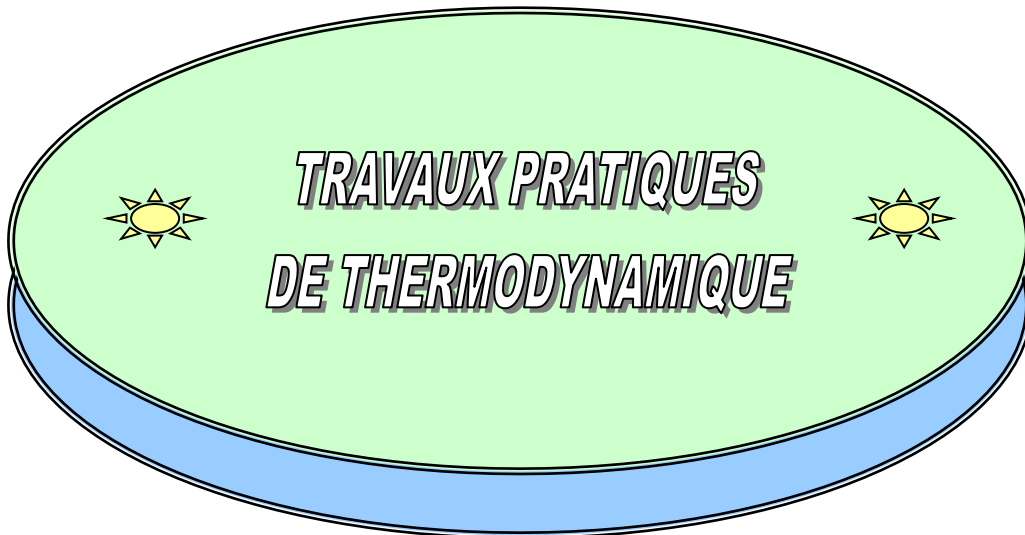


MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE A. MIRA – BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés



Auteurs : Madjid BERKANI & Abdelmalek ZAMOUCHE

2013 - 2014

Préface

Ce polycopié rassemble dix manipulations de travaux pratiques de thermodynamique. L'ensemble de ces expériences, réalisé pour les étudiants de 2^{ème} année (N5) et 3^{ème} année (N6), s'adresse actuellement aux étudiants de licence en Génie des Procédés.

Il est structuré de manière à appliquer les connaissances théoriques acquises en cours de thermodynamique. Néanmoins, nous avons rappelé les notions de base nécessaires pour pouvoir réaliser chaque manipulation et décrit avec précision le protocole opératoire.

Aussi ce manuel est le fruit de plusieurs années d'enseignement et d'encadrement. Il pourrait faire partie de la documentation de base dans le domaine du Génie des Procédés.

Les cinq premières manipulations sont relatives à l'application du premier principe de la thermodynamique par des mesures calorimétriques. Le reste des manipulations correspondent à l'établissement des diagrammes d'équilibres de phases des corps purs et solutions.

Les auteurs :

Madjid BERKANI, Professeur au Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes,
Université de Bejaia, Targa Ouzemmour, Algérie.
E-mail : berkanima@yahoo.fr

Abdelmalek ZAMOUCHE, Maître de Conférences au Département de Génie des Procédés,
Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Targa Ouzemmour, Algérie.
E-mail : zamoucheabdel@yahoo.fr

SOMMAIRE

Sécurité au laboratoire.....	1
<u>T. P N°1</u> : Détermination de la chaleur de dissolution.....	2
<u>T. P N°2</u> : Enthalpie de fusion de la glace.....	5
<u>T. P N°3</u> : Enthalpie de combustion du magnésium.....	8
<u>T. P N° 4</u> : Détermination des enthalpies de formation des sels hydratés.....	12
<u>T. P N°5</u> : Enthalpie de combustion d'une paraffine.....	19
<u>T. P N° 6</u> : Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation.....	21
<u>T. P N° 7</u> : Système liquide – liquide. Détermination de la température critique de dissolution.....	27
<u>T. P N° 8</u> : Volume molaire d'excès du système eau-éthanol.....	32
<u>T. P N°9</u> : Diagramme d'équilibre liquide – vapeur d'un système binaire	35
<u>T. P N°10</u> : Isothermes P – V et paramètres critiques de l'hexafluorure de soufre SF ₆	44
Annexe.....	54

SECURITE AU LABORATOIRE

L'exécution des travaux pratiques dans un laboratoire de chimie entraîne la manipulation de produits toxiques, inflammables, corrosifs et explosifs. L'accomplissement de ces travaux, peut être à l'origine d'accidents ou d'intoxications graves dont les effets sont immédiats ou cumulatifs.

Tout étudiant au laboratoire de chimie devrait être au courant des implications et des risques associés à la manipulation en cours. Par conséquent, il est impératif de connaître et d'appliquer rigoureusement les règles de sécurité.

- L'étudiant au laboratoire de chimie devrait être attentif et éviter tout comportement irréfléchi ou précipité.
- Il faut avoir connaissance du travail personnel et du travail réalisé par ses voisins et être conscient des dangers qu'ils peuvent présenter.
- Les accidents de laboratoire sont fréquemment provoqués par l'exécution trop rapide des opérations ; soit que l'on est pressé d'obtenir des résultats, soit que le temps disponible pour la manipulation semble insuffisant.
- L'étudiant chimiste doit adopter une approche méthodique, prudente et soignée, se concentrer sur ce qu'il est en train de faire, ne pas se laisser distraire.
- Il faut proscrire la préparation, la consommation et la conservation dans le laboratoire de nourritures et de boissons, afin d'éviter leur contamination accidentelle par des produits toxiques.
- Il est scrupuleusement interdit de fumer dans le laboratoire.
- Pour éviter les chutes ou les glissades accidentelles, on tient fermés les tiroirs et les portes des placards, on garde les allées libres en ne laissant pas entraîner par terre de petits objets comme des morceaux de verre, de la glace et on assèche immédiatement les endroits mouillés.
- Le port de blouse est obligatoire ; il doit être en tissu de coton, assez long pour protéger les jambes.
- Le port de gants et de lunettes peut être recommandé ou indispensable pour certaines manipulations.
- Eviter de laisser les produits chimiques s'accumuler sur les paillasse ni sous les hottes du laboratoire.
- Les flacons et récipients contenant des produits chimiques doivent être clairement étiquetés pour faciliter leur identification.
- Ne jeter pas des produits chimiques dans les éviers du laboratoire ; récupérer les dans des flacons.
- Utiliser des propipettes pour prélever des produits chimiques liquides.
- Après chaque fin de manipulation, nettoyer la paillasse, ranger dans les placards les produits chimiques et la verrerie utilisés.

T. P N° 1 : DETERMINATION DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION

T. P N° 1

DETERMINATION DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION

1. But du T. P :

- Obtenir d'abord la constante d'étalonnage du calorimètre utilisé.
- Déterminer ensuite la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau.

2. Détermination de la constante d'étalonnage du calorimètre :

2. 1. Manipulation :

- Laver le vase intérieur du calorimètre (figure 1) à l'eau de robinet ; ensuite rincer le à l'eau distillée.
- Mesurer la température initiale du calorimètre T_1 (température ambiante)
- Chauffer 100 ml d'eau distillée, préalablement mesurée par une éprouvette graduée de précision, dans un becher jusqu'à la température $T_2 = 50\text{ }^\circ\text{C}$.
- Verser l'eau chaude rapidement dans le calorimètre à l'aide d'un entonnoir puis agiter pendant 5 minutes pour que l'équilibre thermique s'établisse.
- Mesurer la température d'équilibre T_3 .

2. 2. Méthode de calcul :

Pour calculer la constante d'étalonnage du calorimètre on utilise les formules suivantes :

$$Q_1 = m c_{\text{eau}} \Delta T_1 \quad \text{avec : } \Delta T_1 = T_3 - T_2 \quad (1)$$

Où : Q_1 est la chaleur cédée par l'eau chaude.

c_{eau} est la capacité thermique massique de l'eau et égale à $1\text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

m est la masse d'eau versée.

La constante d'étalonnage C du calorimètre s'exprime par :

$$C = - Q_1 / \Delta T_2 \quad \text{avec : } \Delta T_2 = T_3 - T_1 \quad (2)$$

3. Détermination de la chaleur de dissolution :

3.1. Manipulation :

- Laver le vase intérieur du calorimètre à l'eau de robinet ; et rincer le ensuite à l'eau distillée.
- Verser 100 ml d'eau distillée, préalablement mesurée par une éprouvette graduée, dans le calorimètre. Attendre l'équilibre thermique et noter la température correspondante T_1 .
- Verser dans un tube à essai préalablement lavé à l'eau de robinet et rincé à l'eau distillée, 5 ml d'acide sulfurique concentré. Noter la densité et la concentration de l'acide utilisé.
- Boucher le tube avec un bouchon et peser.
- Verser le contenu de ce tube dans le calorimètre à l'aide d'un entonnoir.
- Peser une deuxième fois ce tube vide pour calculer la masse exacte de l'acide sulfurique versé dans le calorimètre.
- Mélanger bien pendant 5 minutes la solution obtenue et mesurer la température d'équilibre T_4

***SECURITE :** L'acide sulfurique est corrosif pour la peau et provoque de graves brûlures. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Ne jamais verser de l'eau dans ce produit. Il est conseillé de travailler sous la haute et d'utiliser gants pour le manipuler.*

3.2. Méthode de calcul :

Pour calculer la chaleur de dissolution Q_2 de l'acide sulfurique dans l'eau on utilise les formules suivantes :

$$Q_2 = - (C + C_{\text{solution}}) \Delta T_3 \quad \text{avec} \quad \Delta T_3 = T_4 - T_1 \quad (3)$$

Où : C est la constante d'étalonnage déterminée par les équations (1) et (2).

C_{solution} est la capacité de la solution donnée par la relation :

$$C_{\text{solution}} = (m_{\text{eau}} + m_{\text{acide}}) c_{\text{solution}} \quad (4)$$

m_{eau} : la masse d'eau distillée.

m_{acide} : la masse de l'acide sulfurique.

c_{solution} : la capacité thermique massique de la solution. On prendra :

$$c_{\text{solution}} \approx c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'enthalpie molaire de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau est donnée par :

$$\Delta H = Q_2 / n \quad \text{avec :} \quad n = m_{\text{acide}} / M \quad (5)$$

Où :

n est le nombre de moles de l'acide sulfurique.

m_{acide} est la masse de l'acide sulfurique versé dans le calorimètre.

M est la masse molaire de l'acide sulfurique.

4. Compte rendu :

- calculer la constante d'étalonnage du calorimètre C d'après les équations (1) et (2).
- En effectuant un bilan thermique, établir les formules précédentes (1), (2) et (3) ; et donner le sens physique de la constante d'étalonnage C .
- Calculer la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau.
- Calculer l'enthalpie molaire de dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau.
- Calculer l'erreur relative commise sur l'enthalpie molaire de dissolution.
- Quelles sont les facteurs influençant l'expérience.
- Faites les conclusions nécessaires.

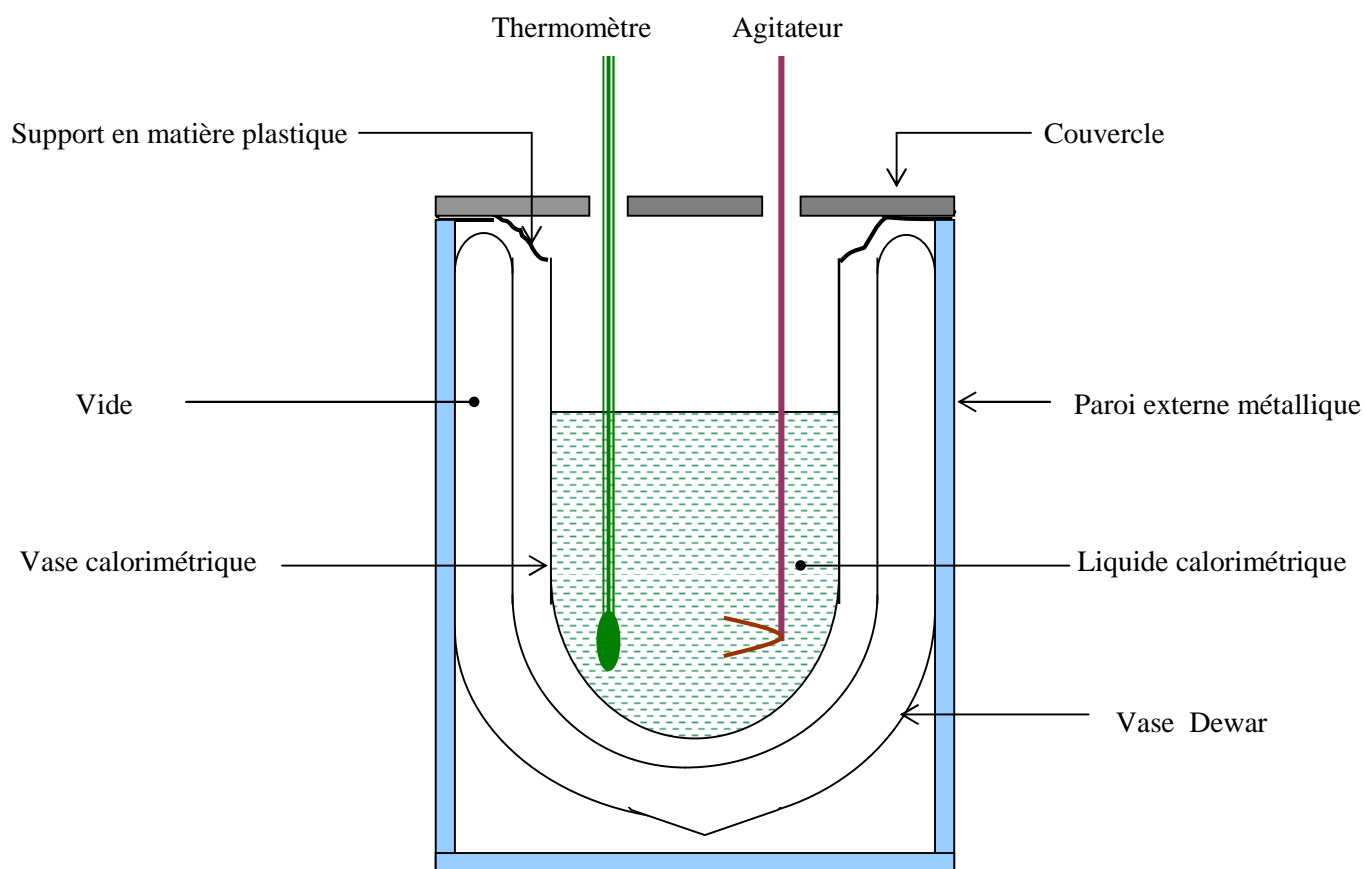


Figure 1 : Calorimètre du type Dewar

T. P N ° 2 : ENTHALPIE DE FUSION DE LA GLACE

T. P N° 2

ENTHALPIE DE FUSION DE LA GLACE

1. But du T. P :

- Obtenir d'abord la constante d'étalonnage du calorimètre utilisé.
- Déterminer ensuite la chaleur latente de la glace.

2. Détermination de la constante d'étalonnage du calorimètre :

2. 1. Manipulation :

- Laver le vase intérieur du calorimètre (figure 1) à l'eau de robinet ; ensuite rincer le à l'eau distillée.
- Mesurer la température initiale du calorimètre T_1 (température ambiante)
- Chauffer 100 ml d'eau distillée, préalablement mesurée par une éprouvette graduée de précision, dans un becher jusqu'à la température $T_2 = 50$ °C.
- Verser l'eau chaude rapidement dans le calorimètre à l'aide d'un entonnoir puis agiter pendant 5 minutes pour que l'équilibre thermique s'établisse.
- Mesurer la température d'équilibre T_3 .

2. 2. Méthode de calcul :

Pour calculer la constante d'étalonnage du calorimètre on utilise les formules suivantes :

$$\boxed{Q_1 = m c_{\text{eau}} \Delta T_1} \quad \text{avec : } \Delta T_1 = T_3 - T_2 \quad (1)$$

Où : Q_1 est la chaleur cédée par l'eau chaude.

c_{eau} est la capacité thermique massique de l'eau et égale à $1 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

m est la masse d'eau versée.

La constante d'étalonnage C du calorimètre s'exprime par :

$$\boxed{C = - Q_1 / \Delta T_2} \quad \text{avec : } \Delta T_2 = T_3 - T_1 \quad (2)$$

3. Détermination de la chaleur latente de la glace :

3.1. Manipulation :

- Laver le vase intérieur du calorimètre à l'eau de robinet ; et rincer le ensuite à l'eau distillée.
- Verser 100 ml d'eau distillée, préalablement mesurée par une éprouvette graduée, dans le calorimètre. Attendre l'équilibre thermique et noter la température correspondante T_1 .
- Prendre un gros glaçon de glace fondante, contenue dans un récipient en présence d'eau liquide. La température du glaçon T_4 est alors égale à $0\text{ }^\circ\text{C}$.
- Peser le glaçon dans une capsule et noter la masse totale m_a .
- Introduire le glaçon dans le calorimètre.
- Peser une deuxième fois la capsule vide et noter la masse m_b pour calculer la masse exacte du glaçon introduit dans le calorimètre.
- Agiter régulièrement le mélange jusqu'à ce que le glaçon ait complètement fondu. Noter la température d'équilibre T_5 .

3.2. Méthode de calcul :

La chaleur latente de fusion de la glace Q_2 est calculée d'après l'équation suivante :

$$Q_2 = \frac{(C + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}) \Delta T_3 + m_{\text{glace}} c_{\text{eau}} \Delta T_4}{m_{\text{glace}}} \quad (3)$$

avec $\Delta T_3 = T_1 - T_5$ et $\Delta T_4 = T_4 - T_5$

C est la constante d'étalonnage déterminée par les équations (1) et (2).

m_{eau} : la masse d'eau distillée.

m_{glace} : la masse de la glace.

$c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'enthalpie molaire de fusion de la glace est donnée par :

$$\Delta H_{\text{fus}} = Q_2 \cdot M$$

avec : $n = m_{\text{glace}} / M$ (4)

Où : n est le nombre de moles de la glace.

m_{glace} est la masse de la glace introduite dans le calorimètre.

M est la masse molaire de la glace.

4. Compte rendu :

- calculer la constante d'étalonnage du calorimètre C d'après les équations (1) et (2).
- En effectuant un bilan thermique, établir les formules précédentes (1), (2) et (3) ; et donner le sens physique de la constante d'étalonnage C .
- Calculer la chaleur latente de fusion de la glace.
- Calculer l'enthalpie molaire de fusion de la glace.
- Comparer la valeur expérimentale obtenue avec celle donnée dans la littérature.
- Calculer l'erreur relative commise sur l'enthalpie molaire de fusion.
- Quelles sont les facteurs influençant l'expérience.
- Faites les conclusions nécessaires.

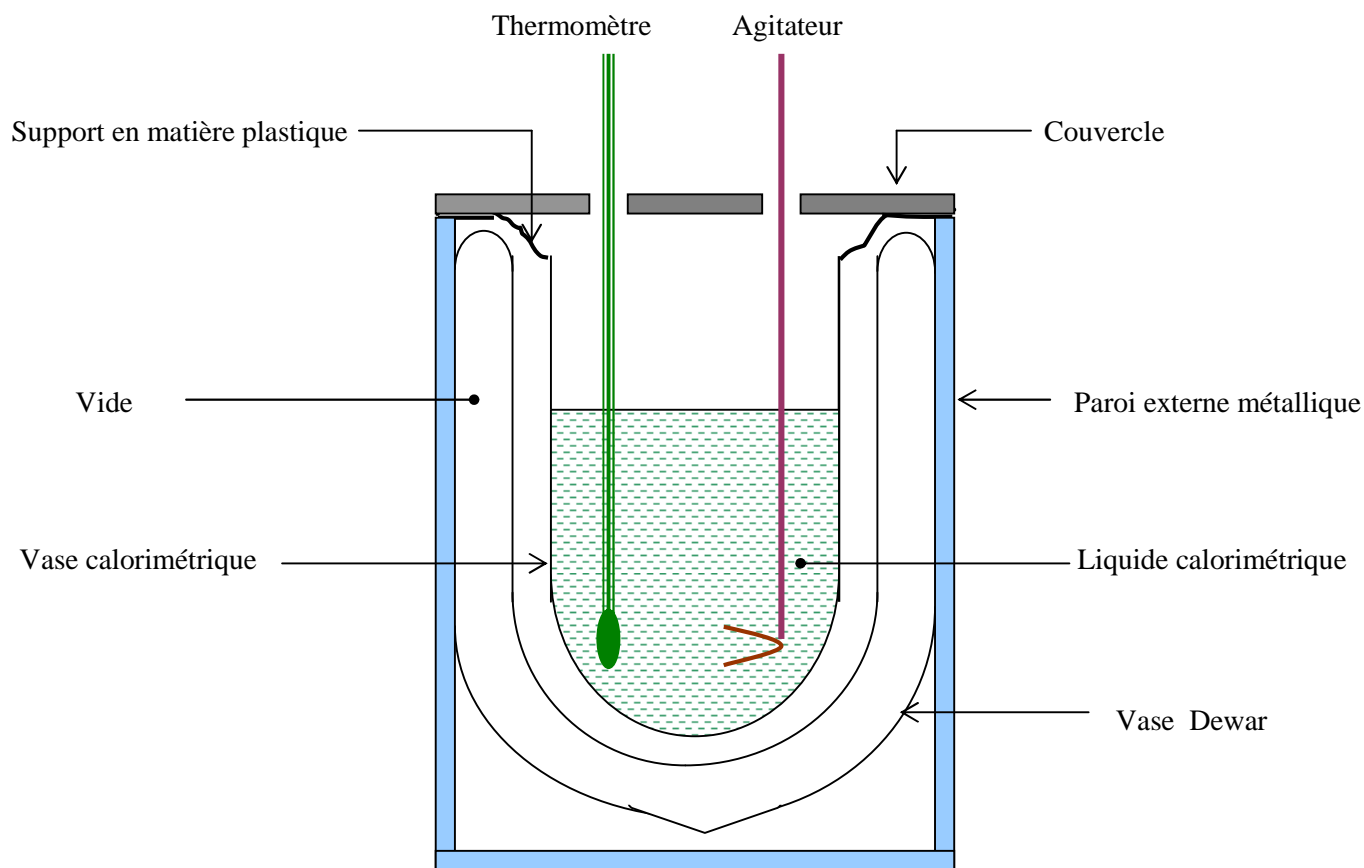


Figure 1 : Calorimètre du type Dewar

T. P N° 3 : ENTHALPIE DE COMBUSTION DU MAGNESIUM

T. P N° 3

ENTHALPIE DE COMBUSTION DU MAGNESIUM

1. But du TP :

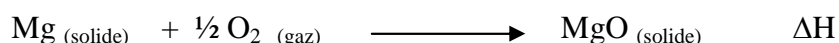
- Déterminer les chaleurs de dissolution du magnésium et de l'oxyde de magnésium dans l'acide chlorhydrique aqueux.
- En déduire ensuite l'enthalpie de combustion du magnésium.

2. Introduction :

La variation d'enthalpie d'une réaction est indépendante de la façon dont le phénomène s'est passé. Elle ne dépend que des états initial et final et est indépendante du chemin parcouru.

Lorsqu'un phénomène ne peut être étudié directement dans le calorimètre (considérez le résultat de la combustion du magnésium dans nos gobelets en polystyrène), on imagine une suite (cycle de Hess) de réactions dont la variation d'enthalpie est mesurable et qui permettent de passer de l'état initial (les réactifs) à l'état final (les produits) de la réaction étudiée. Prenons l'exemple de la combustion du magnésium dans l'oxygène qui ne peut être réalisée dans notre calorimètre.

La réaction de combustion du magnésium est représentée par l'équation :

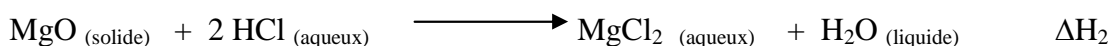


On va étudier successivement les réactions concernant :

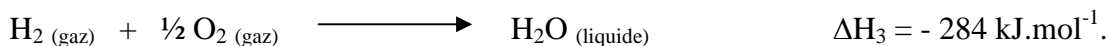
- l'attaque du magnésium par l'acide chlorhydrique :



- puis l'attaque de l'oxyde de magnésium par l'acide chlorhydrique :



- l'enthalpie de formation de l'eau est connue (tables) :



En se basant sur la *loi de Hess*, on peut déduire l'enthalpie de combustion ΔH du magnésium dans l'oxygène :

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3$$

3. Manipulation :

3.1. Dissolution du magnésium dans l'acide chlorhydrique :

- Verser 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1M, préalablement mesurée par une éprouvette graduée, dans le calorimètre (gobelet en polystyrène). Noter la température initiale T_1 de l'acide (température ambiante).
- Peser environ 0,5 g de poudre de magnésium dans une capsule.
- Ajouter le magnésium à l'acide contenu dans le calorimètre.
- Agiter délicatement avec un thermomètre jusqu'à ce que le magnésium soit dissout. Noter la température finale T_2 (température maximale).

3.2. Dissolution de l'oxyde de magnésium dans l'acide chlorhydrique :

- Laver le calorimètre à l'eau de robinet ; ensuite rincer le à l'eau distillée.
- Verser 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1M, préalablement mesurée par une éprouvette graduée, dans le calorimètre. Noter la température initiale T_1 .
- Peser environ 0,5 g d'oxyde de magnésium dans une capsule.
- Ajouter l'oxyde de magnésium à l'acide contenu dans le calorimètre.
- Agiter délicatement avec un thermomètre jusqu'à ce que l'oxyde de magnésium soit dissout. Noter la température finale T_3 (température maximale).

4. Méthode de calcul :

4.1. Détermination de la chaleur de dissolution du magnésium :

On calcule la chaleur de dissolution Q_1 du magnésium dans l'acide chlorhydrique d'après l'équation suivante :

$$Q_1 = - m c \Delta T_1$$

$$\text{avec : } \Delta T_1 = T_2 - T_1 \quad (1)$$

Où :

c est la capacité thermique massique de la solution. On prendra :

$$c \approx c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

m : la masse de la solution.

L'enthalpie molaire de dissolution du magnésium dans l'acide chlorhydrique est donnée par :

$$\boxed{\Delta H_1 = Q_1 / n_1} \quad \text{avec : } n_1 = m_1 / M_1 \quad (2)$$

Où :

n_1 est le nombre de moles du magnésium.

m_1 est la masse du magnésium introduit dans le calorimètre.

M_1 est la masse molaire du magnésium.

4. 2. Détermination de la chaleur de dissolution de l'oxyde de magnésium :

On calcul la chaleur de dissolution Q_2 de l'oxyde de magnésium dans l'acide chlorhydrique d'après l'équation suivante :

$$\boxed{Q_2 = - m c \Delta T_2} \quad \text{avec : } \Delta T_2 = T_3 - T_1 \quad (3)$$

Où :

c est la capacité thermique massique de la solution. On prendra :

$c \approx c_{\text{eau}} = 1 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

m : la masse de la solution.

L'enthalpie molaire de dissolution de l'oxyde de magnésium dans l'acide chlorhydrique est donnée par :

$$\boxed{\Delta H_2 = Q_2 / n_2} \quad \text{avec : } n_2 = m_2 / M_2 \quad (4)$$

Où :

n_2 est le nombre de moles de l'oxyde de magnésium.

m_2 est la masse de l'oxyde de magnésium introduit dans le calorimètre.

M_2 est la masse molaire de l'oxyde de magnésium.

SECURITE :

- *l'acide chlorhydrique est corrosif pour la peau et provoque des brûlures. L'inhalation de ses vapeurs provoque l'irritation des voies respiratoires. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.*

- *Le magnésium est très inflammable. Conserver à l'abri de l'humidité. Au contact de l'eau, dégage des gaz extrêmement inflammables. En cas d'incendie, ne pas utiliser d'eau. L'inhalation de la poussière provoque l'irritation des voies respiratoires. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Les lunettes de sécurité sont recommandées durant cette manipulation.*

5. Compte rendu :

- a) En effectuant un bilan thermique, établir les équations (1) et (3).
- b) Calculer les chaleurs de dissolution Q_1 et Q_2 .
- c) Calculer les enthalpies ΔH_1 et ΔH_2 . En déduire l'enthalpie de combustion ΔH du magnésium dans l'oxygène.
- d) En utilisant les tables thermodynamiques, calculer ΔH . Comparer les deux valeurs.
- e) Calculer l'erreur relative commise sur l'enthalpie de combustion.
- f) Quelles sont les facteurs influençant l'expérience.
- g) Faites les conclusions nécessaires.

**T. P N° 4 : DETERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES
SELS HYDRATES**

T. P N° 4

DETERMINATION DES ENTHALPIES DE FORMATION DES SELS HYDRATES

1. But du TP :

- Déterminer les chaleurs de dissolution des sels hydratés et déshydraté de sulfate de cuivre dans l'eau.
- En déduire ensuite l'enthalpie d'hydratation du sulfate de cuivre.

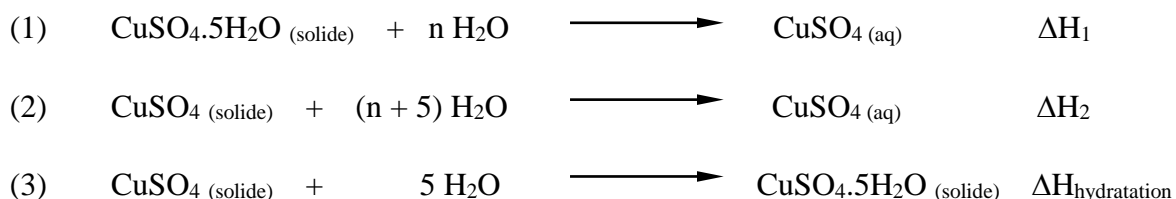
2. Principe :

L'enthalpie molaire de formation des sels hydratés est égale à la quantité de la chaleur qui s'accompagne lors de la formation d'une mole du sel hydraté (solide cristallin) à partir du sel déshydraté et de la quantité d'eau correspondante.

Sur le plan pratique, on déterminera expérimentalement, par calorimétrie, les chaleurs de dissolution des sels hydratés et déshydratés du sulfate de cuivre dans un large excès d'eau. A l'aide de la loi de HESS, on déduit l'enthalpie d'hydratation du sulfate de cuivre.

Dans cette manipulation, il s'agit de déterminer l'enthalpie de formation du sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Considérons les réactions suivantes :



Si ΔH_1 est l'enthalpie de dissolution du sulfate de cuivre hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans un large excès d'eau et ΔH_2 l'enthalpie de dissolution du sulfate de cuivre déshydraté CuSO_4 dans un large excès d'eau, l'enthalpie d'hydratation $\Delta H_{\text{hydratation}}$ du sulfate de cuivre est déduite de la réaction 3.

Selon la loi de HESS :

$$\Delta H_{\text{hydratation}} = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

(4)

Ainsi, en mesurant ΔH_1 et ΔH_2 on peut obtenir l'enthalpie de formation du sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Pour réaliser l'expérience correctement, il faut tenir compte du fait que pour obtenir l'état final des solutions à la même concentration, il est nécessaire de prendre une quantité de l'eau bien déterminée (n moles pour la première réaction et $(n + 5)$ pour la deuxième) avec des mêmes quantités de CuSO_4 et de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

3. Appareillage calorimétrique :

Pour déterminer les chaleurs de dissolution des sels dans l'eau on utilise un calorimètre PARR 1451 à température ambiante ($20^\circ < t < 30^\circ \text{C}$) muni d'un enregistreur.

Les parties principales du calorimètre PARR sont représentées schématiquement sur la figure 1.

3. 1. Mode d'emploi du calorimètre :

Dans le vase Dewar, on met la cellule calorimétrique qui peut contenir jusqu'à 1 - 1,5 grammes du composé à l'état solide ou jusqu'à 20 ml du composé à l'état liquide. Le vase Dewar doit être rempli avec au moins 90ml de la phase liquide à étudier, mais pas plus de 120 ml. La variation de la température au cours de l'expérience est déterminée à l'aide d'un enregistreur lié directement au calorimètre. On obtient ainsi des thermogrammes.

Chaque expérience effectuée dans le calorimètre peut être divisée en trois périodes :

- **préparatoire**, pendant laquelle les réactifs sont isolés l'un de l'autre chimiquement, mais ils arrivent à la fin de cette étape à leur équilibre thermique, ainsi que tout le système calorimétrique.
- **réactionnelle**, quand les réactifs entrent en contact, la réaction chimique correspondante a lieu en produisant une variation d'enthalpie du système considéré.
- **post - réactionnelle**, où le système thermodynamique arrive à son nouvel état d'équilibre.

La durée de chaque expérience est généralement de 10 à 15 mn. L'exemple d'une réaction chimique exothermique est donné schématiquement sur la figure 2.

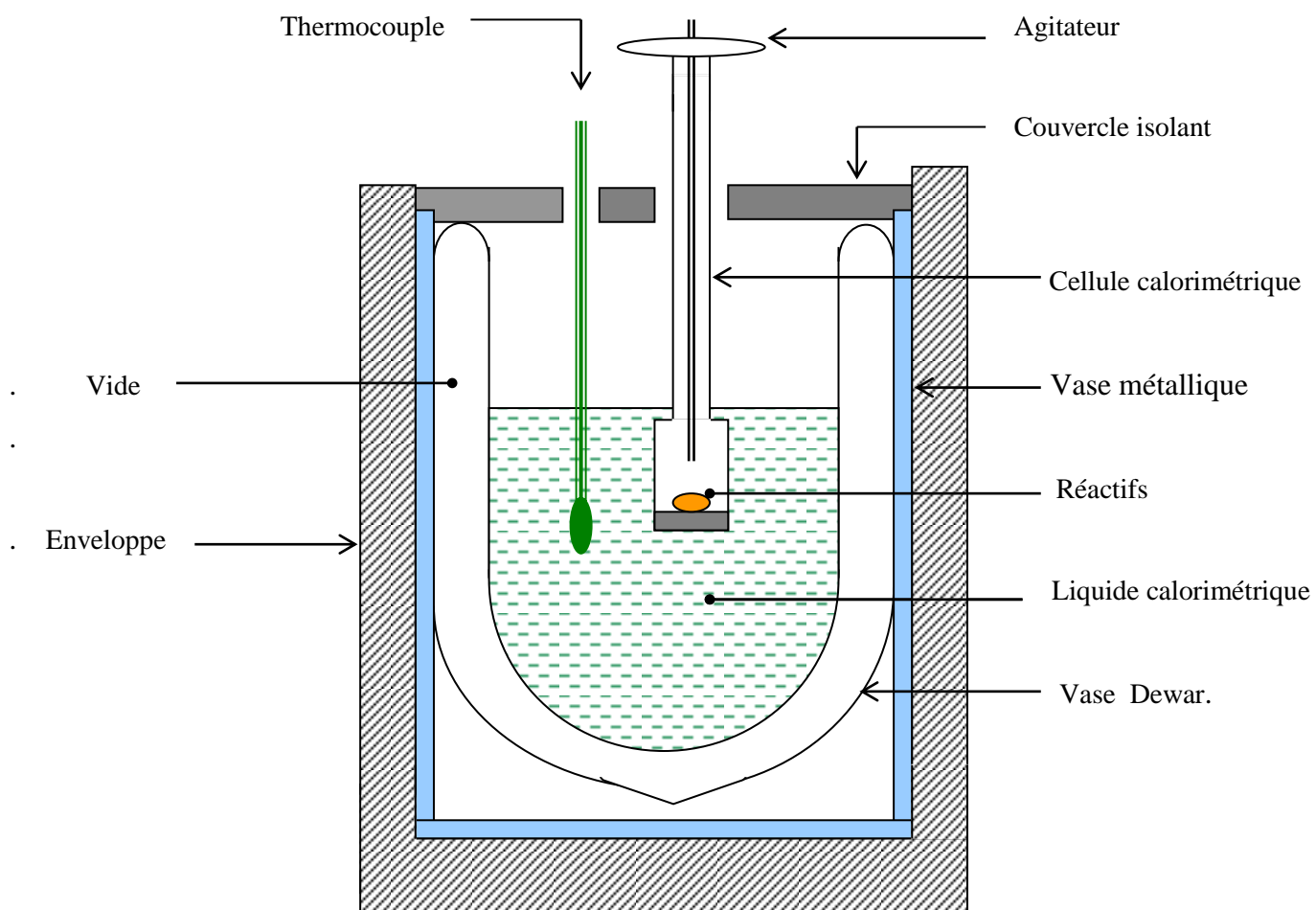


Figure 1 : Schéma du calorimètre PARR

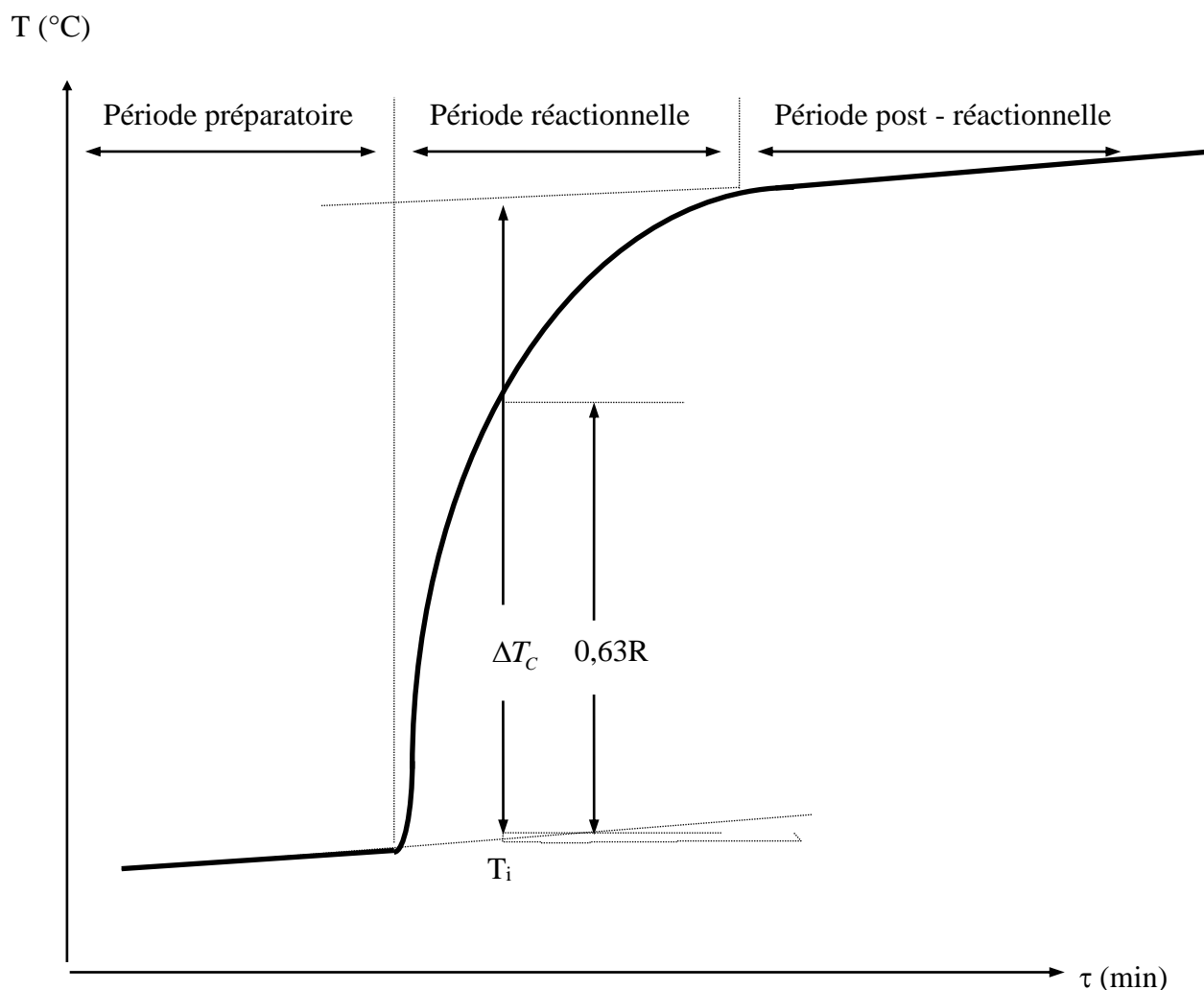


Figure 2 : Thermogramme d'une réaction exothermique. $T = f(\tau)$

Le calorimètre PARR permet de mesurer la température dans l'intervalle ($20^\circ - 30^\circ\text{C}$), pour lequel le changement du potentiel est linéaire et chaque 10 mv, correspondent à une variation de température de $0,1^\circ\text{C}$.

A l'aide d'un pont potentiométrique spécial, incorporé dans le calorimètre, on peut choisir le point de repère (ligne de base) entre 20° et 30°C , ainsi qu'on peut mettre l'échelle correspondante à la variation de la température, soit : $0,1^\circ$; 1° ou 10°C .

La valeur de la vraie température sera la somme de la valeur de la température correspondant au point de repère (ligne de base) et de l'écart obtenu sur l'échelle choisie.

Sur le tableau du calorimètre PARR on trouve cinq positions possibles du sélecteur :

- OFF : le calorimètre ne fonctionne pas.
- ZERO : pour ajuster le pont incorporé à potentiel zéro .
- NULL : pour ajuster le pont incorporé à la température 20°C.
- CAL : pour ajuster toute l'échelle du pont incorporé à 1000 mv (1 V) qui correspond à la température supérieure exactement de 10° C au pont incorporé à potentiel zéro.
- READ : La lecture de la valeur de la température dans le vase calorimétrique.

3. 2. Analyse des thermogrammes :

Pour déterminer la vraie variation de température produite par la réaction chimique dans le vase Dewar, il faut localiser sur le thermogramme un point où la valeur de la température est arrivé à 63 % de son augmentation totale. Ceci peut être fait par une procédure graphique, présentée sur la figure 2.

Sur le thermogramme obtenu pendant une expérience (ici une réaction exothermique), il faut extrapoler la droite de la période post - réactionnelle vers le début de la réaction chimique. Ensuite, extrapoler la droite de la période préparatoire vers le côté droit pour arriver à la période réactionnelle.

Il faut mesurer après, la distance verticale R entre deux droites extrapolées au point situé au milieu de la période réactionnelle et multiplier cette distance R par 0,63. Glisser ensuite la règle sur la droite extrapolée de la période préparatoire jusqu'à l'intersection avec la courbe de la période réactionnelle où la verticale fait exactement 0,63 de sa hauteur.

Ensuite, on trace une verticale passant par ce point et on détermine la température initiale T_i et la température finale T_f dans les points d'intersection de cette verticale avec les droites obtenues après l'extrapolation des horizontales (ou des droites dans le cas réel) des périodes préparatoires et post - réactionnelles. Ensuite, on calcule la variation corrigée de la température ΔT_c , comme suit :

$$\Delta T_c = T_f - T_i$$

3. 3. Détermination de la variation d'enthalpie :

La chaleur échangée de dissolution du sel de sulfate de cuivre dans l'eau est calculée à partir de l'équation :

$$Q = -E. \Delta T_c$$

Où : E est l'équivalent énergétique (ou constante d'étalonnage) du calorimètre et de son contenu, qui peut être exprimé en cal. K⁻¹ ou J. K⁻¹. En pratique, la détermination de la constante d'étalonnage, E, est réalisée avec est le TRIS (tris (hydroxyméthyl) aminométhane) dont la quantité de chaleur dégagée Q_E est connue avec précision. L'étalonnage du calorimètre donne :

$$E = 507 \text{ J. K}^{-1}$$

La variation d'enthalpie molaire est donnée par l'équation :

$$\Delta H_T = Q / n$$

Où : n est le nombre de mole du sel, T est la température expérimentale. Elle correspond à la température prise au point 0,63R du thermogramme, soit : T_{0,63R}.

4. Mode opératoire :

4. 1. Détermination de la chaleur de dissolution de CuSO₄.5H₂O :

- Laver le vase Dewar et la cellule calorimétrique ; ensuite bien essuyer la cellule.
- Peser 1 g de cristallohydrate (CuSO₄.5H₂O), en poudre bleu, dans une capsule en porcelaine ou en verre. Si le cristallohydrate se trouve sous forme de cristaux ou granulé, il faut le réduire en poudre (pour faciliter sa dissolution).

- Mettre ensuite 100 ml d'eau distillée, préalablement chauffée à une température de 25 °C, dans le vase Dewar du calorimètre.
- Mettre dans la cellule rotative fermée par le disque en Téflon le sel pesé. Plonger la cellule dans le vase Dewar et brancher le calorimètre.
- Mettre en marche l'agitateur pendant 15 minutes pour homogénéiser la température et établir plus rapidement l'équilibre thermique du système calorimétrique.
- Dès que la température est stabilisée, on fait tomber l'échantillon de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, à l'aide d'une baguette en verre, dans l'eau et on suit l'évolution de la température en fonction du temps. On obtient ainsi, un thermogramme.

4. 2. Détermination de la chaleur de dissolution de CuSO_4 :

- Laver le vase Dewar et la cellule calorimétrique ; ensuite bien essuyer la cellule.
- Peser 1 g de cristalhydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans une capsule en porcelaine ou en verre ; ensuite chauffer le dans un becher, sur une plaque chauffante, jusqu'à la formation du sel déshydraté (lors de la disparition de la couleur bleu).
- Peser le sel déshydraté (CuSO_4) obtenu dans une capsule. Noter la masse exacte du sel.
- Mettre ensuite 100 ml d'eau distillée, préalablement chauffée à une température de 25 °C, dans le vase Dewar du calorimètre.
- Répéter avec ce deuxième échantillon la même expérience que précédemment.

SECURITE : *Le sulfate de cuivre hydraté est un produit nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux et la peau. En cas de contact avec la peau: laver abondamment à l'eau. En cas de contact avec les yeux: rincer abondamment à l'eau, en maintenant les paupières écartées.*

5. Compte rendu :

- Analyser les deux thermogrammes obtenus et déterminer graphiquement les températures T_i , T_f , $T_{0,63R}$ et ΔT_c .
- Soit Q_1 la chaleur de dissolution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau et Q_2 la chaleur de dissolution de CuSO_4 . Calculer Q_1 et Q_2 .
- Calculer les enthalpies ΔH_1 et ΔH_2 . En déduire l'enthalpie d'hydratation : $\Delta H_{\text{hydratation}}$
- En utilisant les tables thermodynamiques, calculer $\Delta H_{\text{hydratation}}$. Comparer les deux valeurs.
- Evaluer l'erreur relative sur l'enthalpie d'hydratation.
- Faites les conclusions nécessaires concernant ce TP.

T. P N° 5 : ENTHALPIE DE COMBUSTION D'UNE PARAFFINE

T. P N° 5

ENTHALPIE DE COMBUSTION D'UNE PARAFFINE

1. But du TP :

- Déterminer la quantité de chaleur libérée par la combustion de la cire d'une chandelle.
- En déduire ensuite l'enthalpie molaire de combustion de la cire.

2. Introduction :

La combustion d'une substance comme le bois ou le charbon libère une certaine quantité d'énergie sous forme de chaleur. Cette énergie ou chaleur de combustion a été tout simplement emmagasinée dans la substance lors de sa formation. Lorsque la substance brûle, de nouveaux produits sont formés et ce sont eux qui libèrent cette énergie. Dans ce but, on se propose de déterminer la quantité de chaleur libérée par la combustion de la cire d'une chandelle. La réaction de combustion étant exothermique et, par conséquent, la variation d'enthalpie de combustion est négative.

3. Manipulation :

- Prendre une boîte de conserve dont on préalablement enlever les deux couvercles et perforer en bas de la boîte quatre ouvertures pour permettre à l'air de rentrer.
- Fixer la chandelle à une capsule.
- Réaliser le montage illustré sur la figure 1. Le fond du calorimètre (verre métallique) doit être placé à environ 4 cm de la chandelle de telle sorte que la flamme ne touche que la base du calorimètre.
- Peser la chandelle contenue dans la capsule.
- Peser le calorimètre vide.
- Verser 200 ml d'eau distillée dans le calorimètre. Peser le calorimètre et l'eau.
- Noter la température initiale T_1 de l'eau et allumer ensuite la chandelle.
- Laisser la chandelle brûler pendant 10 minutes en ayant le soin d'agiter l'eau pour que la température soit uniforme.
- Après avoir éteint la chandelle, noter la température finale T_2 .
- Peser la chandelle et la capsule.

4. Calcul de la chaleur de combustion de la cire :

On calcule la chaleur de combustion de la cire Q d'après l'équation suivante :

$$Q = - (m c + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}) \Delta T \quad \text{avec : } \Delta T = T_2 - T_1 \quad (1)$$

Où :

c est la capacité thermique massique du calorimètre.

c_{eau} est la capacité thermique massique de l'eau et égale à $1 \text{ cal. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

m et m_{eau} sont respectivement la masse du calorimètre et de l'eau.

L'enthalpie molaire de combustion de la cire est donnée par :

$$\Delta H = Q / n \quad \text{avec : } n = m / M \quad (2)$$

Où :

n est le nombre de moles de la cire.

m est la masse de la cire.

M est la masse molaire de la cire.

5. Compte rendu :

- En effectuant un bilan thermique, établir l'équation (1).
- Si la formule chimique de la cire est $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, écrire la réaction chimique de combustion.
- Calculer la chaleur de combustion de la cire Q . En déduire l'enthalpie molaire ΔH
- En utilisant les tables thermodynamiques, calculer ΔH . Comparer les deux valeurs.
- Calculer l'erreur relative commise sur l'enthalpie molaire de combustion.
- Quelles sont les facteurs influençant l'expérience.
- Faites les conclusions nécessaires.

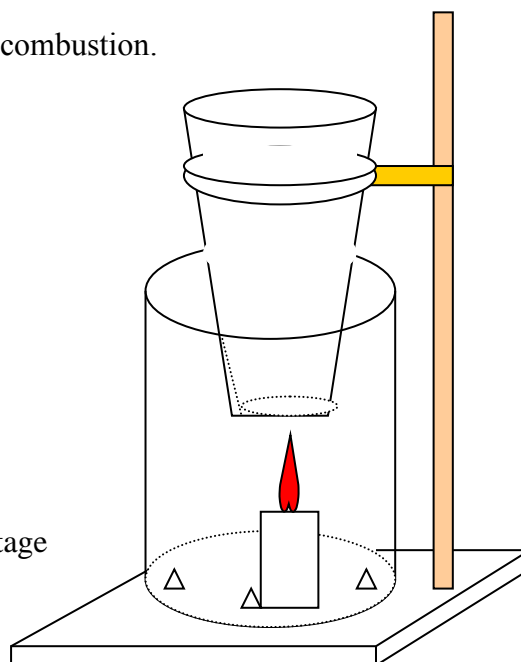


Figure 1 : Schéma du montage

**T. P N° 6 : PRESSION DE VAPEUR D'UN LIQUIDE PUR
ET ENTHALPIE DE VAPORISATION**

T. P N° 6

PRESSION DE VAPEUR D'UN LIQUIDE PUR ET ENTHALPIE DE VAPORISATION

1. But du T.P :

- Mesure de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de la température.
- Détermination de l'enthalpie de vaporisation de l'eau.

2. Introduction :

Considérons un liquide pur placé dans un ballon sous vide ; des molécules de liquides se vaporisent et un équilibre s'établit entre les phases liquide et vapeur, pour une pression déterminée par la nature du liquide et de la température. Cette pression est appelée pression de vapeur saturante du liquide à la température considérée. L'équilibre entre les phases, donc de la pression de vapeur sont indépendants de la quantité de liquide et de vapeur aussi longtemps que les deux phases coexistent. Quand la température T augmente, la pression de vapeur saturante augmente jusqu'au point critique (T_c, P_c), pour lequel les deux phases deviennent un fluide hypercritique homogène. Si la pression au dessus du liquide est maintenue à une valeur fixe, le liquide se vaporise à une température pour laquelle la pression de vapeur est égale à la pression externe. Cette température est la température d'ébullition du liquide à la pression extérieure considérée. La température d'ébullition est une fonction de la pression extérieure. On montre que la variation de la température d'ébullition avec la pression extérieure est identique à la variation de la pression de vapeur avec la température.

3. Théorie :

3. 1. Variance – Diagramme d'état :

Le système étudié comporte un seul constituant, pouvant se répartir entre deux phases, une phase liquide et une phase vapeur, la variance du système est : $\nu = c + 2 - \phi = 1 + 2 - 2 = 1$

Le système est donc MONOVARIANT : on ne peut choisir arbitrairement qu'un seul paramètre d'équilibre (T ou P par exemple) ; les autres sont alors déterminés. Le diagramme d'état prend l'allure schématisée sur la figure1. La courbe d'équilibre $P = f(T)$ des deux phases est la courbe de pression de vapeur limitée vers les hautes pressions au point critique C, vers les basses pressions au point triple T.

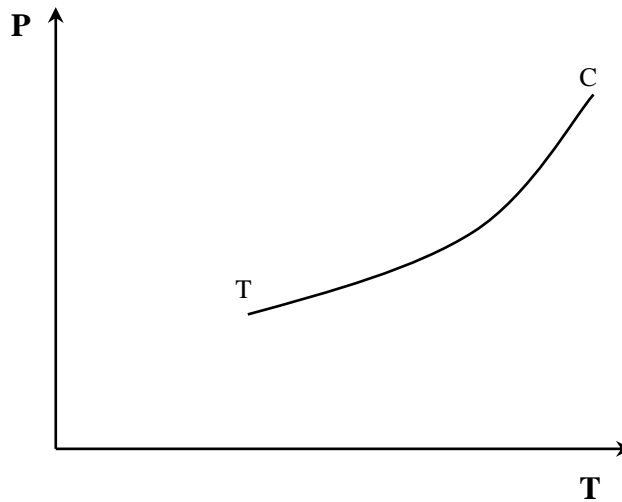


Figure1 : Courbe de pression de vapeur $P = f(T)$

3. 2. Relation de Clapeyron :

Le corps pur est en équilibre, à la température T sous une pression P, sous deux phases :
liquide = vapeur,

lorsque les potentiels chimiques des deux phases sont identiques :

$$\boxed{\mu_l(T,P) = \mu_v(T,P)} \quad (1)$$

Toute perturbation du système le fait alors évoluer. S'il se trouve finalement dans un nouvel état d'équilibre, à $T + dT$ et $P + dP$, alors :

$$\mu_l(T + dT, P + dP) = \mu_v(T + dT, P + dP) \quad (2)$$

la combinaison des relations (1) et (2) permet d'écrire :

$$d\mu_l(T,P) = d\mu_v(T,P) \quad (3)$$

$$\text{soit : } v_l dP - s_l dT = v_v dP - s_v dT$$

$$\text{qui peut s'écrire : } \frac{dP}{dT} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l}$$

$$\text{A l'équilibre : } \Delta G = \mu_l - \mu_v \quad ; \quad \text{on déduit que : } \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

d'où la relation de **CLAPEYRON** qui permet de tracer le diagramme $P = f(T)$ du corps pur :

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}} \quad (4)$$

$\Delta H(T,P) = H_v - H_l$: est l'enthalpie molaire de vaporisation du liquide pur à la température T et sous une pression P.

$\Delta V(T,P) = v_v - v_l$ est la différence entre les volumes molaires de la vapeur et du liquide, appelée dilatation spécifique molaire.

3. 3. Détermination de ΔH à partir de la courbe de pression de vapeur :

3. 3. a. Vapeur supposée parfaite :

Trois hypothèses permettent de simplifier l'équation (4) :

- On néglige le volume molaire du liquide v_l devant le molaire de la vapeur v_v . Cette hypothèse est d'autant plus valable que la pression est plus faible.

- On assimile la vapeur à un gaz parfait, soit : $v_v = \frac{RT}{P}$; la relation (4) devient celle de

CLAUSIUS - CLAPEYRON :

$$\boxed{\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R}} \quad (5)$$

• On suppose que ΔH est constant dans le domaine de température et de pression considérées. La courbe représentant la variation de $\ln P$ en fonction de $1/T$ doit alors être une droite dont la pente détermine l'enthalpie de vaporisation ΔH puisque l'intégrale de l'équation (5) conduit à :

$$\boxed{\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{constante}} \quad (6)$$

Ou :

$$\boxed{\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (7)$$

3. 3. b. Imperfection de la vapeur :

On a l'habitude d'introduire un facteur de compressibilité Z de la vapeur : $Z = \frac{PV}{RT}$

Ce facteur vaut 1 si la vapeur est parfaite. La relation de **CLAUSIUS - CLAYPEYRON** s'écrit alors :

$$\boxed{\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R.Z}} \quad (8)$$

Pour de nombreux corps purs $\ln P$ est presque linéaire de $1/T$ ce qui implique que $\Delta H/Z$ est pratiquement constant. Le facteur de compressibilité peut être calculé en supposant que la vapeur obéit à l'équation de **BERTHELOT** :

$$\boxed{PV = RT \left(1 + \frac{9}{128.T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) . P_r \right)} \quad (9)$$

soit :

$$\boxed{Z = 1 + \frac{9}{128.T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) . P_r} \quad (10)$$

Avec : $T_r = T/T_c$ et $P_r = P/P_c$

Les paramètres P_c et T_c sont respectivement la température et la pression critique données en annexe.

4. Mode opératoire. :

La courbe de vaporisation de l'eau est obtenue à l'aide du montage indiqué sur la figure 2.

- Chauffer de l'eau distillée dans un ballon pendant une durée suffisante afin de chasser l'air qui s'y trouve.
- Plonger l'extrémité du tube dans une cuve à mercure.
- Verser le mercure dans la cuve lorsqu'on atteint une température de 95 °C.
- On arrête ensuite le chauffage et on note, au cours du refroidissement, à la fois la température fournie par le thermomètre et la hauteur d'ascension h du mercure lue sur une règle graduée.
- A la fin de l'expérience, il est recommandé de rétablir l'équilibre de pression en faisant bouillir l'eau de nouveau jusqu'à ce que la hauteur h s'annule. Retirer aussitôt la cuve de mercure.

On en déduit la pression, en Pascal ou en Torr (mmHg), en fonction de la température, d'après les relations :

$$\boxed{P = \rho_m g (h_a - h)} \quad (\text{en Pascal}) \quad \text{ou bien :} \quad \boxed{P = h_a - h} \quad (\text{en mmHg})$$

h_a : étant la hauteur de mercure correspondant à la pression atmosphérique.

SECURITE : Le mercure est un produit toxique par inhalation. Danger d'effets cumulatifs.
En cas d'inhalation : faire respirer de l'air frais. En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau. Enlever les vêtements souillés. En cas de contact avec les yeux : rincer abondamment à l'eau, en maintenant les paupières écartées.

5. Compte rendu :

a) Mettre les résultats obtenus dans le tableau ci dessous :

T/ °C	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40
h (cm)											
P(atm)											

- b.) Tracer la courbe de pression de vapeur $P = f(T)$. En déduire les domaines de stabilité des phases.
- c.) Tracer le graphe $\ln P = f(1/T)$. Si le graphe obtenu est une droite, faire une régression linéaire à partir des résultats expérimentaux obtenus. Par contre, si le graphe présente une courbure notable, tracer une tangente à la courbe pour la température moyenne de l'intervalle considéré [90, 40 °C].
- d.) A l'aide de la relation (8), calculer la valeur moyenne de l'enthalpie molaire de vaporisation dans l'intervalle de température considéré :
- 1.) en supposant que le facteur de compressibilité vaut 1
 - 2.) en estimant la valeur de Z à l'aide de l'équation de **BERTHELOT**. On prendra la température moyenne de l'intervalle considéré pour calculer Z .
- e.) Comparer les deux valeurs calculées. Conclusion.
- f.) Comparer la valeur expérimentale obtenue avec celle donnée dans la littérature.
- g.) Calculer l'erreur relative sur l'enthalpie molaire de vaporisation.
- h.) Faites les conclusions nécessaires concernant ce TP.

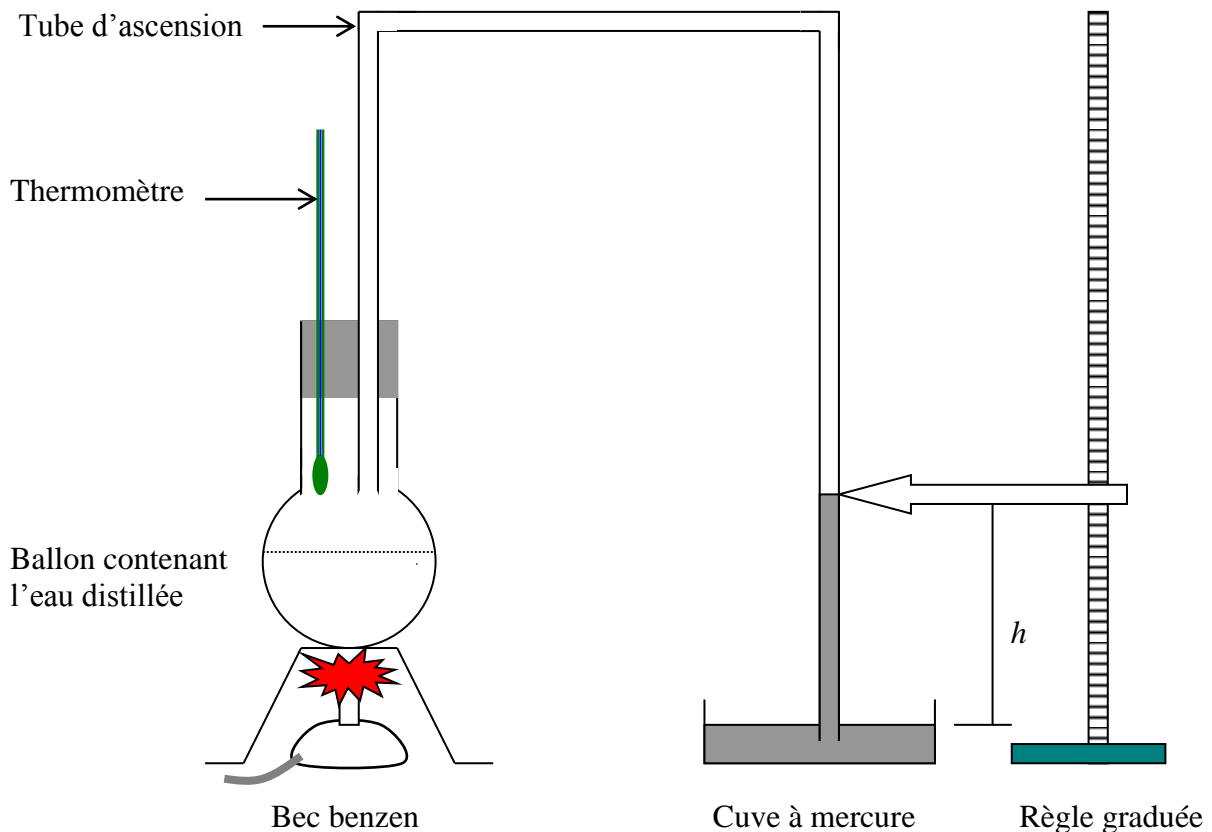


Figure 2 : Schéma du montage

**T. P N° 7 : SYSTEME LIQUIDE – LIQUIDE.
DETERMINATION DE LA TEMPERATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION**

T. P N° 7

SYSTEME LIQUIDE – LIQUIDE

DETERMINATION DE LA TEMPERATURE CRITIQUE DE DISSOLUTION

1. But du T. P :

- Déterminer expérimentalement la courbe de miscibilité du système binaire eau - phénol.
- En déduire la température critique de dissolution.

2. Théorie :

2. 1. Généralités :

La miscibilité de deux liquides A et B l'un dans l'autre peut être soit totale (eau - alcool éthylique) soit partielle (eau - phénol, eau - aniline). Dans le cas d'une miscibilité partielle, si la proportion de A dans B ou inversement dépasse une certaine valeur à une température donnée, le mélange présente alors deux phases liquides distinctes dont les compositions sont bien déterminées. La proportion limite correspond à la solubilité maximale de A dans B ou inversement à la température considérée.

Par exemple, si l'on ajoute progressivement, à 20 °C, du phénol à de l'eau, à partir d'une certaine masse du phénol ajoutée, le système se sépare en deux phases distinctes : c'est le phénomène de *démixtion* (figure 1).

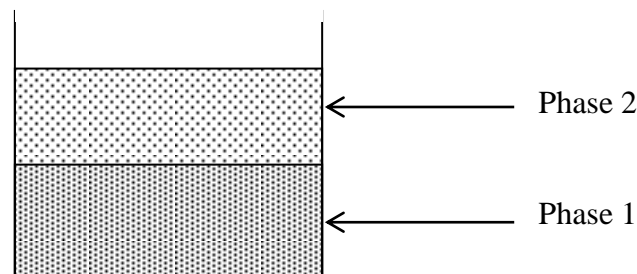


Figure 1 : Equilibre liquide – liquide

La phase 1 est constituée par du phénol saturé d'eau. La phase 2 est constituée par de l'eau saturée de phénol.

Les compositions des deux phases varient avec la température et lorsque T croit elles tendent à se confondre. Cette égalité a lieu pour une température dite critique T_c au delà de laquelle deux liquides sont miscibles en toutes proportions.

2. 2. Courbe de miscibilité :

La courbe de *miscibilité* $T = f(x_B)$ est représentée dans la figure 2 (x_B étant la fraction molaire du constituant B). Cette courbe limite le domaine d'hétérogénéité des mélanges. En effet, si l'on ajoute progressivement à un constituant A pur un autre constituant B pur, par exemple du phénol (C_6H_5OH) à de l'eau (H_2O), on observe, si la température T est inférieure à la température critique T_c , d'abord une seule phase (mélange homogène), ensuite deux phases 1 et 2 (mélange hétérogène), enfin à nouveau une seule phase (mélange homogène).

En procédant de même, à différentes températures, on obtient l'ensemble des points d'apparition et de disparition des deux phases, c'est à dire la courbe de *miscibilité*. (figure 2). Pour une température supérieure à T_c , il n'y a plus séparation des deux phases, quelle que soit la composition du mélange.

2. 3. Règle des moments chimiques :

Considérons un mélange de composition globale x_B , représenté par le point M : ce mélange sera nécessairement hétérogène puisqu'il est situé entre les deux limites de solubilité. Les compositions des deux phases (représentées par les points conjugués M_1 et M_2) sont bien déterminées et égales respectivement à $x_B^{(1)}$ et $x_B^{(2)}$.

Le rapport des nombres de moles $n^{(1)}$ et $n^{(2)}$ du mélange dans les deux phases est donnée par la règle des moments chimiques :

$$\frac{n^{(2)}}{n^{(1)}} = \frac{MM_1}{MM_2} = \frac{x_B - x_B^{(1)}}{x_B^{(2)} - x_B}$$

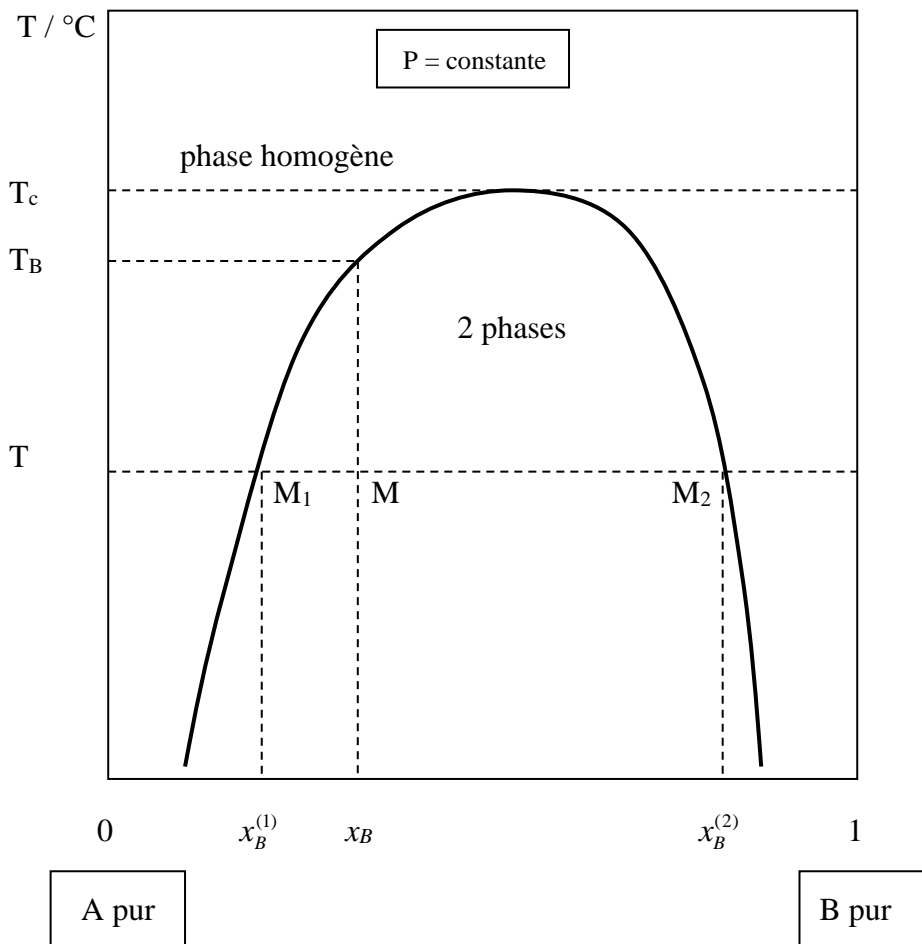


Figure 2 : Diagramme liquide - liquide

3. Manipulation :

3. 1. Etablissement du diagramme liquide – liquide du système eau – phénol :

La détermination expérimentale du diagramme liquide - liquide (courbe de démixtion) peut se faire de deux manières :

- Un mélange binaire hétérogène de composition globale connue x_B est réalisé puis on chauffe à une température T par exemple. On laisse décanter à cette même température puis on récupère la phase aqueuse en veillant à ce que la température ne varie pas lors de cette opération. Un dosage avec un réactif approprié donnera la teneur en phénol présente dans cette phase.
- Un mélange hétérogène de composition globale connue x_B est chauffé jusqu'à miscibilité totale. On dépasse ainsi la température de démixtion. Au refroidissement, un trouble apparaît à une température T_B , T_B représente alors la limite du domaine hétérogène pour le mélange étudié et le point représentatif (T_B, x_B) fait partie de la courbe cherchée.

3. 2. Mode opératoire :

- Préparer les mélanges suivants :

masse du phénol (g)	1	2	3	4	5	6	7
masse de l'eau (g)	9	8	7	6	5	4	3

Pour cela on procédera de la manière suivante :

- Peser dans une petite coupelle à l'aide d'une balance : 1g, 2g, 3g, 4g, 5g, 6g, 7g de phénol avec une bonne précision.
- Introduire chaque pesée dans un tube et compléter à 10 g avec de l'eau distillée de telle façon à ce que : masse du phénol + masse de l'eau = 10g.
- Placer les sept tubes dans un bain marie, muni d'un thermomètre, puis chauffer jusqu'à environ 80 °C à l'aide d'un bec benzen.
- Agiter doucement, à l'aide d'une baguette en verre, chaque tube pour homogénéiser les mélanges.
- Arrêter le chauffage une fois que les mélanges deviennent homogènes et laisser refroidir à la température ambiante.
- Au moment d'apparition du trouble noter la température correspondante au demi degré près.

REMARQUE : Si le début du trouble n'a pas été noté de façon précise, réchauffer légèrement le mélange et refaire la mesure.

SECURITE : *Le phénol est toxique par inhalation (potentiellement **cancérogène**), corrosif pour la peau et peut attaquer la balance. Il est donc conseillé de travailler sous la haute et d'utiliser des spatules et des gants pour le manipuler.*

4. Compte rendu :

a) Compléter le tableau suivant :

$m_{\text{phénol}} \text{ (g)}$	1	2	3	4	5	6	7
$m_{\text{eau}} \text{ (g)}$	9	8	7	6	5	4	3
$x_{\text{phénol}}$							
$T \text{ (} ^\circ\text{C)}$							

Où : $x_{\text{phénol}}$ est la fraction molaire du phénol.

b) Tracer le graphe $T = f(x_{\text{phénol}})$.

c) A quoi peut on attribuer le phénomène de *démixtion* observé pour ce système ?

d). Déterminer la température critique de dissolution du système et la composition du mélange correspondante (T_c, x_c).

e) Etablir la règle des moments chimiques.

f). A titre d'exemple, placer sur le graphe le point représentatif du mélange critique à 45 °C. Déterminer graphiquement les compositions des deux phases et en déduire les nombres de moles du phénol et de l'eau présents dans chaque phase.

g) Faites les conclusions nécessaires.

T. P N° 8 : VOLUME MOLAIRE D'EXCES DU SYSTEME EAU-ETHANOL

T. P N° 8

VOLUME MOLAIRE D'EXCES DU SYSTEME EAU-ETHANOL

1. But du TP :

- Mesure expérimentale des densités de différents mélanges d'eau et d'éthanol à 20 °C.
- Etude de la variation du volume de mélange intégrale molaire et des volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol en fonction de la composition.

2. Méthode :

Le volume molaire d'excès ou volume molaire de mélange est défini comme la différence entre le volume molaire du mélange et celui d'un mélange idéal. La mesure de la masse volumique d'un mélange à une température donnée permet de calculer le volume molaire d'excès. Dans le cas d'un mélange de deux constituants A et B, on peut établir la relation suivante :

$$V^E = \left(\frac{x_A M_A + x_B M_B}{\rho} \right) - \frac{x_A M_A}{\rho_A} - \frac{x_B M_B}{\rho_B}$$

x_A et x_B sont les fractions molaires de A et B en phase liquide

M_A et M_B sont les masses molaires des constituants A et B

ρ_A et ρ_B sont les masses volumiques des constituants A et B

ρ est la masse volumique de la solution.

3. Manipulation :

- On prépare les mélanges d'eau (A) et d'éthanol (B) dans des bouteilles à col rodé selon les compositions indiquées dans le tableau 1.
- On remplit les pycnomètres secs complètement, dont la masse vide est connue, avec les mélanges. Les couvrir de papier aluminium et les placer dans le bain thermostat à température contrôlée de 20 °C pendant 30 minutes (figure 1).
- On enlève ensuite les pycnomètres pour les peser après un séchage méticuleux. Les masses de 25 ml des mélanges respectifs sont alors calculées par la différence des deux poids.

Un bon contrôle de température est essentiel pour assurer des résultats de bonne qualité.

Les résultats obtenus pour chaque mélange permettent de calculer les densités de différents mélanges d'eau et d'éthanol à 20 °C et par suite de représenter le volume de mélange intégrale molaire en fonction de la composition.

m(C ₂ H ₅ OH) en g	30.6	29.35	27.90	26.20	24.15	21.60	18.35	14.15	8.35
m(H ₂ O) en g	1.35	2.85	4.70	6.85	9.45	12.65	16.75	22.10	29.40

Tableau 1 : Mélanges d'eau-éthanol à étudier



Figure 1 : Montage expérimental

4. Compte rendu :

a) Compléter le tableau suivant :

m(C ₂ H ₅ OH) en g	30.6	29.35	27.90	26.20	24.15	21.60	18.35	14.15	8.35
m(H ₂ O) en g	1.35	2.85	4.70	6.85	9.45	12.65	16.75	22.10	29.40
x_B									
ρ (g. cm ⁻³)									
V^E (cm ³ . mol ⁻¹)									

Où : x_B est la fraction molaire de l'éthanol.

b) Etablir la relation précédente exprimant le volume molaire d'excès en fonction de la composition.

c) Tracer la courbe $V^E = f(x_B)$.

d) Les variations du volume d'excès en fonction de la composition peuvent être représentés à l'aide de l'équation de type Redlich-Kister, exprimée sous la forme :

$$V^E = x_A x_B (A_0 + A_1(x_A - x_B)) \quad A_0 \text{ et } A_1 \text{ sont des paramètres ajustables.}$$

Déterminer les constantes A_0 et A_1 . Calculer le volume molaire d'excès en fonction de x_B à l'aide de l'équation précédente et représenter la courbe. Comparer avec l'expérience et conclure.

e) Calculer les volumes molaires partiels d'excès et tracer les courbes de ces derniers en fonction de la composition x_B .

f) Y a-t-il dilatation ou contraction de volume ? Déterminer les coordonnées de l'extremum du volume molaire d'excès.

g) Discuter les résultats sur la base des interactions moléculaires dans le mélange.

**T. P N° 9 : DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE – VAPEUR
D'UN SYSTEME BINAIRE**

T. P N° 9

DIAGRAMME D'EQUILIBRE LIQUIDE – VAPEUR D'UN SYSTEME BINAIRE

1. But du T. P :

- Déterminer expérimentalement le diagramme d'équilibre liquide – vapeur du système binaire chloroforme - méthanol.
- En déduire les coordonnées de l'azéotrope.

2. Partie théorique :

2. 1. Solution idéale :

Une solution idéale obéit la loi de Raoult : la pression partielle de chaque constituant dans la phase vapeur est proportionnelle à sa fraction molaire dans la phase liquide.

$$p_i = p_i^{\circ} x_i$$

Ou :

p_i° : la pression de vapeur saturante du constituant i pur.

p_i : est la pression partielle de i dans la vapeur saturante.

x_i : la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

a) *Diagramme de phases isotherme :*

Soit une solution binaire formée de deux constituants A et B, pour laquelle x_A et x_B sont les fractions molaires de A et B dans la phase liquide, y_A et y_B celles dans la phase vapeur.

Pour une solution idéale : $p_A = p_A^{\circ} x_A$ et $p_B = p_B^{\circ} x_B$

La pression totale P est : $P = p_A + p_B$ Soit : $P = p_A^{\circ} + (p_B^{\circ} - p_A^{\circ})x_B$

A une température constante, p_A° et p_B° sont constantes, la pression P est donc une fonction linéaire de la fraction molaire x_B .

D'autre part, la relation de DALTON donne : $p_B = y_B P$.

Sachant que : $p_B = p_B^o x_B$ on tire $x_B = \frac{y_B P}{p_B^o}$ D'où : $p = \frac{p_A^o \cdot p_B^o}{p_B^o - (p_B^o - p_A^o) y_B}$

La pression P est donc une fonction hyperbole de la fraction molaire y_B .

Le *diagramme de phases isotherme* $P = f(x_B, y_B)$ est représenté sur la figure 1.

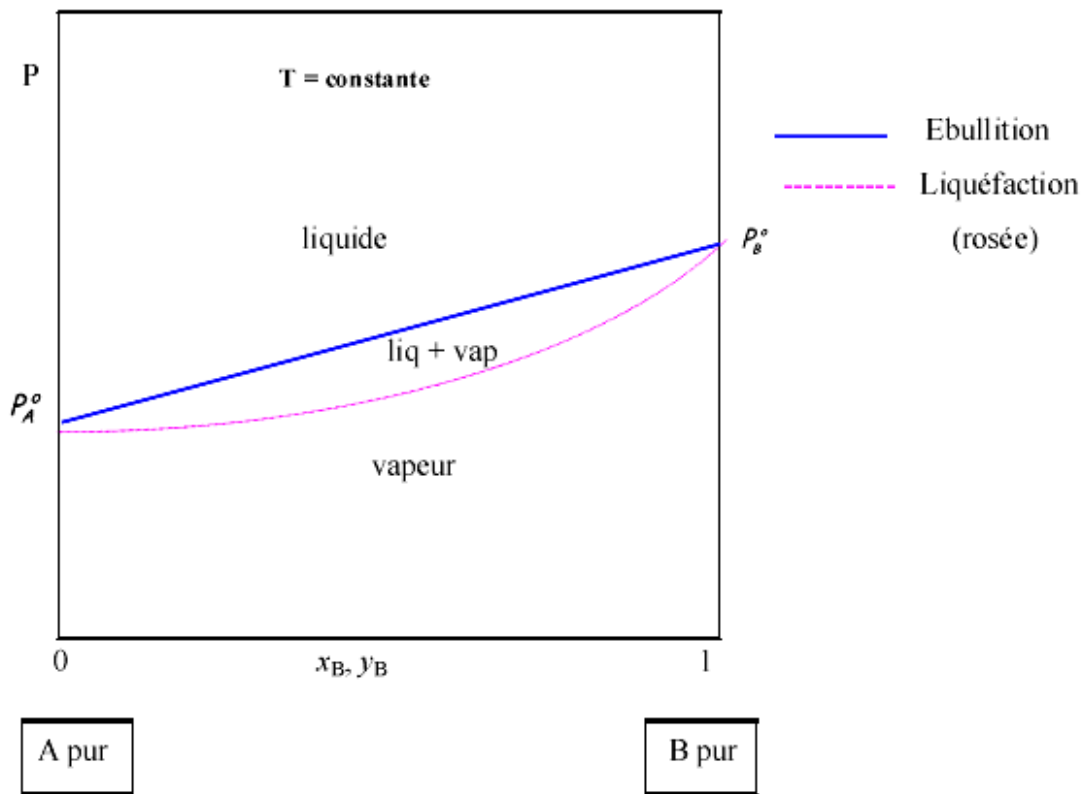


Figure 1 : Diagramme de phases isotherme d'une solution idéale.

b) *Diagramme de phases isobare* :

A pression constante, la température d'équilibre varie en fonction des compositions des deux phases. Pour une solution idéale, il est possible de tracer le diagramme de phases isobare $T = f(x_B, y_B)$. Le diagramme obtenu est un monofuseau parfaitement symétrique (figure 2).

En effet, on a : $x_B = \frac{P - p_A^0}{p_B^0 - p_A^0}$ et $y_B = \frac{p_B^0 x_B}{p}$

Il suffit alors d'exprimer les pressions de vapeurs saturantes p_A^0 et p_B^0 en fonction de la température. Pour cela, on utilise souvent l'équation d'ANTOINE :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t}$$

A, B, et C : paramètres constants.

t : température en degré Celsius.

P : pression de vapeur saturante donnée souvent en mmHg.

Cette équation (dérivant de celle de CLAPEYRON) permet de représenter l'équilibre liquide - vapeur avec une excellente précision ($10 < P < 1500$ mmHg).

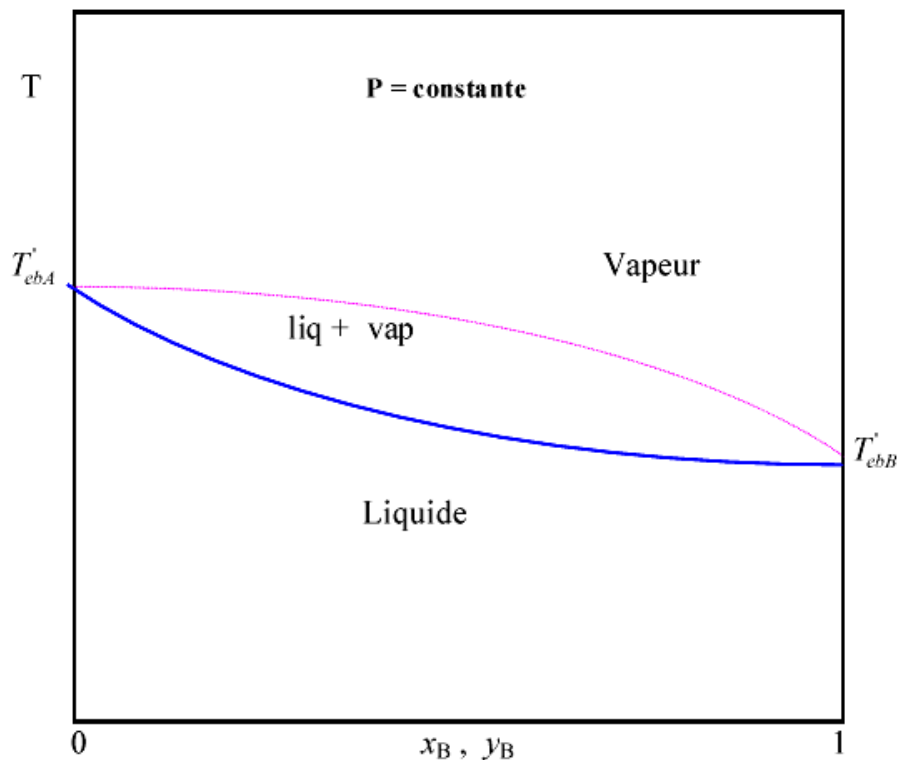


Figure 2 : Diagramme de phases isobare d'une solution idéale.

2. 2. Solution réelle :

Une solution réelle est caractérisée par des écarts au comportement idéal.

a) Diagramme de phases isotherme :

Dans le cas d'une solution réelle, la pression de vapeur saturante d'un constituant i dans le mélange est proportionnelle à son activité a_i :

$$P_i = P_i^0 a_i \quad \text{avec : } a_i = \gamma_i x_i$$

γ_i : étant le coefficient d'activité de i dans le mélange (représente l'écart à l'idéalité)

Plusieurs modèles thermodynamiques donnent des expressions analytiques des coefficients d'activité des constituants dans le mélange : modèle de Margules, Van Laar, Redlich Kister, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC,....etc.

Ces modèles sont empiriques, semi empiriques ou théorique. Le plus souvent ces modèles thermodynamiques dépendent en plus de la composition du système, d'un certain nombre de paramètres ajustables, sur des valeurs expérimentales (mesures de tensions de vapeurs).

Dans le cas des mélanges liquides suffisamment éloignés des conditions de l'idéalité, on obtient des diagrammes polyfuseaux.

- Si la pression partielle de i est supérieure à ce qu'elle serait dans la solution idéale, la déviation est positive ($\gamma_i > 1$: écart positif à l'idéalité)

- Si la pression partielle de i est inférieure à ce qu'elle serait dans la solution idéale, la déviation est négative ($\gamma_i < 1$: écart négatif à l'idéalité)

$\gamma_i \rightarrow 1$, quand $x_i \rightarrow 1$: loi de Raoult (référence au corps pur).

b) Diagramme de phases isobare :

La température du système varie avec les compositions de phase liquide et vapeur :

$$\text{En effet, on a : } x_B = \frac{P - P_A^0 \gamma_A}{P_B^0 \gamma_B - P_A^0 \gamma_A} \quad \text{et} \quad y_B = \frac{P_B^0 x_B \gamma_B}{P}$$

Pour calculer le diagramme isobare dans le cas des solutions réelles, il faut donc connaître les expressions des coefficients d'activité en fonction de la composition et de la température.

Lorsque le diagramme isotherme présente un maximum (figure 3), le diagramme isobare dispose d'un minimum (figure 4) et réciproquement.

Le mélange ayant la composition du point Z est appelé azéotrope (en grec : bouillir sans changer). Ce mélange bout comme un corps pur, c'est-à-dire que la température n'évolue pas au cours de l'ébullition ; la vapeur ayant rigoureusement la même composition que le liquide en équilibre ($x_Z = y_Z$).

Dans le cas où les mélanges liquides sont proches de l'idéalité, le diagramme de phase est un monofuseau mais plus ou moins déformé.

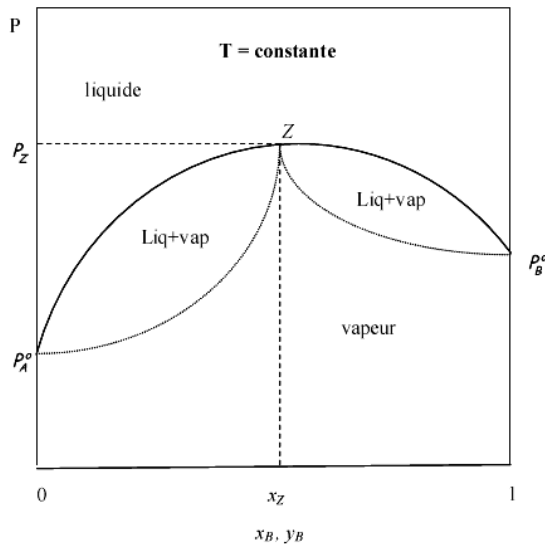


Figure 3 : Diagramme isotherme à maximum

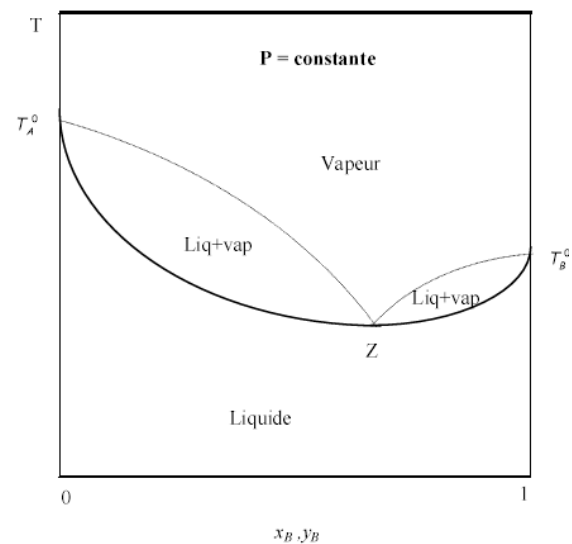


Figure 4 : Diagramme isobare à minimum

2. 3. Application à la distillation fractionnée :

Les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur et en particulier ceux de l'ébullition sont importants dans la distillation fractionnée, technique très utilisée, tant au laboratoire que dans l'industrie, pour séparer les constituants d'un mélange.

Elle concerne les mélanges liquides présentant des diagrammes isobares monofuseaux ; comme par exemple : benzène - toluène ou eau – ammoniac. Dans la cas des liquides présentant des diagrammes isobares polyfuseaux, comme par exemple : eau – éthanol, on ne peut séparer totalement les deux constituants du mélange, par distillation fractionnée, mais seulement l'un des deux constituants et l'azéotrope.

C'est la raison pour laquelle, l'alcool commercial est généralement de l'alcool à 95 % en volume (composition de l'azéotrope).

L'éthanol pur ou éthanol absolu, s'obtient soit par distillation du mélange ternaire eau – benzène – éthanol, soit par extraction avec le dioxyde de carbone supercritique.

Dans le diagramme isobare d'un mélange binaire A-B (figure 6), un liquide de composition x_B bout à la température T_α et donne naissance à une vapeur de titre α_v ; lorsque celle-ci s'élève dans la colonne, elle se refroidit et se condense en un liquide β_L (donc même composition) qui, à la température T_β se met en équilibre avec la vapeur β_v qui s'élève à son tour, etc. Ainsi les équilibres liquide – vapeur s'établissent au sein de la colonne moyennant un double mouvement, ascendant de la vapeur, et descendant du liquide. Si la colonne est suffisamment haute on recueille donc au sommet la vapeur du constituant le plus volatil (B) à la température $T_{ébB}$ qui par liquéfaction dans le réfrigérant fournit le distillat (B pur). Peu à peu, le liquide présent dans le ballon, s'enrichit nécessairement en constituant le moins volatil (A). Dans ce cas il est donc possible de séparer totalement les deux constituants du mélange initial d'où la notion de fractionnement de ce mélange.

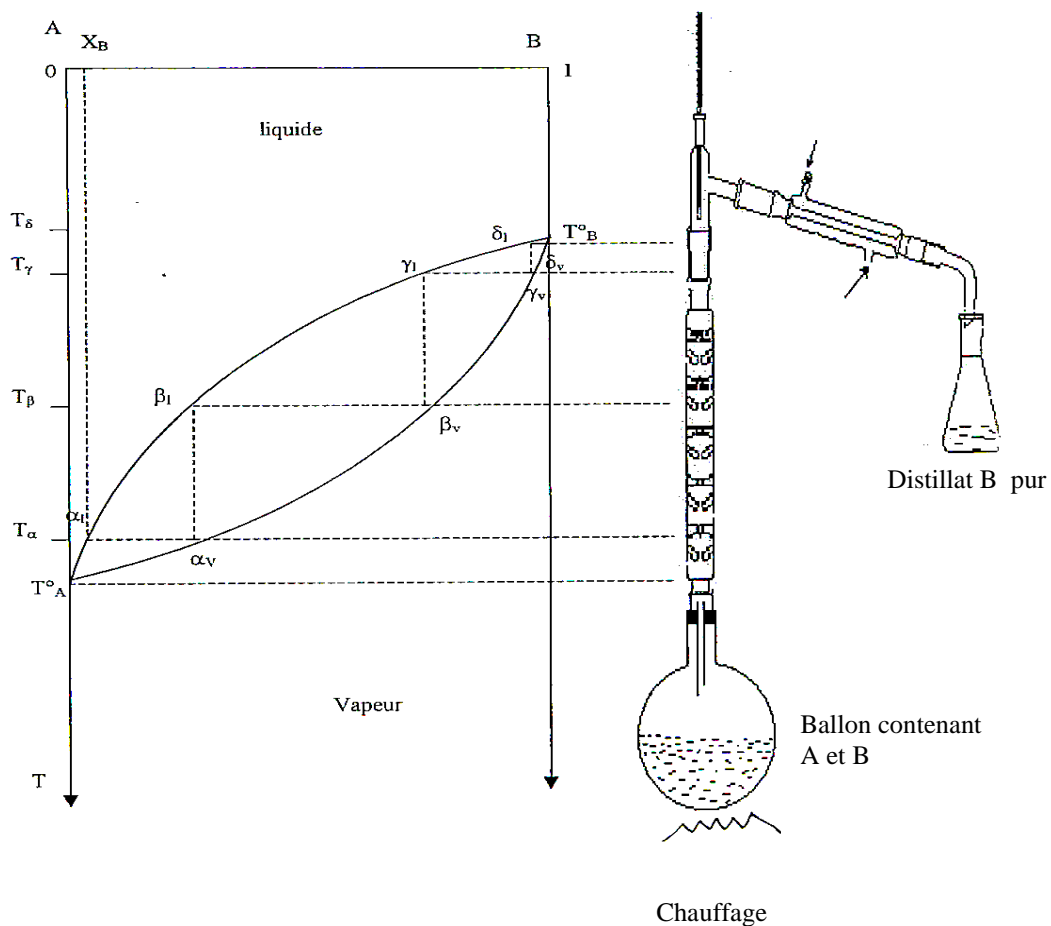


Figure 6 : Principe de la distillation fractionnée

3. Partie expérimentale :

On se propose de déterminer expérimentalement le diagramme de phase liquide - vapeur du système binaire chloroforme - méthanol à pression constante ($P = 1 \text{ atm}$).

L'appareillage utilisé comprend essentiellement une colonne à distiller surmontant un ballon, un réfrigérant destiné à condenser les vapeurs émises du fond du ballon et deux thermomètres permettant de contrôler la température. La source de chaleur située à la base du dispositif est un chauffe ballon muni d'un support réglable (figure 7). Les fractions du distillat seront recueillies dans des erlenmeyers.

A l'aide du réfractomètre d'ABBE, on analyse la composition des phases liquide et vapeur.

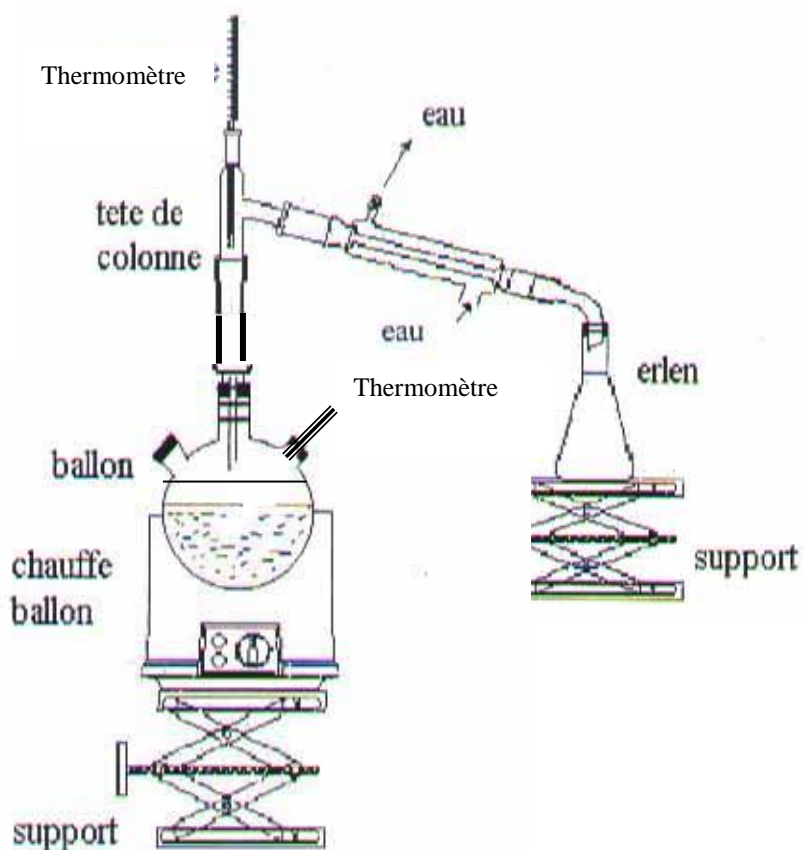


Figure 7 : Montage de la distillation.

3.1. Méthode :

Le diagramme de phases liquide - vapeur isobare peut être établi aisément à partir des résultats obtenus au cours d'une distillation. De petits échantillons du distillat sont analysés de manière à déterminer leur composition qui sera portée en fonction de la température à laquelle ils ont été distillés. Cette température sera la moyenne entre les valeurs initiales et finales durant la distillation.

Quand au résidu un prélèvement en sera fait quand on analysera la composition. La température sera celle relevée au moment où la distillation aura été stoppée afin d'effectuer le prélèvement.

L'analyse des échantillons de distillat et résidu se fera par la mesure des indices de réfraction, après étalonnage préalable pour différentes compositions connus du mélange à étudier. Les mesures des indices de réfraction seront faites à l'aide d'un réfractomètre d'ABBE.

3.2. Principe du réfractomètre d'ABBE :

Le réfractomètre d'ABBE utilise la méthode de l'angle limite. Le liquide d'indice n introduit entre deux prismes solidaires d'indice plus élevé réfracte le faisceau lumineux incident. Lorsqu'on fait tourner les prismes, il existe une position pour laquelle la réflexion est totale et le champ observé devient sombre. L'indice de réfraction, fonction de l'angle de rotation, peut être repéré directement sur un cadran gradué.

La mise au point consiste à amener la ligne de séparation des plages claires et sombres sur la croisée des fils du réticule. Les prismes du réfractomètre et le liquide sont maintenus à température constante par une circulation d'eau. L'indice variant beaucoup avec la température. Les mesures sont effectuées en lumière monochromatique, pour cela on utilise une lampe à vapeur de sodium.

3. 3. Mode opératoire :

- Préparer les mélanges suivants :

V(cm ³) chloroforme	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
V (cm ³) méthanol	200	180	160	140	120	100	80	60	40	20	0

- Mesurer les indices de réfraction de ces solutions avant de commencer les distillations.
- Mettre dans le ballon 200 cm³ de méthanol, chauffer et noter la température d'ébullition une fois l'équilibre thermométrique est atteint. On mesurera ainsi la température d'ébullition normale du méthanol. Puis faire la même chose avec le chloroforme.
- Une fois que les températures d'ébullition normales des deux corps purs déterminées, rincer le ballon et déterminer les températures d'ébullition des mélanges.
- Pour un mélange donné, une fois l'équilibre thermométrique est atteint, noter la température et recueillir 2 cm³ de distillat et 2 cm³ de résidu pour déterminer leur indices de réfraction.

SECURITE :

- *Le chloroforme est facilement inflammable, nocif en cas d'ingestion et irritant pour la peau.*
- *Le méthanol est facilement inflammable, toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion*

4. Compte rendu :

- Tracer la courbe d'étalonnage du réfractomètre : $\eta = f(\text{composition})$,
(en composition volumiques puis molaire)
- En déduire les compositions des phases liquides et vapeurs.
- Tracer les courbes d'ébullition et de rosée. Déduire graphiquement les coordonnées de l'azéotrope.
- Tracer le diagramme idéal et faites une comparaison.
- Calculer les valeurs de l'indice de volatilité relative : $\alpha = \frac{\left(\frac{x_A}{y_A} \right)}{\left(\frac{x_B}{y_B} \right)}$. Conclusion
- En utilisant un modèle thermodynamique, calculer le diagramme de phases isobare de ce système.

**T. P N° 10 : ISOTHERMES P – V ET PARAMETRES CRITIQUES DE
L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE SF₆**

T. P N° 10

ISOTHERMES P – V ET PARAMETRES CRITIQUES

DE L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE SF₆

1) But du TP :

- Détermination expérimentale du réseau d'isothermes P – V et des paramètres critiques de l'hexafluorure de soufre SF₆.
- Mesure de la pression de vapeur saturante en fonction de la température et calcul de l'enthalpie molaire de vaporisation de SF₆.

2) Introduction :

Un corps pur est susceptible d'exister sous plusieurs phases : solide, liquide et gaz. Le plus souvent une étude thermodynamique d'un système nécessite sa modélisation, ce qui n'est pas évident pour tous les états de la matière ; or il s'est avéré qu'une étude thermodynamique d'un système gazeux est plus simple à mener en raison de ses propriétés physicochimiques et la facilité d'exploitation des résultats expérimentaux. Une représentation graphique des états de la matière et de l'équilibre entre eux est possible grâce à des données thermodynamiques telles que les tables thermodynamiques, quelques équations d'état (équation du Viriel, de Van der Waals,...) et le tracé des diagrammes d'équilibres (diagramme de Clapeyron, diagramme d'Amagat,...).

L'étude des détentes et compressions d'un gaz sont précieuses car elles révèlent directement les différences entre les propriétés des gaz réels et celles des gaz parfaits, en particulier les fonctions d'états (énergie interne, enthalpie) qui ne dépendent que de la température pour un gaz parfait et qui dépendent pour les gaz réels du volume.

Dans ce TP, nous nous intéressons à l'étude de la compressibilité de l'hexafluorure de soufre SF₆. Il s'agit de déterminer expérimentalement le réseau d'isothermes P – V, tracer le diagramme de compressibilité, déterminer les domaines de stabilité des phases et déduire les paramètres critiques et de SF₆. Les résultats expérimentaux seront modélisés à l'aide de l'équation du Viriel et de Van der Waals. L'utilisation de l'équation de Clapeyron nous permettra ensuite de calculer l'enthalpie de vaporisation de SF₆ à partir de l'évolution de la pression de vapeur saturante en fonction de la température.

3) Théorie :

3. 1) Compressibilité des gaz réels :

L'étude de la compressibilité des gaz passe, par la recherche des lois qui relient la pression et le volume, lorsque la température est maintenue constante. Les diagrammes les plus commodes à obtenir et à utiliser sont ceux étudiés par *Andrews et Amagat* :

- (1) le réseau d'isothermes d'Andrews $P = P(V)$ (figure 1)
- (2) le réseau d'isothermes d'Amagat $PV = f(P)$ (figure 2)
- (3) le diagramme de compressibilité $Z = Z(P)$, où $Z = \frac{PV}{RT}$, nombre sans dimension relatif à une mole de gaz réel, est appelé le *facteur de compressibilité*.

Une fois obtenu l'un quelconque de ces diagrammes, on peut en déduire les deux autres ou en construire par exemple : $P = P(H)$ ou $P = P(S)$

Dans la pratique, l'information contenue dans ces diagrammes est souvent proposée dans des tables sous forme numérique.

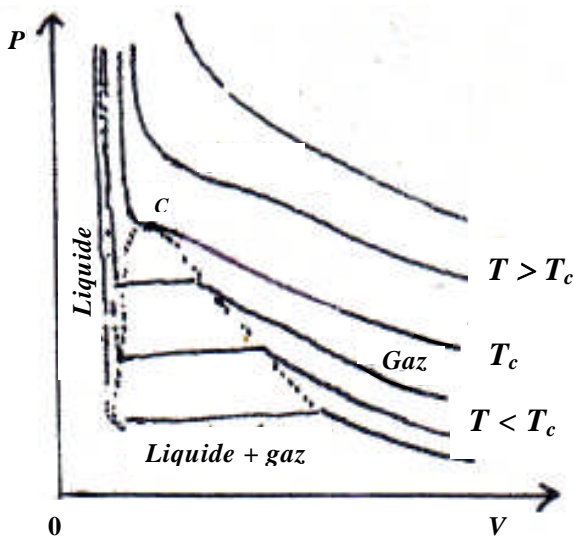


Figure 1 : Isothermes d'Andrews

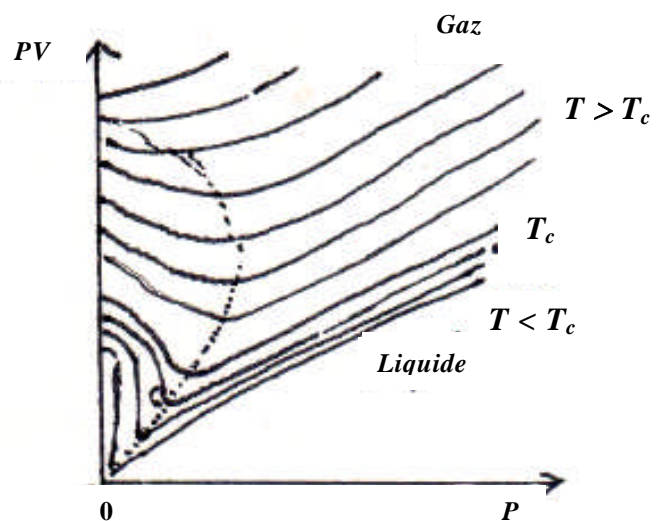


Figure 2 : Isothermes d'Amagat

Dans le diagramme $P = P(V)$ on distingue deux régions :

$T < T_c$: la compression d'un gaz entraîne toujours l'apparition d'une phase liquide, à partir d'une certaine valeur de pression. Pendant toute la durée de la liquéfaction, l'isotherme présente un palier $P = \text{cte}$. Une fois, la dernière bulle de gaz disparue, l'isotherme est pratiquement une droite $V = \text{cte}$

$T > T_c$: le corps pur ne peut plus être liquéfié et reste donc à l'état gazeux quelle que soit la pression.

L'isotherme critique $T = T_c$ présente au point C :

Un tangente horizontale : $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = 0$ et Un point d'inflexion : $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = 0$

Au point C on ne peut distinguer l'état liquide de l'état gazeux car on passe de l'un à l'autre continûment.

3.2) Diagramme de compressibilité :

Pour mieux mettre en évidence les écarts entre le comportement des fluides réels et celui du gaz parfait on représente le *facteur de compressibilité* $Z = Z(P)$ (figure 3) : $Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V^*}$ (V^* étant le volume du gaz parfait)

Sur ce diagramme le gaz parfait est représenté par une droite $Z = 1$ quelle que soit la température. On distingue des écarts positifs au gaz parfait $Z > 1$: le corps est moins compressible que le gaz parfait et des écarts négatifs au gaz parfait $Z < 1$: le corps est plus compressible que le gaz parfait. Les isothermes d'un fluide réel convergent au point $P = 0, Z = 1$

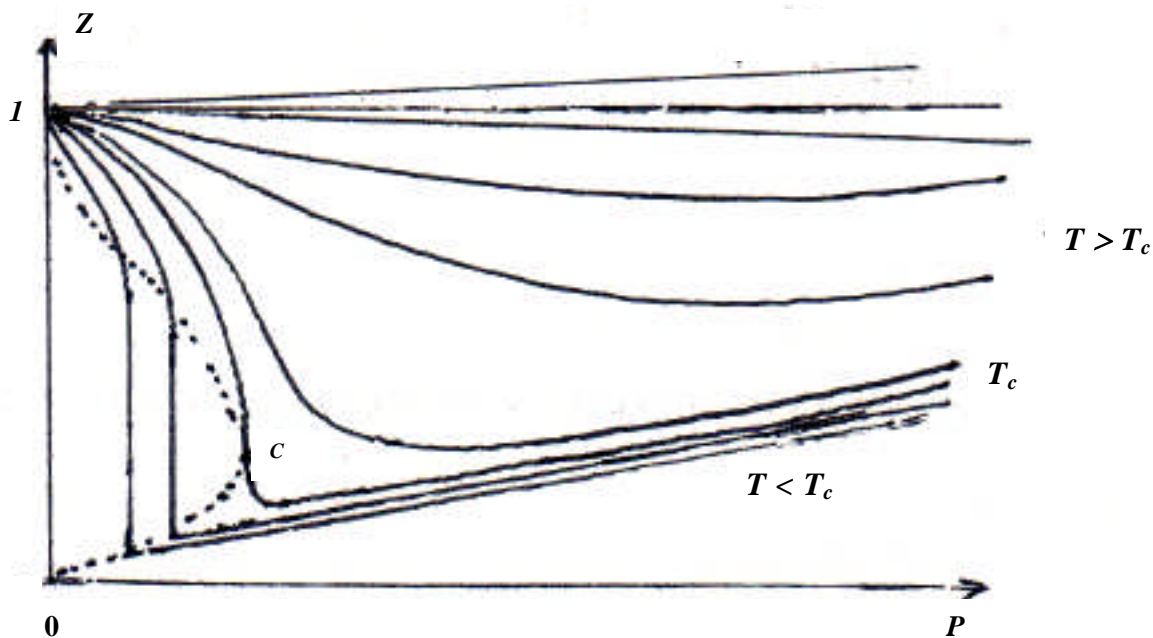


Figure 3 : Diagramme de compressibilité $Z = Z(P)$

3. 3) Equations d'état :

L'utilisation des équations d'état pour décrire le comportement d'un fluide ou d'un matériau solide est très commode. Ces équations donnent des informations les plus importantes concernant la caractérisation des propriétés physico-chimiques. Les applications de ces modèles sont très vastes, notamment dans les domaines de l'ingénierie et de la technologie industrielle (compresseurs, pompes, moteurs, réfrigérateurs, etc).

Les résultats expérimentaux concernant le réseau d'isothermes P – V seront modélisés à l'aide de l'équation Van der Waals et de l'équation du Viriel.

L'équation d'état d'un fluide décrit la surface tridimensionnelle $f(p, V_m, T) = 0$ où $V_m = \frac{V}{n}$ est le volume molaire de la substance. La plus simple des équations d'état est celle du gaz parfait :

$$p V_m = RT$$

Les fluides réels ont des propriétés $p V T$ proches de celles d'un gaz parfait dans la limite des hautes températures et basses pressions.

Pour représenter plus correctement le comportement des fluides réels, des équations d'état plus complexes ont été suggérées. On peut citer :

3. 3. 1) Equation d'état de Van der Waals :

L'équation de Van der Waals relative à une mole de gaz s'écrit :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

où a et b sont des paramètres caractéristiques de chaque substance.

Les paramètres a et b sont déterminés expérimentalement, ne représentent pas de constantes particulières et dépendent eux-mêmes d'autres grandeurs. Le covolume b représente le volume propre des atomes d'une mole de gaz et s'interprète comme un volume exclu. Le terme $\frac{a}{V_m^2}$ permet de prendre en compte l'attraction mutuelle des atomes du gaz, on l'appelle également pression de liaison. L'équation de Van der Waals n'est plus valable pour les fortes pressions, car le volume propre supposé fixe n'autorise pas une compression à un volume molaire inférieur à b , ce qui ne correspond pas au comportement des gaz réels.

L'équation de Van der Waals a l'avantage de décrire la phase liquide ainsi que la phase gazeuse, mais elle ne décrit pas le comportement de gaz réels avec précision : son intérêt est plutôt théorique. Cette équation d'état possède en effet la propriété de décrire une transition de phase du premier ordre entre un état liquide et un état gazeux ainsi que son point critique qui joue un rôle important pour les gaz réels, au delà duquel le passage entre le liquide et le gaz se fait continûment.

L'isotherme critique T_c doit être horizontale et présenter une inflexion exactement sur le point critique gaz – liquide :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right)_{T=T_c} = 0$$

La résolution de ces deux conditions pour l'équation de Van der Waals conduit à des relations entre les constantes critiques et les paramètres a et b .

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad V_{m,c} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

Nous pouvons déduire de l'équation de Van der Waals, une nouvelle constante Z_c appelé facteur de compressibilité critique : $Z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$

La valeur $Z_c = 0,375$ obtenue à l'aide de cette équation reste élevé par rapport à la réalité $0,20 < Z_c < 0,30$. Ce qui montre les limites du modèle de Van der Waals. De nombreux chercheurs ont par conséquent tenté de modifier la forme de cette équation afin d'améliorer la précision. Nous pouvons à l'inverse calculer les constantes a et b en fonction des paramètres critiques :

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64 p_c} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT_c}{8 p_c}$$

En introduisant, les coordonnées réduites définies par :

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

On obtient une équation d'état " universelle " qui ne contient plus aucun paramètre :

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

3. 3. 2) Equation d'état du Viriel :

Une autre équation d'état très utilisée est l'équation du Viriel :

$$pV = nRT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$$

Où les grandeurs B, C, \dots , fonctions de la température, sont appelées respectivement les deuxième, troisième, etc. coefficients du Viriel. L'équation du Viriel tronquée à partir du deuxième coefficient est souvent utilisée pour représenter des gaz réels aux faibles pressions, c'est-à-dire, de l'ordre de la pression atmosphérique.

Les propriétés p, V, T d'un fluide réel peuvent être représentées au moyen du facteur de compressibilité Z dans des conditions de température et de pression bien définies : $Z = \frac{pV}{nRT}$

$$\text{Soit : } Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

Dans le cas d'un gaz parfait, $Z = 1$, quelles que soient la température et la pression.

3. 4) Pression de vapeur saturante et chaleur latente de vaporisation :

Comme tout changement d'état d'un corps pur, le passage liquide \rightarrow vapeur est caractérisé par une variation de volume et d'enthalpie :

$$\Delta H = L_{vap}(T) \quad \text{où : } L_{vap} \text{ est la chaleur latente de vaporisation.}$$

La formule de Clapeyron ou relation de Clausius - Clapeyron nous permet de calculer $L_{vap}(T)$ à partir de la courbe d'évolution de la pression de vapeur saturante $P_s(T)$ avec la température, en connaissant les volumes respectifs V_{gaz} et V_{Liq} de la phase gazeuse et de la phase liquide :

$$L_{vap}(T) = T(V_{gaz} - V_{Liq}) \frac{dP_s}{dT}$$

Cette formule n'est valable que dans le cas d'une transition de phase du premier ordre.

Dans le cas de la transition entre les phases liquide et gaz, il existe des conditions de pression et de température pour lesquelles la transition entre le liquide et le gaz devient du second ordre. Près de ce point critique, le fluide est suffisamment chaud et comprimé pour que l'on ne puisse pas distinguer les phases liquides et gazeuses.

4) Appareillage expérimental :

L'appareil, commercialisé PHYWE Systeme, pour la détermination expérimentale des paramètres critiques permet de montrer et de quantifier sur des gaz réels et des vapeurs les phénomènes les plus importants qui s'y présentent. Il sert particulièrement à la détermination des valeurs des constantes critiques de différent gaz, ainsi qu'à la mesure des courbes de pression des vapeurs, des coefficients de Van der Waals, des chaleurs latentes de vaporisation et à la détermination des masses molaires. La distinction entre gaz réels devient particulièrement significative lors des différentes modifications d'état et sur les différentes modes de représentations (diagramme de Clapeyron ou d'Amagat).

4. 1) Le principe du fonctionnement de l'appareil :

Le but est de tracer les isothermes d'un corps purs à partir des données expérimentales. Le principe de mesure est tel qu'on fixe la température du bain thermostaté qui sera constante le long de l'expérience, la rotation du volant suivant le sens horaire provoque le déplacement du piston et par conséquent la montée du mercure dans le tube capillaire conduisant ainsi à la liquéfaction du gaz par compression. Les grandeurs thermodynamique telles que la pression, la température et le volume peuvent être choisies dans une large plage physiquement intéressante, par exemple de pressions pouvant atteindre 50 bars.

4. 2) Description de l'appareillage :

Le dispositif comporte trois parties principales (figures 4 et 5) :

- **Un capillaire transparent de compression (1) :**

Il s'agit d'une éprouvette fixée sur une chambre de pression (2) constituée en verre résistant calibrée en volume muni d'une échelle graduée de 0 à 4 mL (division 0.05), elle est entourée d'un récipient transparent (5) en plexiglas pour maintenir le capillaire à une température constante. Le tube transparent possède deux tétines pour assurer la circulation d'eau qui provient du bain thermostaté.

- **Une chambre de mise sous pression, avec un manomètre :**

Elle est faite en acier inoxydable et remplie avec environ 460 grammes de mercure.

Un piston placé dans la chambre est actionné pour un volant (4) qui en tournant dans le sens horaire provoque la montée du mercure et par conséquent une diminution du volume.

La valeur de la pression sera lue sur un manomètre (3)

• **Deux robinets** : les robinets permettent d'alimenter l'appareil en gaz .Ces robinets sont actionnés par un clé poignée, qui est emboîtée sur la tige du robinet qu'en cas de besoin. Le robinet d'entrée possède un raccord fileté pour le branchement d'une cartouche de gaz comprimé.

Le robinet d'évacuation est muni d'une tétine pour le raccordement d'un tuyau relié à un système de mise sous vide.

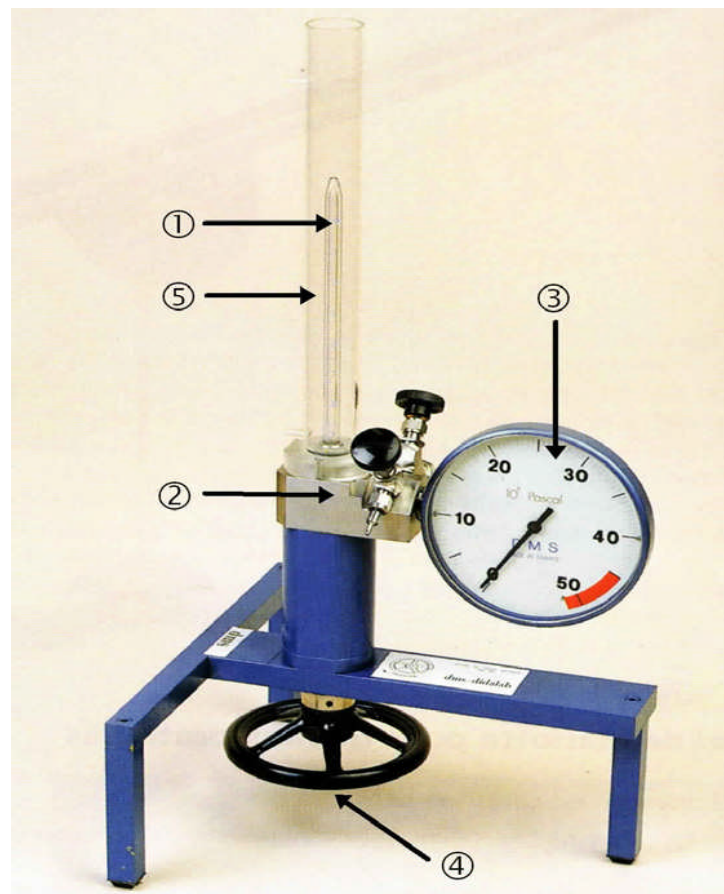


Figure 4 : Description de l'appareil pour la détermination du point critique.



Figure 5 : Vue globale de l'appareil pour la détermination du point critique d'un gaz.

Consignes de sécurité :

- ☞ Toute installation expérimentale sous pression de gaz est potentiellement dangereuse, car la quantité d'énergie accumulée par un gaz sous pression est considérable.
- ☞ Ne pas toucher aux vannes de remplissage de l'appareil.
- ☞ Il faut rester concentré pendant les manipulations pour ne jamais dépasser la pression maximale de travail.
- ☞ Il est indispensable de baisser la pression avant de faire augmenter la température.

5) Protocole expérimental :

Les mesures sont réalisées le long de courbes isothermes:

- 1) Tourner le volant pour fixer le volume initial de gaz à 4 cm^3 .
- 2) Régler le thermostat de façon à ce que l'eau entourant la cellule haute pression ait la température souhaitée.
- 3) Attendre pour la stabilisation thermique avant chaque lecture de la pression.
- 4) Noter les valeurs de température, volume et pression.
- 5) Diminuer le volume de 0.2 cm^3 , éventuellement de 0.1 cm^3 lorsque la cellule est presque remplie de liquide.
- 6) Si $p < 50$ bars revenir au point 3.

Attention: ne jamais dépasser 50 bars !

Si $p = 50$ bars l'isotherme est terminée : revenir au point 1.

- 7) Répéter la procédure aux températures de 10, 20, 30, 40 et $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

6) Compte rendu :

1) Tracer le réseau d'isothermes dans le diagramme *Andrews* $P = f(V)$. Discuter l'allure des courbes. Evaluer graphiquement les paramètres critiques

2) Tracer le réseau d'isothermes dans le diagramme *d'Amagat* $PV = f(P)$. Puis le diagramme $pV = f(1/V)$. Discuter l'allure des courbes.

3) En utilisant l'équation du Viriel tronqué au second terme, $pV = nRT \left(1 + \frac{B}{V} \right)$, calculer alors le nombre de moles du gaz n utilisé ainsi que le second coefficient du Viriel B

4) Tracer le diagramme de compressibilité $Z = Z(P)$. Discuter

5) En utilisant, les paramètres critiques déduits du réseau d'isothermes $P - V$, calculer les constantes a et b de l'équation de Van der Waals

6) Représenter graphiquement le réseau d'isothermes $P - V$ et l'isotherme critique T_C en utilisant l'équation analytique de Van der Waals. Discuter

7) Relever sur le réseau d'isothermes, la valeur des pressions de vapeur saturante en fonction de la température et tracer l'évolution de $P_s(T)$ avec la température. Proposer une représentation analytique.

8) En utilisant l'équation de Clapeyron, tracer l'évolution de $L_{vap}(T)$ avec la température et proposer une représentation analytique. Calculer sa valeur à $T = 298 \text{ K}$. Comparer à celle de littérature.

ANNEXE

T. P N°1 : Détermination de la chaleur de dissolution

T. P N°2 : Enthalpie de fusion de la glace

T. P N°3 : Enthalpie de combustion du magnésium

T. P N° 5 : Enthalpie de combustion d'une paraffine

- Erreur absolue sur la pesée $\Delta m = \pm 0,0005$ g.
- Erreur absolue sur la lecture de la température $\Delta T = \pm 0,5$ °C
- Erreur absolue sur la mesure du volume $\Delta V = \pm 0,5$ ml.

On négligera les erreurs commises sur les capacités thermiques de l'eau, de la solution et du métal.

T. P N° 4 : Détermination des enthalpies de formation des sels hydratés

- Erreur absolue sur la pesée $\Delta m = \pm 0,0005$ g.
- Erreur absolue sur la lecture de la température $\Delta T = \pm 0,001$ °C

On négligera l'erreur commise sur la constante d'étalonnage E.

T. P N° 6 : Pression de vapeur d'un liquide pur et enthalpie de vaporisation

- Paramètres critiques de l'eau : $P_c = 218$ atm et $T_c = 647$ K.
- Erreur absolue sur la lecture de la température $\Delta T = \pm 0,5$ °C
- Erreur absolue sur la mesure de la hauteur d'ascension $\Delta h = \pm 0,5$ cmHg.

T. P N° 7 : Système liquide – liquide. Détermination de la température critique de dissolution

Température (°C)	Phénol dans l'eau	l'eau dans la phénol
	% en masse	
20	8,5	28,0
30	8,0	31,0
40	9,0	34,0
50	11,0	38,0
60	16,0	44,0