

The background of the slide is a blurred laboratory setting. In the foreground, an Erlenmeyer flask containing a red liquid is suspended by a clamp on a metal stand. Below it, a round-bottom flask containing a blue liquid is also suspended. In the background, a rack of test tubes with various colored liquids (green, red, yellow, orange) is visible on a white lab bench. The text is overlaid on this image.

Tutorat de chimie générale CHIM-F101

Séance 3

Chapitre 4 : Les états de la matière

4.3. L'état liquide

Généralités

- L'état liquide est un état condensé (atomes et molécules rapprochés) qui ne possède donc pas un volume caractéristique → occupe la partie inférieure d'un récipient.
- Deux liquides ne se mélangent pas toujours parfaitement (mélanges homogènes et hétérogènes).
- Présente certaines propriétés particulières (tension superficielle, ...).
- Equations d'état plus complexes.

Densité et interactions

L'état liquide est régi par des interactions de type **Van der Waals** et **liens hydrogène** (càd, des liaisons faibles).

Les molécules sont proches, empilement quasi compact.

Si on fige un liquide...

- présence de défauts (trous);
- moins d'atomes/unité de volume;
- général : **densité liquide < densité solide**

! Ce n'est pas le cas de l'eau et la glace !

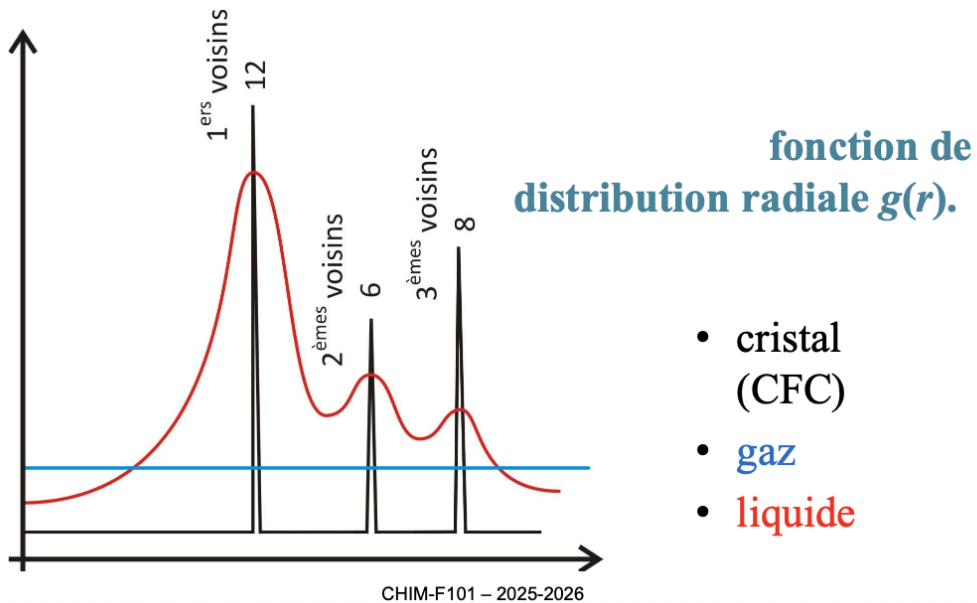
Solide vs liquide

Système solide → système compact, 1 atome possède un nombre précis de premier voisin.

Système liquide → système compact avec des défauts.

Si $T \uparrow$, le nombre de défauts $\uparrow$, ainsi un solide passe en phase liquide.

Ordre



Syst. gazeux : il n'y a pas d'endroits spécifiques où un atome est entouré de + de voisins.

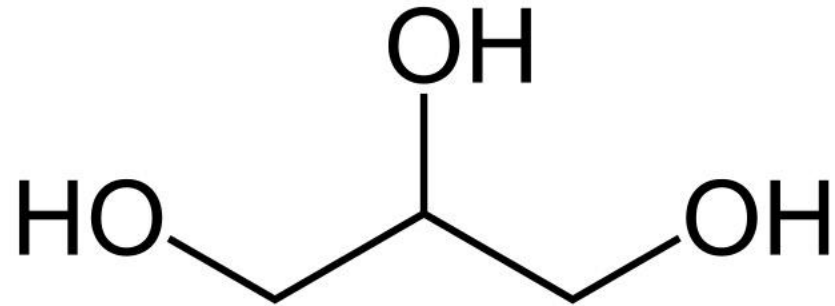
Syst. solide : un atome dans un crystal CFC est entouré de 12 premiers voisins, 6 deuxième voisins, 3 troisième voisins...

Syst. liquide : à très courte distance, il y a un ordre qui ressemble à celui d'un syst. solide, qui se perd rapidement.

Viscosité

Plus une molécule est capable de faire des interactions, plus elle est visqueuse.

Exemple : glycérol.



Les molécules glissent les unes contre les autres et sont +/- retenues par des interactions de type DP-DP, DI-DI ou liens H.

Tension superficielle

Les atomes de surface ont moins de premiers voisins que les atomes en coeur de phase → énergie de surface.

Les molécules cherchent toujours à minimiser leur énergie → tendance à former une sphère.

4.4. Systèmes multiphasiques

Transition liquide-gaz

En phase liquide, les molécules se déplacent à une certaine vitesse, elles possèdent donc une certaine énergie cinétique (comme dans la *théorie cinétique de gaz*).

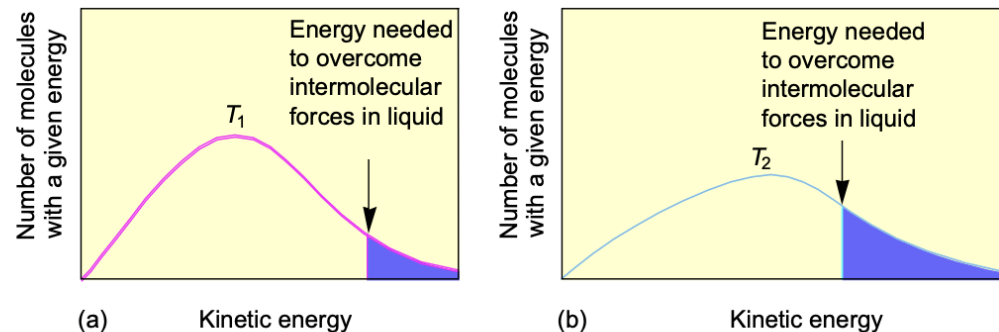
Toutes les molécules n'ont pas la même vitesse : la vitesse moyenne de toutes ces molécules est dépendante de la **température**.

Transition liquide-gaz

Pour faire la transition $G \rightarrow L$: il faut fournir une certaine énergie (la molécule doit quitter le puit de Lennard-Jones).

Si $T \uparrow$, le nombre de molécules ayant assez d'énergie cinétique pour passer de $G \rightarrow L \uparrow$.

Transition liquide-gaz

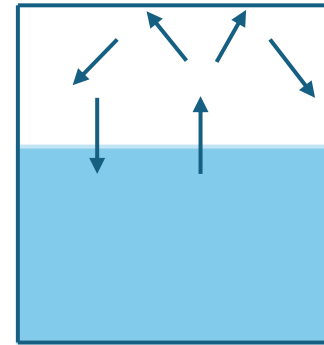
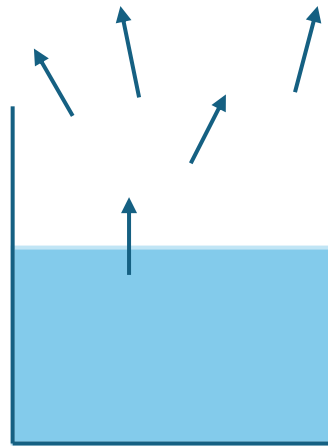


Effet de la température sur le passage d'un liquide en phase gazeuse $T_2 > T_1$

Capacité à passer en phase gazeuse dépend des interactions dans le liquide et de l'énergie fournie pour casser ces interactions.

Pression de vapeur

C'est la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide, c'est-à-dire la pression que la vapeur exerce sur le liquide contenu dans un bocal fermé.



Dans un système fermé, il y a un **équilibre dynamique** entre phase liquide et phase gazeuse.

Pression de vapeur

Equation de **Clausius-Clapeyron** (dépend de la température et des forces intermoléculaires dans le liquide).

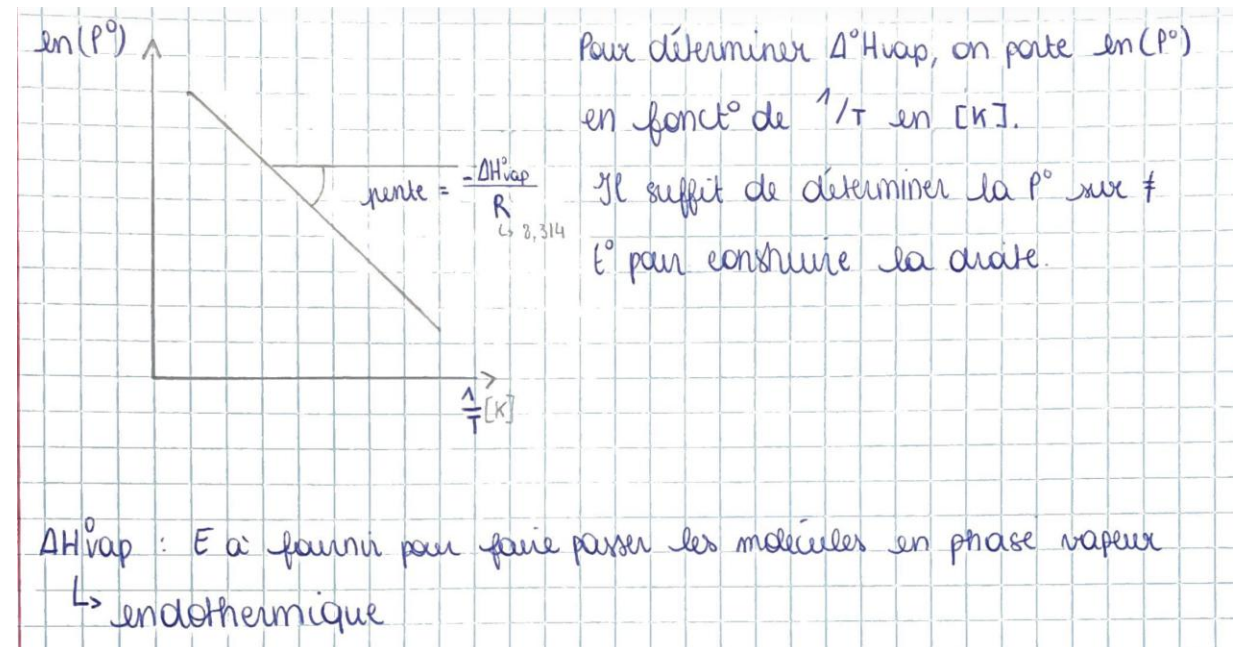
$$P^0(T) = cste \times \exp\left[-\frac{\Delta H_{vap}^0}{RT}\right]$$

P^0 = pression (tension) de vapeur

ΔH_{vap}^0 = enthalpie standard de vaporisation ($J mol^{-1}$)

R = constante des gaz ($J mol^{-1} K^{-1}$)

T = température (K)



Loi de Henry

Détermine la quantité de gaz dissous dans un liquide en fonction de la pression partielle de ce gaz au-dessus du liquide, à température constante.

=> Solubilité d'un gaz est proportionnelle à sa pression.

- Composition de la solution et pression sont reliées par la *loi de Henry* :

$$P = k C \text{ ou } P = k' \chi$$

P = pression du gaz au-dessus de la solution

C = concentration molaire du gaz en solution

χ = fraction molaire du gaz en solution

k, k' = constante de Henry

Point d'ébullition

Couple T-pressure pour lequel le liquide passe en phase gazeuse, càd où **la pression de vapeur du liquide est égale à la pression environnante.**

$$P_x^{\circ} = P_{atm}$$

Principe d'ébullition : les molécules de surface passent plus facilement en phase vapeur car elles ont moins de premier voisins → maximiser les interfaces entre phase liquide et gazeuse pour faciliter l'ébullition.

Transition solide-liquide et solide-gaz

Point de fusion : température et pression où le système passe par la phase solide à la phase liquide.

Point de sublimation : température et pression où le système passe de la phase solide à la phase gazeuse.

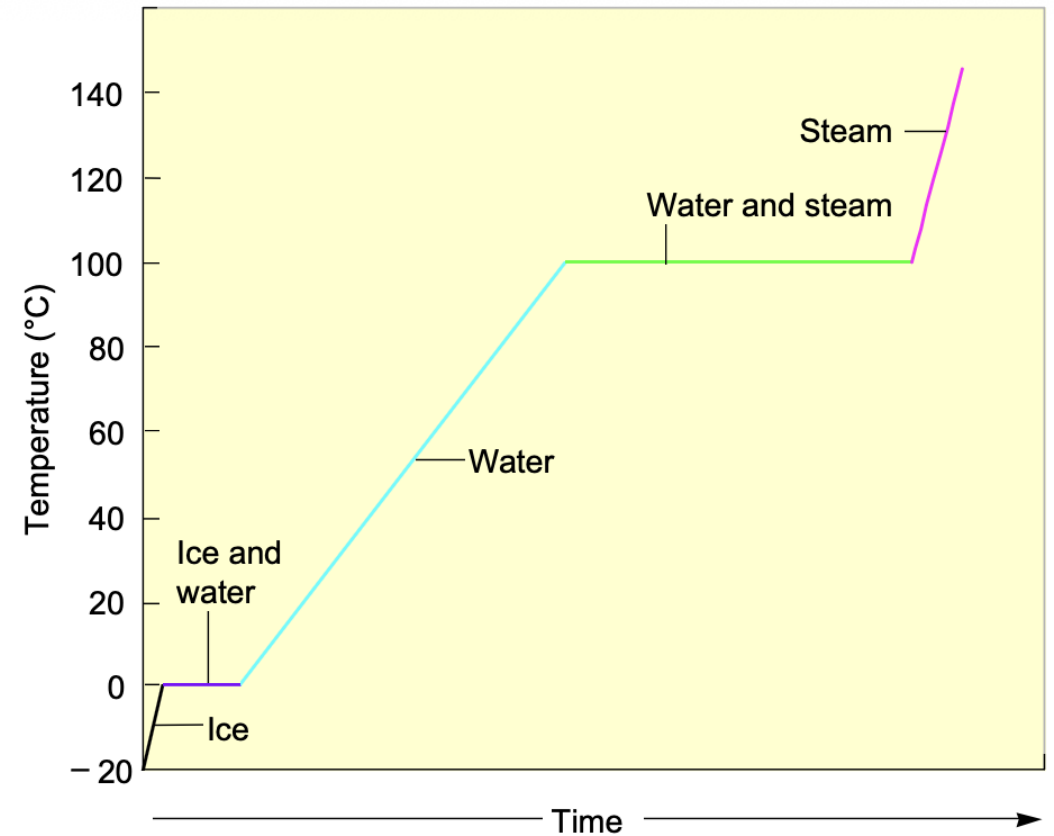
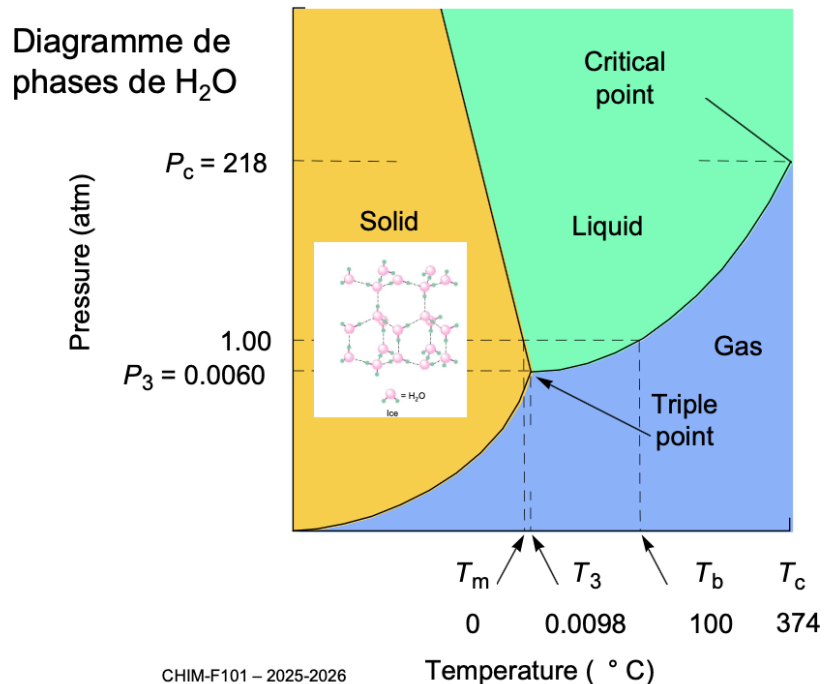


Diagramme de phase

Représente la phase dans laquelle se trouve un système en fonction de la **température** et la **pression**. *Dans quel état se trouve un corps selon p et T ?*



- Courbe d'équilibre liquide-vapeur donnée par Clausius-Clapeyron :

$$P^0(T) = cste \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{vap}^0}{RT}\right).$$

- Courbe d'équilibre solide-gaz : donnée par une exponentielle dépendante d'un terme d'énergie, ΔH_{sub}^0 .
- Point triple : tous les états se rejoignent.
- Point critique : au-delà duquel on ne différencie plus le liquide du gazeux.

! Particularité de l'eau : courbe solide-liquide... à trop haute pression, les liens H se cassent !

4.5. Les solutions idéales et réelles

Solutions idéales

Une solution est dite idéale si toutes les interactions (solvant-solvant, solvant-soluté, soluté-soluté) ont des ordres de grandeurs similaire, çad si la profondeur de leur puit de potentiel est similaire.

Il faut aussi que la taille du soluté et du solvant sont proches pour que leur volume soit additif.

Solutions idéales

- Les mélanges idéaux suivent la loi de Raoult.
- Pour une solution binaire idéale, les pressions de vapeur des composants valent :

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_A(l)$$

$$P_B = P_B^0 \cdot \chi_B(l)$$

P_A (P_B) est la pression de A(B) au-dessus de la solution.

P_A^0 (P_B^0) est la pression de vapeur de A(B) pur à la température considérée.

$\chi_A(l)$ ($\chi_B(l)$) est la fraction molaire de A(B) dans la solution.

$$\text{Avec } P_X^0 = cste \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{vap}^0}{RT}\right)$$

- La pression totale est donnée par

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) \cdot \chi_A(l)$$

- La composition de la phase vapeur peut être déduite :

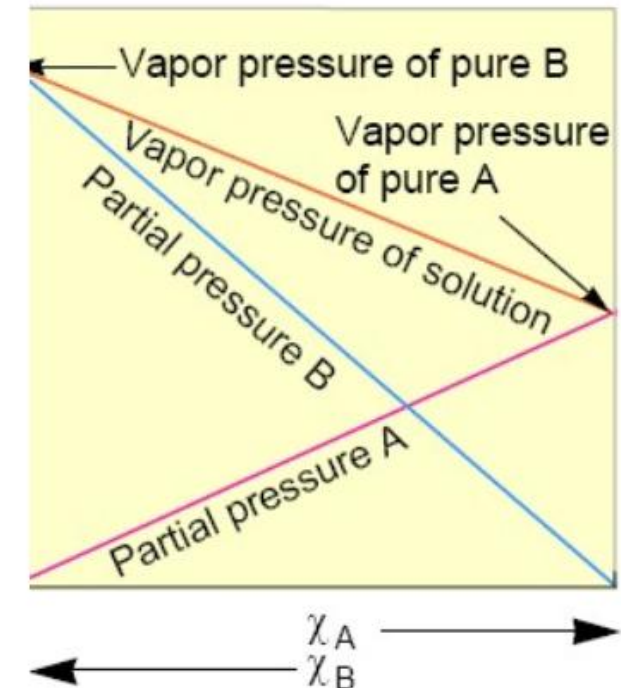
$$\chi_A(v) = P_A / (P_A + P_B)$$

Solutions idéales

Les droites de pressions partielles sont calculées à partir de la loi de Raoult.

A une température donnée, la molécule ayant la pression de vapeur la plus élevée est la plus **volatile**.

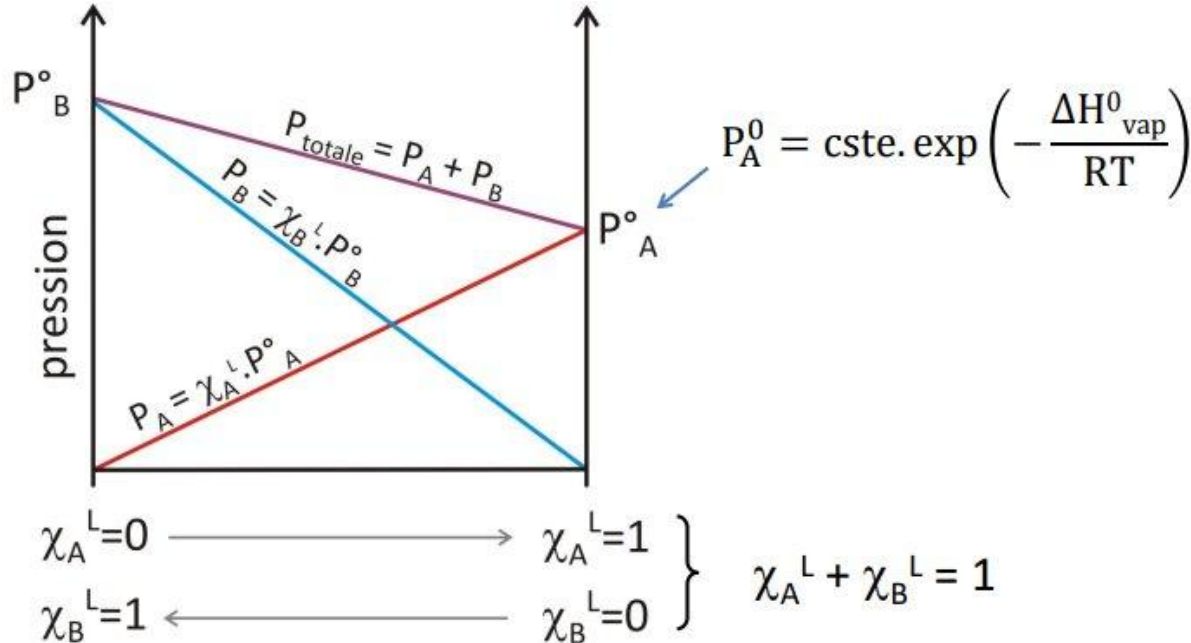
- Diagramme isotherme :



- Ici : B est plus volatil que A.

Solutions idéales

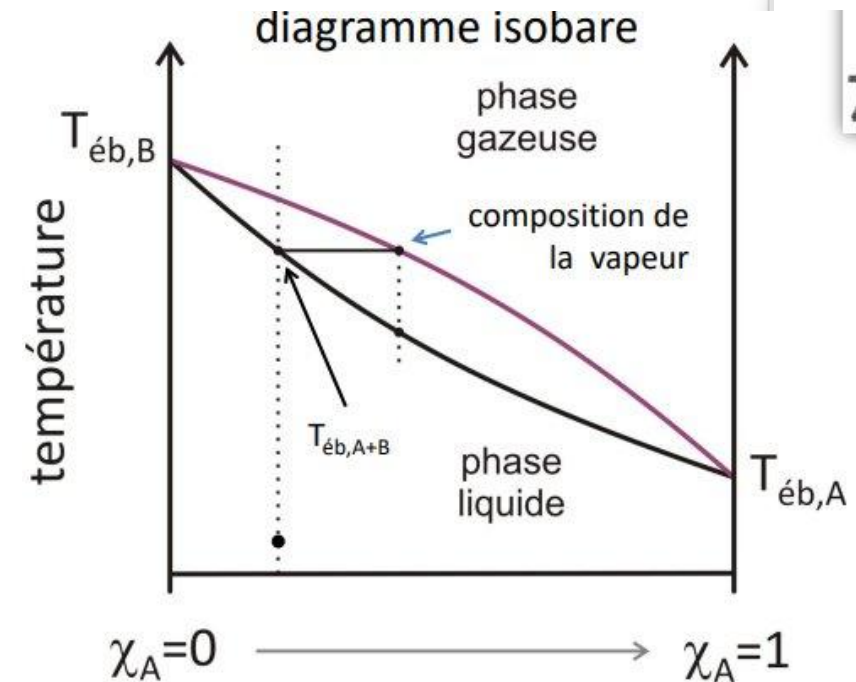
- **Diagramme isotherme** (T constante)
 - Exemple : B est plus volatil que A



Comme B est plus volatil, il a une pression de vapeur plus grande que A.

On reporte les couples (χ_A^L ; χ_A^V) jusqu'à l'obtention de 2 courbes en fuseau.

- **Diagramme isobare** (P constante)
 - Exemple : A est plus volatil que B



Comme B est moins volatil, il a une température d'ébullition plus grande que A.
 Rappel : $T_{\text{eb}} = T$ à laquelle $P_x^0 = P_{\text{atm}}$.

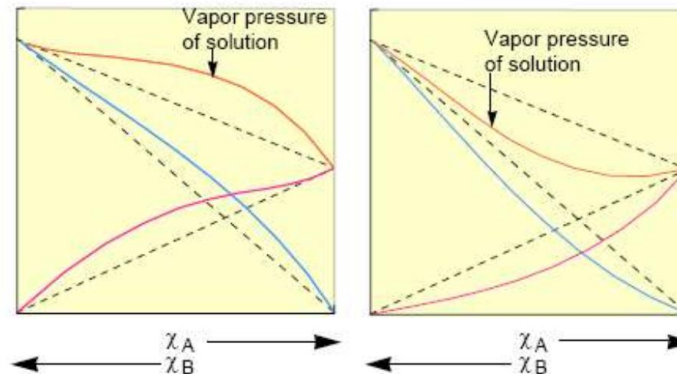
Solutions réelles

Elles présentent des déviations à Raoult car les interactions entre soluté et solvant ne sont pas égales (soit interaction $A-B > A-A, B-B$ ou inversement).

⇒ Déviation positive : $A-A, B-B > A-B$ donc $P_{\text{réel}} > P_{\text{Raoult}}$

⇒ Déviation négative : $A-A, B-B < A-B$ donc $P_{\text{réel}} < P_{\text{Raoult}}$

Diagrammes isothermes



- Déviations à la loi de Raoult !

Solutions réelles

Conséquences : azéotrope, mélange liquide qui agit comme un corps pur.

Azéotrope positif

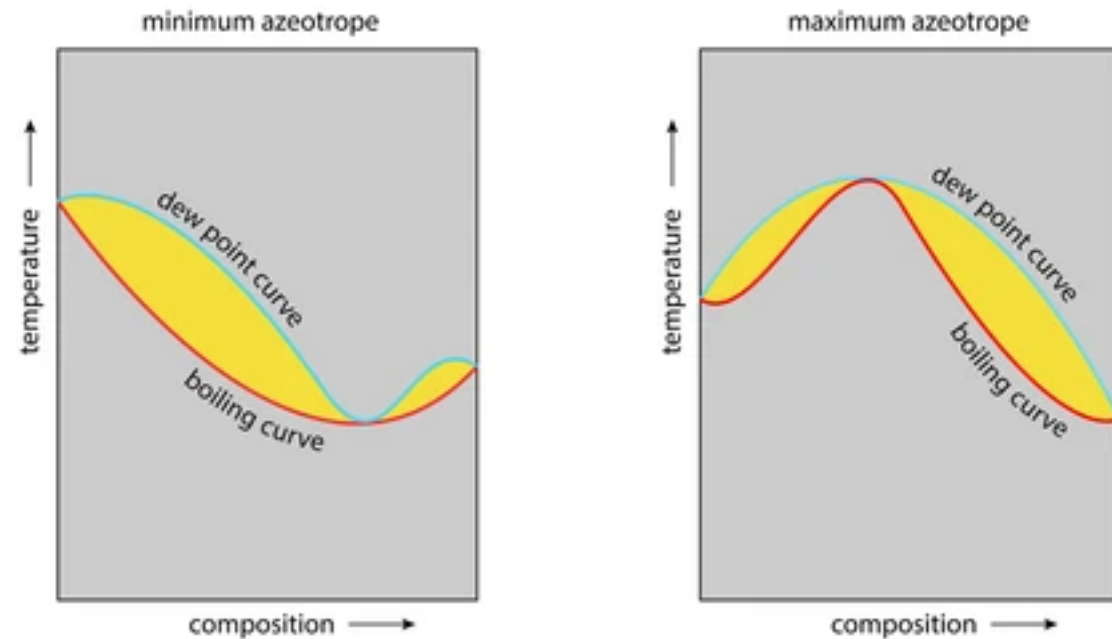
A une température donnée : $P > P_{\text{Raoult}}$

A une pression donnée : $T < T_{\text{Raoult}}$

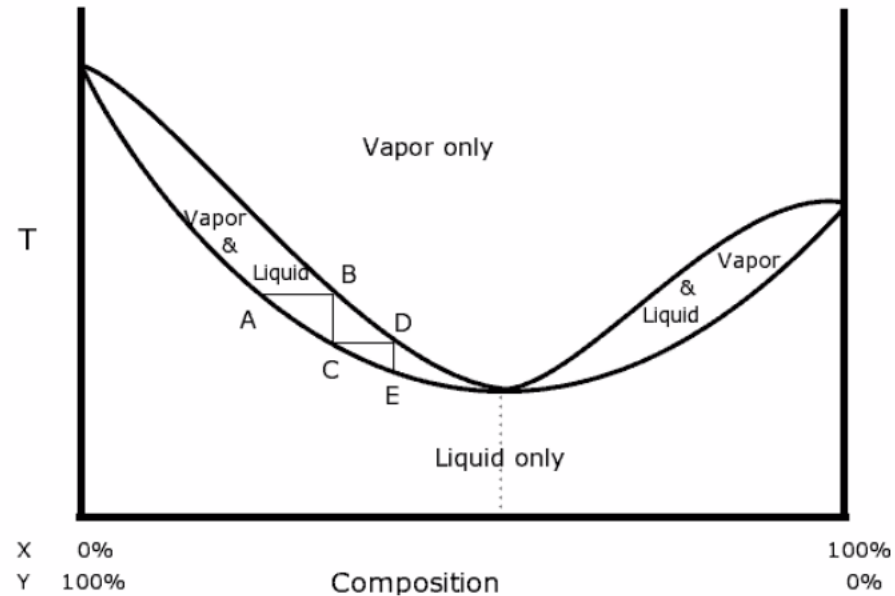
Azéotrop négatif

A une température donnée : $P < P_{\text{Raoult}}$

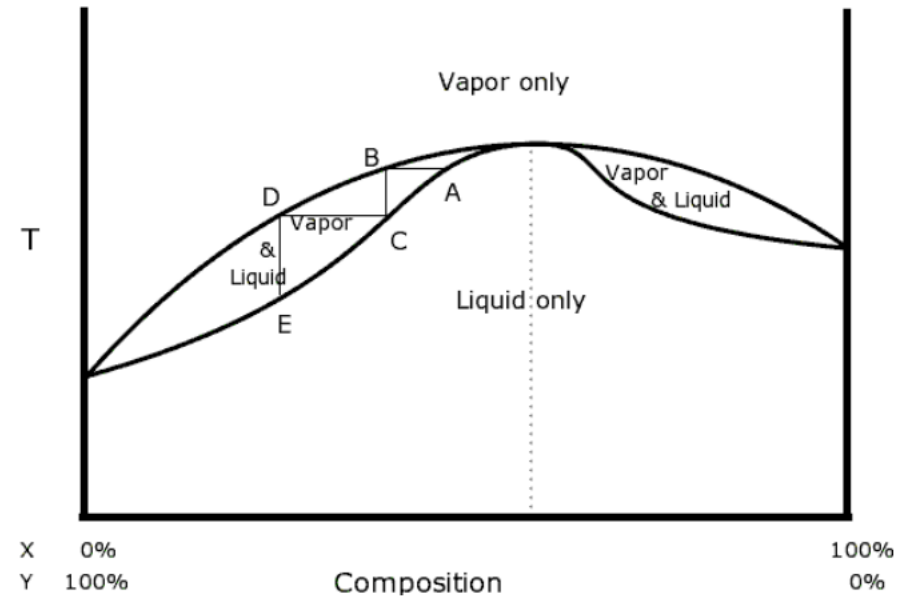
A une pression donnée : $T > T_{\text{Raoult}}$



Solutions réelles et distillation



Enrichissement en produit X (cycle de vaporisation et condensation jusqu'à l'azéotrope).



Eloignement progressif de l'azéotrope et appauvrissement en produit X.

Propriétés colligatives

Elevation ébullioscopique

L'introduction d'un soluté non volatil dans un solvant volatil induit une élévation de la température d'ébullition.

$$\Delta T_{éb} = K_b m_{sol}$$

K_b (K kg mol⁻¹) = constante ébullioscopique – ne dépend que de la nature du solvant.

m_{sol} (mol kg⁻¹) = molalité totale des solutés – ne dépend que du nombre de moles de soluté en solution.

Propriétés colligatives

Abaissement cryoscopique

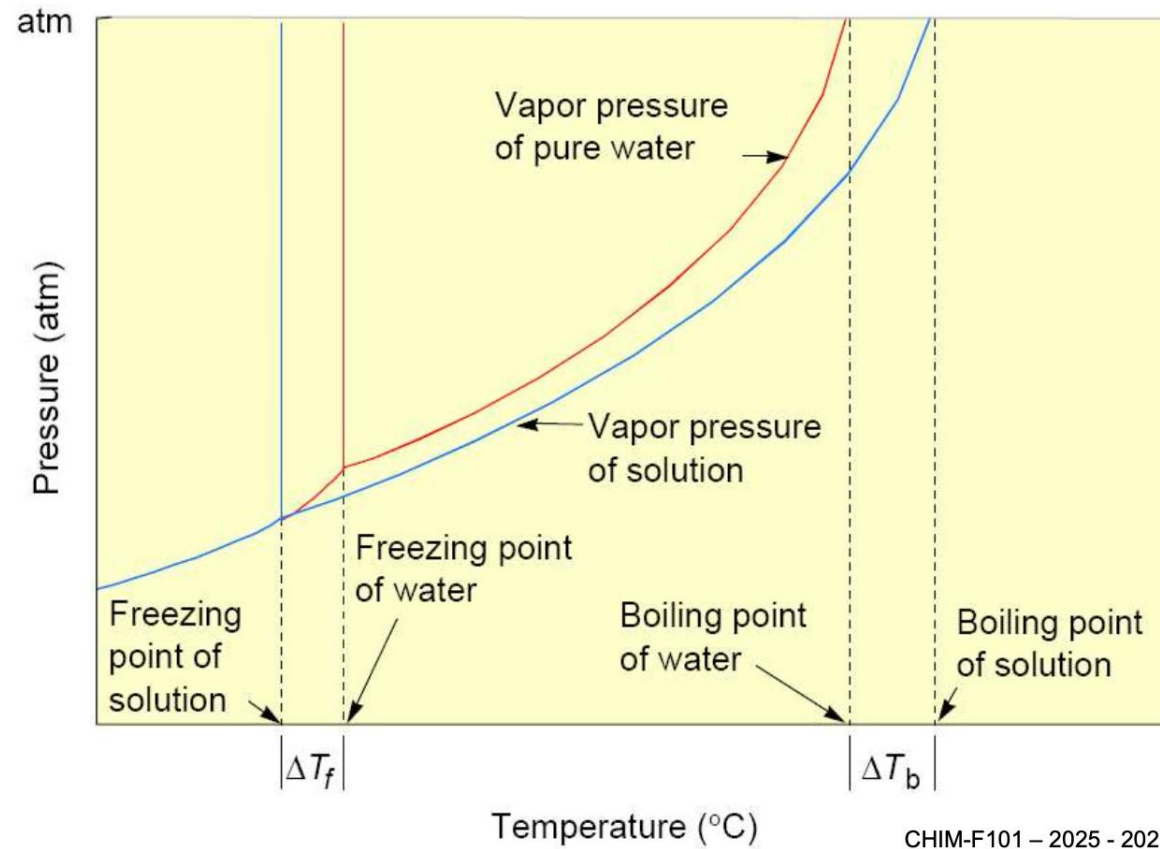
L'introduction d'un soluté non volatil dans un solvant volatil induit une diminution de la température de solidification.

$$\Delta T_s = K_{\text{cryo}} m_{\text{sol}}$$

K_{cryo} (K kg mol⁻¹) = constante cryoscopique – ne dépend que de la nature du solvant.

m_{sol} (mol kg⁻¹) = molalité totale des solutés – ne dépend que du nombre de moles de soluté en solution.

Propriétés colligatives



Propriétés colligatives

Pression osmotique

Excès de pression hydrostatique de la solution par rapport au solvant pur.

$$\Pi = C_{sol} R T$$

Π (atm) = pression osmotique.

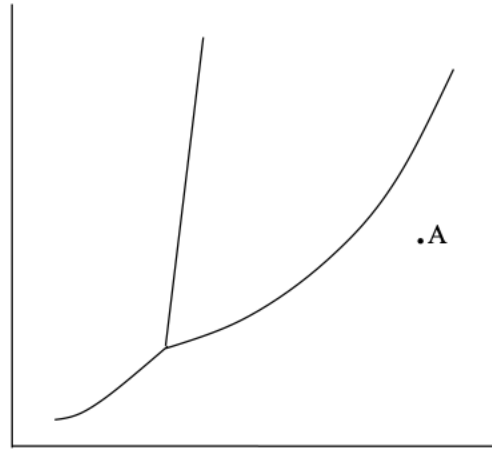
C_{sol} (mol L⁻¹) = molarité totale des solutés – ne dépend que du nombre de moles de soluté en solution.

R (L atm mol⁻¹ K⁻¹) = constante des gaz.

T (K) = température.

QUESTION 1

Soit le diagramme de phases d'un corps pur X :



Complétez $\Rightarrow$

	symbole	Unité (MKS)
ordonnée		
abscisse		

- a) Indiquez sur ce diagramme les phases solide, liquide, et gaz, par les lettres S, L, G, respectivement.
b) Indiquez par une flèche la courbe d'équilibre liquide – gaz.
c) Écrivez l'équation mathématique décrivant cette courbe.
d) Ce diagramme implique un rapport de densités entre les phases solide et liquide ; lequel ? Barrez ce qui est faux et justifiez votre réponse.
- $d_s > d_L$ $d_L > d_s$
- e) Placez sur le graphe un point B : ce point doit correspondre à un équilibre de phases et être tel que le trajet de A à B (tracez-le) soit une isobare sur laquelle se situent deux changements d'états.
f) Écrivez la formule la plus générale de la variance, et appliquez-la aux courbes tracées ainsi qu'au point triple en explicitant la valeur prise par chaque terme dans la formule.

formule générale $\Rightarrow$

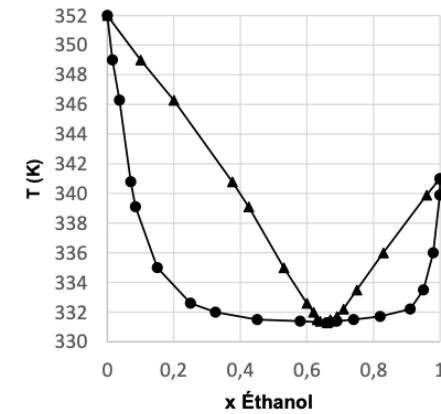
courbes $\Rightarrow$

point triple $\Rightarrow$

- g) Représentez (sur le graphe) par un pointillé ce que devient ce diagramme si l'on réalise un mélange homogène du corps X (volatil) avec une petite quantité d'un soluté non volatil.

Équilibre liquide-vapeur éthanol/hexane

P = 101.325 kPa



QUESTION 4

Soit le diagramme de phases décrivant l'équilibre liquide-vapeur du mélange éthanol-hexane.

- a) La mélange éthanol/hexane constitue-t-il une solution idéale ? Justifiez en termes d'interactions intermoléculaires en cochant dans le tableau ci-dessous les interactions pertinentes.

(DI = dipôle induit, DP = dipôle permanent, LH = lien hydrogène).

Substance	DI-DI	DP-DP	LH
éthanol	☐	☐	☐
hexane	☐	☐	☐

Conclusion : ceci est/n'est pas une solution idéale (barrer la mention incorrecte)

- b) Choix multiples à réponse unique ; justifiez votre choix en une phrase ! Attention : un choix sans justification correcte implique la nullité de la réponse.

- Ce graphe représente
 - des courbes isothermes.
 - des courbes isobares.
 - un azéotrope à maximum.
 - un eutectique.
 - Aucune des propositions.

Justification :

- La température d'ébullition de l'éthanol pur est égale à
 - 331,8 K.
 - 341 K.
 - 352 K.
 - Aucune des propositions.

Justification :

- Si on distille un mélange composé de 80% d'éthanol, la fraction de tête sera composée
 - d'azéotrope.
 - d'éthanol pur.
 - d'hexane pur.
 - Aucune des propositions.

Justification :

- Si on distille un mélange composé de 80% d'hexane, la fraction de queue sera composée
 - d'éthanol pur.
 - d'hexane pur.
 - d'un mélange 0,65/0,35 éthanol/hexane.
 - Aucune des propositions.

Justification :