'existe plus et la lumière est totalement réfléchi sur la face A_2 .

C'est le cas du rayon (b) faisant un angle i_{lim} (angle de réfraction limite) avec l'axe optique. Le point correspondant du plan focal de la lentille ne reçoit pas de lumière. En conséquence, il existe une limite nette entre une plage claire et une plage sombre dans le plan focal. La position de cette limite est une mesure de l'indice de réfraction du liquide entre les prismes.

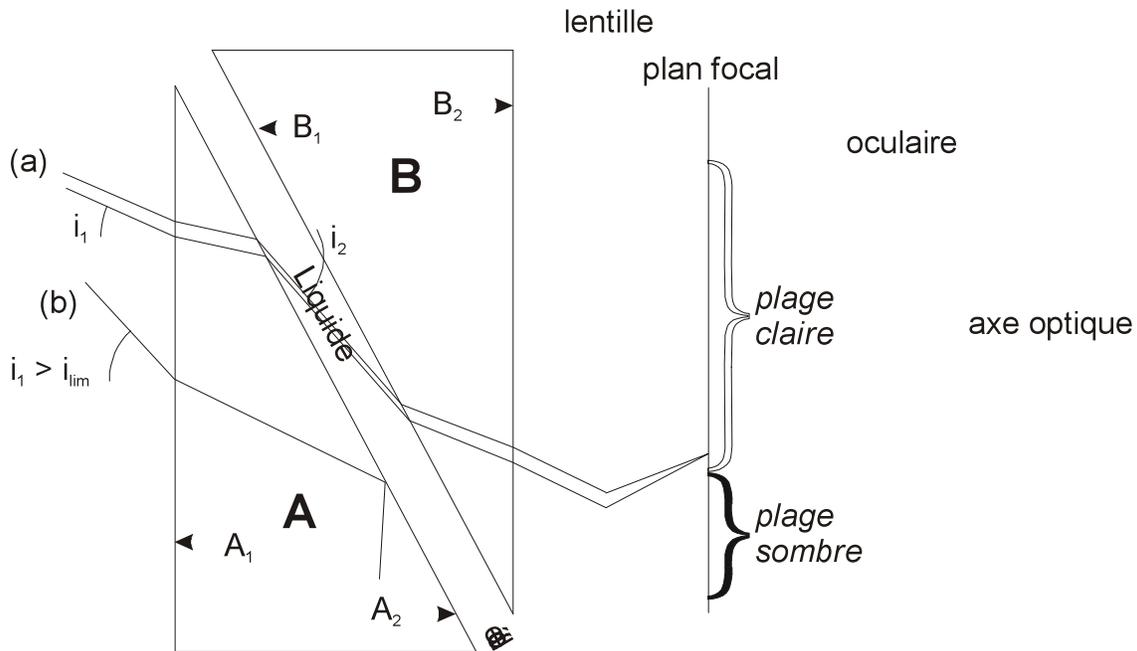


FIG. IV.3.

Ceci est valable pour un rayonnement monochromatique. En fait, on envoie de la lumière blanche sur la face A_1 . La valeur de l'angle limite i_{lim} variant avec la longueur d'onde, il en résulte qu'un "arc en ciel" apparaît entre la plage claire et la plage sombre dans le plan focal. Des prismes de Amici placés entre le prisme B et la lentille L recomposent la lumière blanche de façon à former une ligne nette de séparation correspondant au trajet de la longueur d'onde de la raie jaune du sodium (589,3 nm).

Pour utiliser le réfractomètre:

- Vérifier sur le thermomètre que la thermostatisation se fait à 25°C , température à laquelle sont établies les courbes d'indice en fonction de la composition
- Remplir de liquide à étudier l'espace compris entre les prismes A et B.
- Amener, à l'aide du bouton de gauche, la ligne de séparation des plages sur le point de croisement du réticule de l'oculaire de droite.
- L'oculaire de gauche permet la lecture directe de l'indice de réfraction sur une échelle graduée (une seconde échelle indique la teneur en sucre d'une solution aqueuse de sucre).
- Les prismes sont soigneusement séchés à l'aide de papier absorbant entre chaque mesure.

MANIPULATION n° 5 : Eutectique

I. But

Dans cette manipulation, on étudie l'équilibre liquide/solide d'un système à deux constituants qui sont :

- totalement miscibles en phase liquide
- totalement immiscibles en phase solide.

II. Introduction

II.a. Diagramme des phases

Le diagramme des phases est représenté schématiquement à la fig. V.1. La demi-droite d'abscisse $N_2^{s1} = 0$ inférieure à T_{f1} représente une phase solide de constituant 1 pur. La demi-droite d'abscisse $N_2^{s2} = 1$ et inférieure à T_{f2} représente la phase solide de constituant 2 pur.

La zone hachurée représente les phases liquides. Les systèmes dont le point représentatif se situe sous la zone hachurée mais à une température T supérieure à T_E sont constitués de deux phases en équilibre: une solide (solide 1 ou 2 pur), et une liquide de composition donnée par la courbe de solidification.

Le point E représente une phase liquide en équilibre à la fois avec des cristaux de 1 pur et des cristaux de 2 pur.

On l'appelle point eutectique (E) celui dont les coordonnées sont la composition et la température eutectiques.

II.b. Courbes de refroidissement

Considérons un tube, muni d'un capteur de température (résistance de Pt ayant une résistance connue à 25°C, par exemple 100 ou 1000 Ohms) et d'un système qui permet d'homogénéiser le liquide.

Dans ce tube se trouve initialement une phase liquide unique, représentée par le point M sur la fig. V.1.

Lorsque le tube est sorti de l'eau bouillante et placé à l'air libre dans le laboratoire dont la température est T_{lab} , la température du liquide étudié diminue. Le point représentatif M suit le trajet MM'.

Sur la fig. V.2., qui représente la température du système en fonction du temps, la température parcourt le tronçon "a" de la courbe de refroidissement.

Lorsque la température du liquide descend en dessous de T_M , le point représentatif du système continue à baisser sur une droite d'abscisse constante, celui de la phase solide baisse sur la droite d'abscisse 0 car du constituant 1 cristallise en une phase solide pure (S_1), et celui du liquide suit le trajet M'E sur la courbe de solidification (au phénomène de surfusion près).

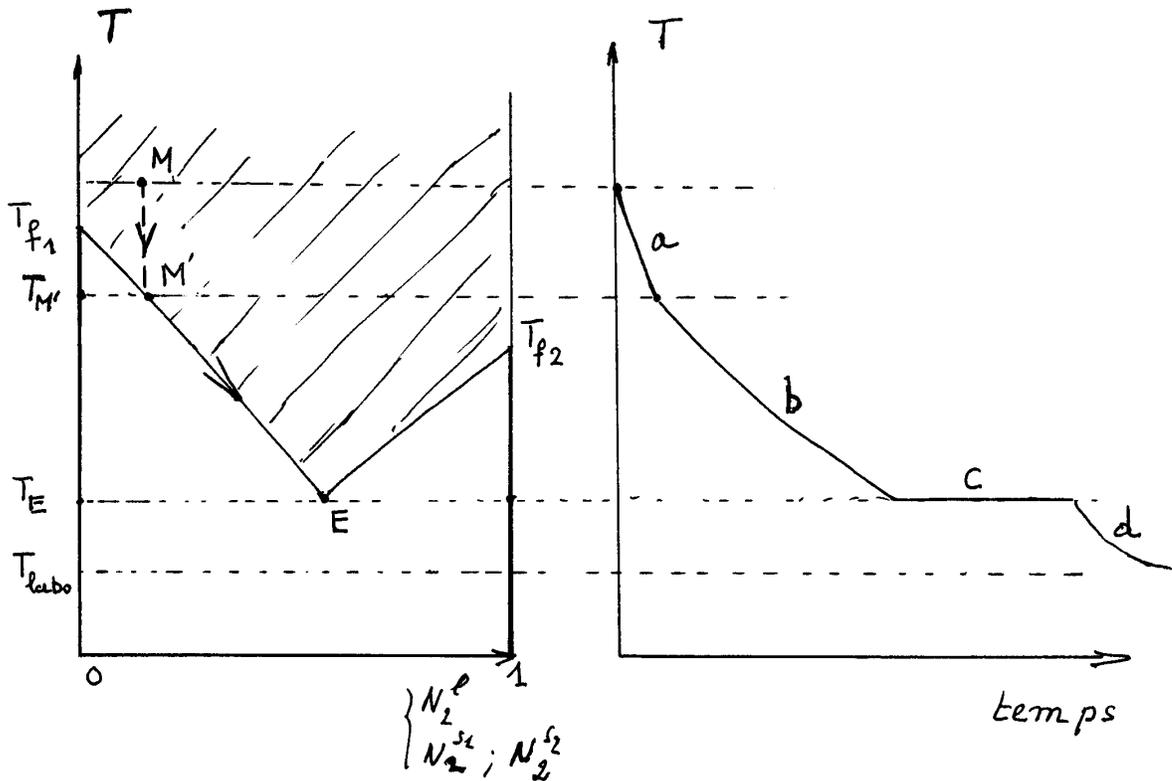


FIG. V.1.
Extrait de Diagramme d'équilibre
des phases

FIG. V.2.
Courbe de refroidissement
simplifiée

En conséquence, le titre N_2 augmente au cours du refroidissement. Le point représentatif de la phase liquide parcourt le trajet ME dans la fig. V.1., la température du trajet "b" dans la fig. V.2.

Le changement de pente observé "a" et "b" provient de ce que la cristallisation du constituant 1 fournit de la chaleur au liquide.

Lorsque le point représentatif de la phase liquide arrive en E, le second constituant commence à cristalliser en une phase S_2 pure, tandis que le constituant 1 continue à cristalliser en S_1 pur. Il y a alors trois phases en équilibre. La variance, $2 + 2 - 3 = 1$. A pression constante, (pression atmosphérique), température et composition restent constantes jusqu'à cristallisation complète (justifiez).

On observe le palier C sur la fig. V.2. après cela les deux solides refroidissant jusqu'à température T_{lab} . C'est le tronçon "c" de la courbe de refroidissement. Une courbe de refroidissement présentant un palier C (comme dans la fig. V.2.) est caractéristique des systèmes ayant un point eutectique.

IV. Manipulation

Au total, sont disponibles 12 tubes contenant chacun un mélange naphthalène-biphenyl de titre connu.

Chaque tube est muni d'un thermomètre relié à un enregistreur à plusieurs canaux AGILENT et d'un barreau de fer enrobé de TEFLON. Un aimant tournant sous le tube entraîne le barreau, dont la rotation homogénéise le liquide. Les températures apparaissent à l'écran.

La manipulation proprement dite consiste à :

- a) enlever les tubes de leurs pinces d'attache et à les placer dans un bécher d'eau bouillante;
- b) à mettre en fonctionnement l'enregistreur et à attendre que toutes les températures indiquées approchent de 100°C . Pour chaque tube, la température est indiquée sur le papier de l'enregistreur toutes les minutes;
- c) à retirer les tubes de l'eau bouillante, un à un et à intervalles d'environ 10 minutes, à les replacer dans les pinces d'attache et à mettre en fonctionnement les moteurs qui entraînent les agitateurs placés dans les tubes;
- d) à arrêter l'enregistrement dès que la température dans tous les tubes est descendue sous la température eutectique et imprimer les courbes obtenues.

V. Mise en route de l'enregistrement

1°) Mettre l'AGILENT, PC, l'écran et l'imprimante sous tension.

3°) A l'écran, cliquer sur l'icône «2° candidature »

4°) Cliquer sur l'icône « Agilent BenchLink ». C'est le programme d'aquisition des données.

5°) Fermer le fenêtre « TIP OF THE DAY » qui apparaît.

- S'ouvre la fenêtre « Welcome to Agilent BenchLink... ». Y choisir « open an existing set-up », puis cliquer sur « OK »
Choisir « MANIP V Eutectique » et cliquer sur « OPEN »
- 6°) Lancer le scan en appuyant sur la touche F5 puis ENTER
7°) Pour imprimer les courbes en fin de manip, utiliser dans le menu FILE la commande PRINT

VI. Interprétation des courbes

- a) Etablir sur l'enregistrement les températures de début de cristallisation par interpolation des tronçons "a" et "b" et à les comparer aux valeurs notées précédemment;
- b) à partir des 12 températures de début de cristallisation, tracer le diagramme des phases en équilibre pour le système naphthalène-biphenyl.
- NB: Cette interpolation est utile en cas de surfusion. La température de début de cristallisation M' descend dans ce cas en-dessous de la courbe d'équilibre. La cristallisation débute alors dans un système hors d'équilibre. La vitesse initiale est grande et la chaleur dégagée fait remonter la température : le point représentatif de la phase liquide remonte vers la courbe de cristallisation dont ensuite il reste très proche.

VII. Présentation des résultats

La construction du diagramme des phases (fig. V.1.) pour le système naphthalène-biphenyl se fera à partir de courbes de refroidissement décrites ci-dessus.

On demande le diagramme d'équilibre des phases à la pression du laboratoire dans la gamme de température explorée. Pour cela, il faut déterminer les températures de changement de phase à l'équilibre. Celles-ci sont à l'intersection entre la courbe de refroidissement liquide seul et la prolongation de la courbe de refroidissement liquide-solide

EXERCICE E5 : Etude de quelques diagrammes de phases

Introduction.

Sur un diagramme de phases on représente les différentes phases qui sont présentes à l'équilibre thermodynamique. Les variables thermodynamiques utilisées sont le plus souvent T , p , et les titres indépendants dans chacune des phases.

En toute généralité, sur le diagramme,

1° Il faut aussi indiquer les grandeurs qui sont maintenues constantes. Par exemple, dans un plan, on peut représenter dans un diagramme (x,y) tout les états d'un corps pur, les états d'une solution avec une des variables thermodynamiques à valeur constante, etc...

2° Les zones où une seule phase est présente doivent y être indiquées. Ceci est en général suffisant pour obtenir un diagramme des phases qui peut être lu sans ambiguïté. En effet si une zone A délimitée par deux courbes se situe entre deux zones monophasiques B et C, la zone A correspond à un état diphasique B+C. Il n'est pas nécessaire d'indiquer que $A=B+C$.

On utilise très fréquemment les diagrammes (T,p) pour les corps purs, et pour les solutions binaires, les diagrammes (T, N_2') à p constant ou (p, N_2') à T constant. Les N_2' représentent les titres molaires ou massiques d'un des deux constituants (ici le soluté) (très rarement une fraction volumique car la valeur de celle-ci dépend de T et p) dans chaque phase γ . Il y a donc une grandeur en ordonnée (T ou p) et autant de grandeurs en abscisse que de phases (attention à ce point qui n'est pas habituel).

Dans un diagramme température/compositions par exemple on représente la température d'équilibre comme fonction des compositions de toutes les phases qui sont à l'équilibre à la pression donnée. Il faut y indiquer que la pression est fixée à une valeur donnée et indiquer dans les zones où il y a une seule phase la nature des ces phases. Cette zone peut parfois se limiter à une portion d'axe (cf. l'eutectique avec des phases solides immiscibles).

Il y a sur le diagramme des courbes (courbes de changement de phase) indiquant les conditions thermodynamiques de transition. De part et d'autres de la courbe, la variance du système change le plus souvent par l'apparition d'une autre phase (surtout s'il il n'y a rien "sous" la courbe).

Soit par exemple un diagramme (N,T) d'une solution binaire avec N = titres massiques du soluté dans les différentes phases γ . Il faut y indiquer que la pression est constante. Le système qui à cette pression est constitué de une ou plusieurs phases permet

- 1°/ de déterminer les phases qui sont en présence à l'équilibre à cette température
- 2°/ de connaître la composition de ces phases
- 3°/ le rapport en quantité de ces phases (par la règle des segments inverses)

Soit ce système est stable (le point représentatif est dans une zone monophasique où est indiquée la nature de la phase), et alors l'abscisse est la composition de la phase, soit il se sépare en plusieurs phases. Les phases en équilibre ne sont pas nécessairement dans des états de la matière différents. Ainsi, il est fréquent d'avoir deux phases solides différentes en équilibre, ou deux phases liquides différentes en équilibre. Les points représentatifs des phases en présence sont les intersections des courbes entourant la zone avec la droite horizontale $y=T$. Ce sont ces points qui représentent les phases stables. Leurs compositions sont les abscisses correspondantes. Leur rapport en quantité est déterminé par la règle des segments inverses.

NB : il est fréquent lorsque des solutions solides que les courbes de changement de phase soient indiquées en pointillé ; ceci correspond à des états qui peuvent être métastable dans la mesure où si on les obtient par refroidissement rapide, la séparation des composants est extrêmement lente car elle doit s'effectuer par diffusion. Cette dernière est si lente dans les solide qu'elle s'effectue sur des périodes plus longues que la durée de vie d'utilisation du matériau.

Voir aussi dans le cours: règle de la variance, Théorème de Gibbs-Konovalov, Eutectique, Azéotrope, Points critiques de solubilité

Exercice

Soient les diagrammes de phases fournis au laboratoire. On ne considérera que des situations d'équilibre (les déplacements d'équilibre étant effectués de façon à ce que cela soit vérifié).

- 1) Que se passe-t-il si l'on baisse progressivement la température d'un système initialement représenté par le point A1? (nombre et natures des phases, variance du système, évolution des compositions, des rapports des quantités).
- 2) Que se passe-t-il si l'on ajoute progressivement du solvant à un système initialement représenté par le point A2?
- 3) En quels points le théorème de Gibbs-Konovalov ou son inverse s'applique-t-il?
- 4) Quelle(s) relation(s) existe-t-il entre les potentiels chimiques lorsque le système est représenté par le point A3?
- 5) Nommer les points particuliers du diagramme.

EXERCICE E6 : Calcul d'affinité.
(exemple de l'étude de l'équilibre de la réaction de
synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse :



I. Rappels

I.a. Définitions :

L'affinité d'une réaction entre constituants d'une même phase est liée aux potentiels chimiques des constituants réagissant par

$$A = - \sum \nu_\gamma \mu_\gamma \quad (1)$$

Chaque potentiel chimique se décompose en un terme standard qui ne dépend que de T et de p et un terme de mélange qui dépend en plus de la composition du système:

$$\mu_\gamma = \zeta_\gamma(T, p) + RT \ln(f_\gamma N_\gamma) \quad (2)$$

La partie standard dépend du choix du système de référence. N_γ est le titre molaire du constituant γ et f_γ son coefficient d'activité pour le système de référence choisi. En toute généralité, les coefficients d'activité dépendent de toutes les variables thermodynamiques, mais on peut parfois le supposer égal à 1 (le système est dit alors idéal. C'est le cas à haute dilution ou à très faible dilution).

L'affinité de réaction se décompose ainsi elle-même en partie propre et partie de mélange ($A=A'+A''$) avec

$$A'' = -RT \ln\left(\prod_\gamma (f_\gamma N_\gamma)^{\nu_\gamma}\right) \quad (3)$$

I.b. Condition thermodynamique d'équilibre chimique :

La condition d'équilibre de la réaction s'écrit

$$A = 0 \quad (4)$$

Les relations (1) à (4) donnent alors

$$\prod_\gamma \left[(f_\gamma N_\gamma)^{\nu_\gamma} \right] = \exp\left(\frac{\sum_\gamma \nu_\gamma \zeta_\gamma(T, p)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{A'(T, p)}{RT}\right) = K^N(T, p)$$

(5)

La dernière égalité de (5) définit $K^N(T,p)$ comme une grandeur d'équilibre fonction de T et p.. C'est la « constante » de Guldberg et Waage. A l'équilibre thermique, mécanique et chimique, **et seulement dans ces conditions**, on a

$$K^N(T,p) = \prod_{\gamma} (f_{\gamma} N_{\gamma})^{v_{\gamma}} \quad (6).$$

I.c. Equilibre chimique dans les systèmes idéaux :

Lorsque chaque coefficient d'activité peut être posé égal à 1 on dit que le système est idéal. Réécrivons dans ce cas l'équation (1) suivant

$$\frac{A}{RT} = \frac{A'}{RT} - \ln(\prod_{\gamma} N_{\gamma}^{v_{\gamma}}) \quad (7)$$

L'expression de l'équilibre prend alors la forme très simple $A''=-A'$, d'où

$$\ln(\prod_{\gamma} N_{\gamma}^{v_{\gamma}}) = \frac{A'(T,p)}{RT} \quad (8)$$

I.d. Influence de la température et de la pression sur la constante de Guldberg et Waage :

L'effet d'une variation de température sur $A'(T,p)$ est obtenu de façon simple par la relation

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A'}{T} \right) = - \frac{r'_{Tp}}{T^2} \quad (9)$$

celui d'une variation de pression par

$$\frac{\partial A'}{\partial p} = -\Delta'_{Tp} \quad (10)$$

On peut ainsi déterminer A' à n'importe quelle température et pression si l'on connaît

- a) A' dans les conditions standard de température et pression
- b) Les valeurs des chaleurs de réaction et de la dilatation réactionnelle

Pour déterminer les chaleurs de réaction et la dilatation réactionnelles on utilise

- c) la seconde loi de Kirchhoff

$$\frac{\partial r'_{Tp}}{\partial T} = - \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} c_{p\gamma}$$

(11)

et les développements en fonction de la température des chaleurs spécifiques molaires des constituants (données dans les tables thermodynamiques)

- d) la relation

$$\Delta'_{Tp} = \sum_{\gamma} \nu_{\gamma} v'_{\gamma} \quad (12)$$

où les v'_{γ} sont les parties standards des volumes spécifiques molaires des constituants.

II. Questions.

Qu'appelle-t-on affinité de formation ?

Qu'appelle-t-on affinité propre de formation ?

Quels sont les états standard utilisés dans ce problème ?

Comment, à pression constante, l'affinité propre de réaction varie-t-elle avec la température ? Comment, à température constante, l'affinité propre de réaction varie-t-elle avec la pression ?

Comment la chaleur standard de réaction varie-t-elle avec la température ?; avec la pression ? (compte tenu des approximations énoncées plus haut).

Comment l'affinité caractérise-t-elle l'état d'équilibre du système ?

III. Exercice

Considérons une phase gazeuse constituée par mélange gazeux parfait

- 1) Calculez la variance du système décrit par l'équation stoechiométrique.
- 2) Rappelez le lien qui existe à l'équilibre entre la partie de mélange de l'affinité et la constante d'équilibre.
- 3) A partir des données suivantes :

- affinités et chaleurs propres de formation des constituants intervenant dans la réaction
- chaleurs spécifiques sous forme de développement en puissances de T
- a) calculez l'affinité propre de la réaction dans les conditions standards de température et de pression (298.15 K et 1 atmosphère).
- b) établissez l'expression qui donne l'affinité propre de la réaction en fonction de T à la pression de 1 atmosphère.
- c) établissez l'expression qui donne l'affinité propre de la réaction de synthèse en fonction de T et p.

Applications:

- 4) On part d'un système fermé qui contient 5 moles d'azote et 1 mole d'hydrogène à la pression de 1 atmosphère.
 - a) A quelle température la réaction doit-elle se dérouler pour arriver à l'équilibre lorsque s'est formée 0,01 moles de NH_3 , la pression restant constante (1 atmosphère).
 - b) Lorsqu'à cette température, on porte le système à la pression de 100 atmosphères, combien de moles de NH_3 y aura-t-il dans le système lorsque l'équilibre sera à nouveau atteint ?

MANIPULATION n° 7 :
Mesure de certaines propriétés thermodynamiques de la réaction



I. Introduction

Pour déterminer les conditions d'équilibre thermodynamique d'un système réactif, on exprime que l'affinité chimique s'annule. La manipulation VIII rappelle comment on procède. Dans le cas de la réaction considérée, il n'y a pas de partie de mélange car:

- a) Le carbonate et le CaO sont des solides non miscibles et stables et leur tension de vapeur est négligeable.
- b) Le dioxyde de carbone est gazeux. (On peut par ailleurs le considérer comme un gaz parfait). Il ne se décompose pratiquement pas aux températures étudiées.
- c) On aura préalablement évacué tous les autres constituants gazeux

On peut aussi obtenir des informations par la loi de déplacement d'équilibre

$$\frac{r_{Tp}}{T} \delta T + \Delta_{Tp} \delta p + G_{Tp} \delta \xi = 0$$

(1)

qui, sous les hypothèses considérées, donne

$$\frac{\delta p}{\delta T} = -\frac{r'_{Tp}}{T \Delta'_{Tp}}$$

(2)

En négligeant les volumes molaires des phases solides par rapport à celle de la phase gazeuse et supposant que cette dernière est un gaz parfait, on obtient:

$$\frac{\delta \ln(p)}{\delta T} = -\frac{r'_{Tp}}{RT^2}$$

(3)

Si la chaleur de réaction est relativement constante dans la plage de températures explorée, on aura alors

$$\ln(p) = \frac{r'_{Tp}}{RT} + \text{constante}$$

(4)

qui est de la forme d'une équation de Clausius-Clapeyron (sans l'être).

II. But du travail

En supposant la chaleur de réaction indépendante de la température, on déterminera par le calcul d'affinité et par l'expérience la chaleur de réaction et de la constante.

II. Détermination de la chaleur de réaction par le calcul d'affinité

Voir l'exercice E6. Pourquoi A'' est-elle, dans ce cas ci, nulle ? Utilisez les hypothèses simplificatrices conduisant à l'équation (4)

Au moyen des tables thermodynamiques qui sont données au laboratoire, prédéterminez la température à laquelle la tension de décomposition vaut une atmosphère.

III. Détermination expérimentale de la chaleur de réaction

IV.a. Description de l'appareillage.

Du carbonate de Calcium est placé dans une éprouvette en quartz. Celle-ci est connectée de façon étanche au circuit de pompage dont elle peut être isolée au moyen d'une vanne.

L'éprouvette est insérée dans un four où la température est quasi homogène. Cette température est réglée et sa valeur de consigne peut être modifiée sur le display du four où est aussi affichée la température mesurée. Cette température est mesurée par un thermocouple (voir cours de 3ème).

Une jauge de Knudsen (voir cours de 3ème) permet de contrôler aux très basses pressions (inférieures au mBar) si le système est étanche. Un autre manomètre (différentiel) donne la mesure de pression au mBar près. A 500°C la tension de décomposition du carbonate est très faible et la lecture au manomètre différentiel de la pression vous donne le zéro de pression de gaz carbonique.

Le dispositif de pompage consiste en tuyauterie, vanne et pompe à palette qui, est mise en marche en appuyant sur le bouton vert de la pompe et arrêtée en appuyant sur le bouton rouge.

IV.b. Manipulation

Fixer d'abord la température de consigne à 500 °C. Evacuer les gaz de l'éprouvette au moyen de la pompe, refermez la vanne. Vérifier que le système est étanche au moyen de la jauge de Knudsen. Si oui, arrêtez la pompe, et porter successivement la consigne de température à 600, 650, 700,

750 et 800°C. A chaque valeur de la température mesurer la tension de décomposition lorsque l'équilibre thermochimique est réalisé (celui-ci est long et le seul moyen de s'assurer de l'équilibre est que la pression lue ne change plus).

IV.c. Présentation et utilisation des résultats.

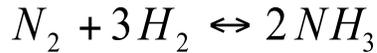
Porter en graphique $\ln(p)$ en fonction de $1/T$. De la valeur de la pente, déduisez la valeur de la chaleur de réaction. Du graphique déterminez aussi la température à laquelle la tension de décomposition vaut une atmosphère.

IV. Questions

- a) Quelle est la variance du système? Celle-ci est-elle déterminée à l'équilibre?
- b) Montrez par les tables thermodynamiques que le CaO est très peu décomposé aux températures de l'expérience.

MANIPULATION n° 8 :
Mesure de la constante d'équilibre de la réaction
de synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse

La réaction chimique mise en jeu est



I. But et principe de la manipulation

I.a On considère le système hydrogène-azote-ammoniac comme un gaz parfait ($f = 1$). Alors (voir manip VIII) à l'équilibre on a:

$$\prod_{\gamma} N_{\gamma}^{\nu_{\gamma}} = K^N(p, T)$$

(1)

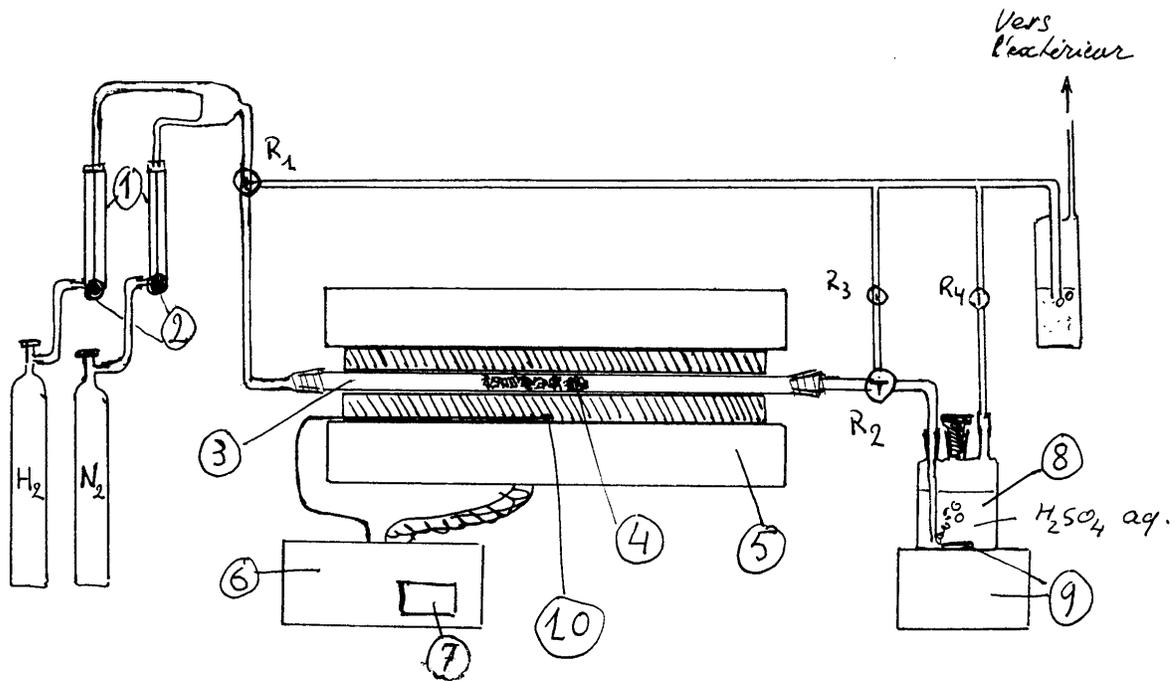
On se propose de déterminer la valeur de $K^N(p, T)$ pour la réaction de synthèse de l'ammoniac à une température de 500°C et à la pression du laboratoire.

I.b Pour ce faire, on va déterminer la composition du mélange gazeux à l'équilibre chimique en se servant du fait suivant: dans le domaine de T et p où l'on travaille et bien que son affinité soit positive, la réaction de synthèse ne se produit qu'en présence d'un catalyseur. En l'absence de celui-ci, la vitesse de réaction s'annule.

On envoie des débits connus de H₂ et de N₂ au travers d'un four à 500°C dont la partie centrale contient du catalyseur (Fig. 1). Si le temps de séjour du mélange gazeux sur le catalyseur est suffisant, le mélange qui quitte le catalyseur a atteint la composition d'équilibre. Les gaz sortent du four à 500°C et se refroidissent jusqu'à température du laboratoire, en l'absence de catalyseur. La composition du gaz à température ambiante est donc restée celle d'équilibre à la température du four (et non à 20°C env.).

I.c A la température ambiante, il est possible, au moyen d'un titrage acide-base, de mesurer le débit d'ammoniac sortant du four (ce qui n'est pas possible aux environs de 500°C). On possède alors toutes les données nécessaires au calcul de $K^N(T, p)$.

FIG. IX.1



- | | | | |
|-----|--|----|-----------------------------------|
| 1. | débitmètres à bille | 2. | vannes de réglage des débitmètres |
| 3. | tube de quartz | 4. | catalyseur |
| 5. | four | 6. | régulateur du four |
| 7. | affichage de température et de consigne de température | | |
| 8. | cellule de titrage | 9. | agitateur |
| 10. | thermocouple | | |

II. Description de l'appareil

- Les débits de gaz H_2 et N_2 sortant de bouteilles sont mesurés par des débitmètres à bille (1).
- Dans le four, une masse de laiton homogénéise la température. Un thermocouple en contact avec cette masse fournit l'indication nécessaire au système de régulation du four et à l'affichage numérique de sa température.
- Après s'être mélangés, les gaz pénètrent dans le four où leur température s'élève jusqu'à atteindre celle du four. Les gaz passent sur le catalyseur où la réaction se produit.

- Par le robinet R_2 , les gaz sortant du réacteur peuvent être dirigés soit directement vers l'extérieur, soit vers le fond d'une cellule de titrage où ils sortent sous forme de petites bulles dans une solution contenant une quantité connue de H_2SO_4 et un indicateur coloré de pH (rouge de méthyle). L'ammoniac réagit avec l'acide; l'hydrogène et l'azote résiduels sortent vers l'extérieur.
- Le barboteur de sortie sert à vérifier que les gaz sortent de l'appareil. Les robinets R_1 , R_2 , R_3' , R_4 permettent d'isoler le four de l'extérieur et d'éviter que les gaz ne s'échappent en permanence dans le laboratoire.

III. Manipulation

- a. Le réacteur sera déjà à la température de travail au début de la séance de travaux pratiques. Un flux de H_2 le traverse et, par le robinet R_2 , est envoyé vers l'extérieur. Vérifiez qu'il y a dégagement de bulles dans le barboteur de sortie.
- b. A l'aide des vannes se trouvant au bas des débitmètres, réglez à des valeurs choisies les débits, c'est-à-dire les hauteurs des billes dans les débitmètres. Un graphique à votre disposition vous permet de convertir la hauteur de la bille en débit exprimé en normal-litres par heure. (1 normal-litre = $1/22,4$ mole)
- c. Dans la cellule de titrage mettez à l'aide d'une burette graduée, un volume déterminé de solution de H_2SO_4 de $2.5 \cdot 10^{-4}$ molaire, quelques gouttes de solution de rouge de méthyle et un aimant téfloné qui permettra l'agitation de la solution.
- d. Placez la cellule comme indiqué sur la figure (ne pas oublier d'ouvrir R_4). Glissez sous la cellule la boîte contenant un aimant tournant.
- e. Tournez le robinet R_2 de façon à faire passer les gaz dans la solution acide et, dès la sortie de la première bulle dans le liquide, enclenchez le chronomètre.
- f. Lisez la hauteur de la bille dans chaque débitmètre.
- g. Quand vous observez le changement de couleur de l'indicateur de pH, arrêtez le chronomètre.
- h. Enlevez la cellule de titrage, rincez-la à l'eau distillée et effectuez un nouveau titrage. Si les résultats du second titrage ne concordent pas avec ceux du premier titrage, faites-en un troisième (il est possible que lors du premier titrage le régime stationnaire ne soit pas encore établi).
- i. Changez les débits des gaz de façon à modifier les titres des réactifs et procédez comme pour les titres précédents.
- j. Opérez une seconde modification des titres des réactifs de façon à avoir trois évaluations différentes de la constante $K^N(T,p)$.