

LG n°16 : Loi de Raoult ; loi de Henry. Détermination des coefficients d'activité. (L).

Prérequis :

- Potentiel thermodynamique (vu en physique)
- Potentiel chimique
- Équilibre chimique
- Gibbs-Duhem

Bibliographie :

- HP PC/PC*
- Brénon-Audat
- Tout en 1
- Bottin-Mallet

Introduction : Vous avez vu le cas du calcul du potentiel chimique pour la phase gaz avec le gaz parfait, et mélange de GP. Mais aujourd'hui, on va s'intéresser aux équilibres en phase condensée.

I Loi de Raoult

1 Mise en évidence et expression

Bottin-mallet p35, On part de l'expérience puis on montre que la pression totale est la somme des pressions partielles qui valent $P_i = x_i P_i^*$. Loi de Raoult. Cas d'application : soit un composé largement majoritaire, soit les deux composés ont des interactions très proches.

○ On a vu que les équilibres sont liés à l'évolution d'un potentiel thermodynamique, lien avec le potentiel chimique.

2 Lien avec l'expression du potentiel chimique

Égalité des potentiels chimiques, cas du corps pur, puis application de la loi de Raoult. Analogie avec le gaz parfait, convention du liquide. Influence de la pression négligeable.

○ Cas idéal rarement satisfait, il faut étudier les solutions réelles

3 Mélanges réels, activité d'un composé.

Dire qu'en général, on a un écart à l'idéalité,

○ On a vu que pour $x \rightarrow 1$, on a la loi de Raoult, mais pour $x \rightarrow 0$ il y a un autre comportement mais qui est différent de la pression de vapeur saturante. et pour lequel l'état de référence est la solution infiniment diluée.

II Solution infiniment diluée : loi de Henry

1 Expression du potentiel chimique

Loi de Gibbs-Duhem Bottin mallet p 42 Précision sur l'état de référence hypothétique!!

○ On a maintenant une grandeur facilement tabulable avec la température et la pression, cool pour la thermo, mais maintenant, comment avoir accès à μ en fonction de grandeurs directement calculables?

2 Loi de Henry

Bottin Mallet p 86, Brénon Audat p 76 Dire qu'en fait c'est juste utiliser la tangente en un point, mais que utile car permet d'avoir une idée de la composition et grandeurs associées au mélange. Lien entre loi de Raoult, loi de Henry selon la convention.

3 Solution réelle

Brénon Audat p 78

○ Calcul de grandeurs associées aux convention

○ Transparent récapitulatif HP p53 complété avec les lois

III Applications

1 Détermination de coefficients d'activité

Brénon-Audat p 77-78. on accède expérimentalement à des valeurs très difficilement accessibles par la théorie.

○ Influence sur les propriétés du solvant si on introduit soluté?

2 Ébullioscopie et cryoscopie

Brénon Audat p 252 Bottin-Mallet p 114

3 Osmose (partie bonus)

Brénon-Audat p 258

Conclusion : Diagramme binaire liquide vapeur.