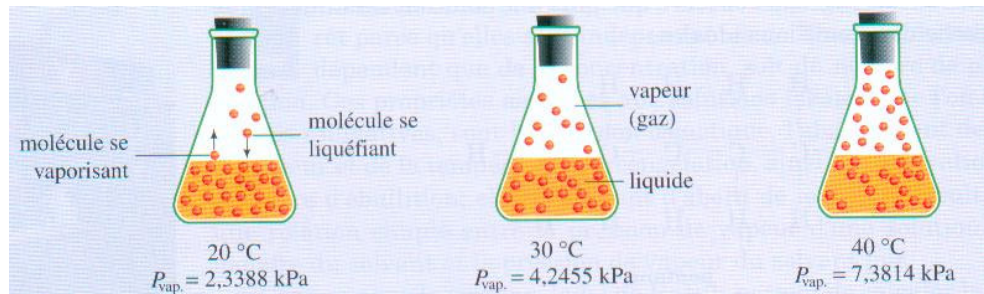


2.4 Pression de vapeur d'une solution

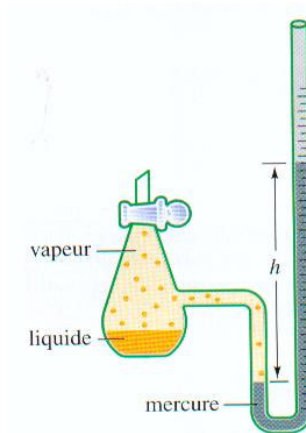
Rappel

La pression de vapeur d'un liquide pur est la pression exercée par les molécules de gaz au-dessus du liquide. Elle se mesure dans un système fermé à l'équilibre.

Un liquide est d'autant plus volatil que sa pression de vapeur est grande.



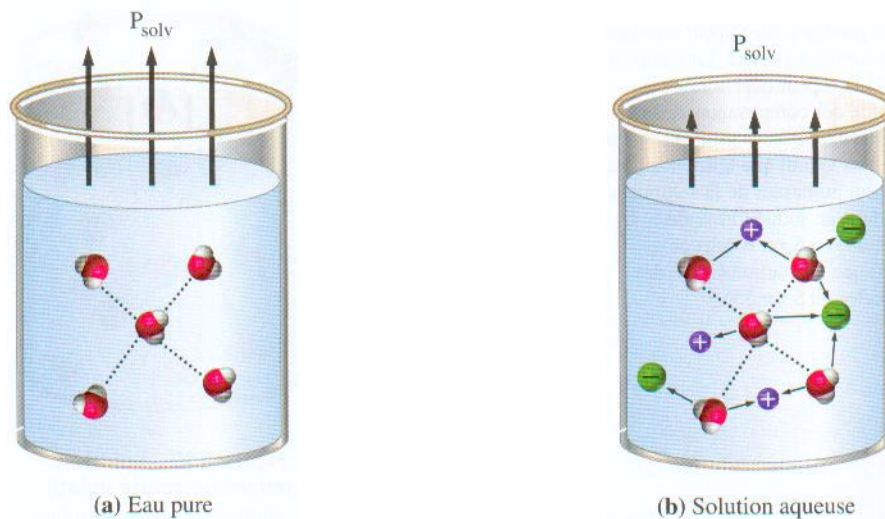
Vaporisation d'un liquide à différentes températures. La pression de vapeur augmente avec la température.



Appareil servant à mesurer la pression de vapeur

Solution d'un solide dans un liquide

Ici on considère que le solide **ne possède pas de pression de vapeur**. En réalité, sa valeur est beaucoup plus petite que celle du solvant.



Influence d'un soluté (sel) sur la pression de vapeur d'un solvant. (a) Dans le cas du solvant pur, il n'existe entre les molécules d'eau que des liaisons hydrogène (pointillés) retenant en partie ces molécules à l'état liquide. Toutefois, certaines molécules d'eau possèdent suffisamment d'énergie pour passer à l'état gazeux et créer ainsi une pression de vapeur au-dessus du liquide (P_{solv}). (b) Lorsqu'un composé est dissous dans un solvant, il se forme des forces d'attraction entre le soluté et le solvant (flèches), ce qui permet la formation de la solution. Ces forces d'attractions s'ajoutent aux liaisons déjà présentes pour retenir encore plus fortement le solvant en phase liquide et diminuer la pression de vapeur de ce dernier au-dessus de la solution.

Un soluté non volatil (solide) provoque toujours une diminution de la pression de vapeur du solvant. Plus la solution contient du soluté plus l'abaissement est important. On peut évaluer l'abaissement en utilisant la loi de Raoult. Celle-ci s'applique pour une **solution idéale**, c'est à dire pour une solubilisation qui s'effectue sans dégagement ou absorption de chaleur.

Loi de Raoult

$$P_{\text{solution}} = P_{\text{solvant}}^{\circ} X_{\text{solvant}}$$

ou

$$P_{\text{solvant}} = P^{\circ}_{\text{solvant}} X_{\text{solvant}}$$

$P^{\circ}_{\text{solvant}}$ = Pression exercée par la vapeur du solvant.

X_{solvant} = fraction molaire du solvant dans la solution.

On peut exprimer la loi de Raoult de ces deux façons car la pression qui existe au-dessus de la solution est celle du solvant seulement (il ne faut pas oublier que le solide n'a pas de pression de vapeur).

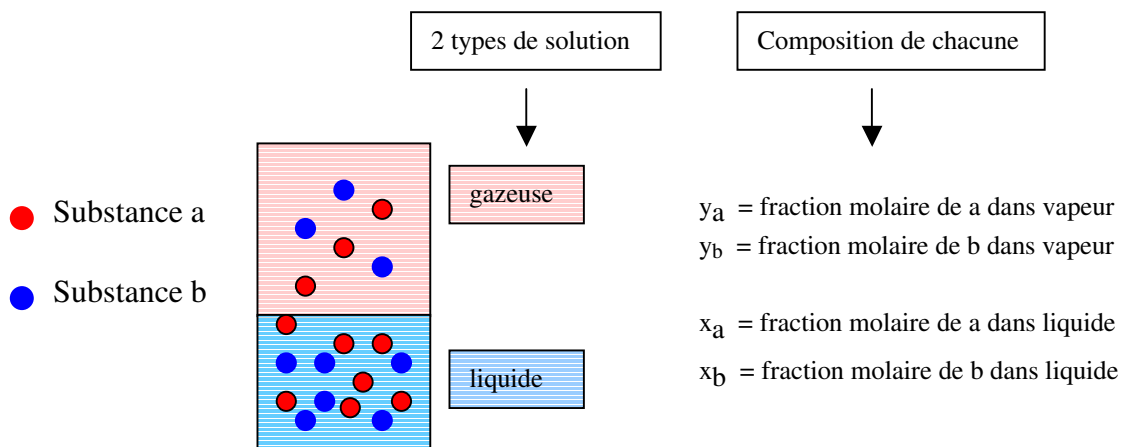
Exemple: La pression de vapeur de l'eau pure à 20°C est 2,33 kPa. Quelle est la pression de vapeur de l'eau au-dessus d'une solution de glucose 1,00mol/kg à 20°C. (Avez-vous fait vos exercices sur les unités de concentration??)

Réponse: 2,29 kPa

Solution d'un liquide dans un liquide

Pour un tel type de solution, les deux liquides sont volatils et se retrouveront dans la phase gazeuse pour exercer une pression.

Pression de vapeur de la solution dépend de la pression de vapeur des deux constituants à l'état pur + composition molaire de la solution.



Pour trouver la pression totale au-dessus de la solution.

Loi de Raoult: $P_a = P_a^\circ x_a$ et $P_b = P_b^\circ x_b$

P_a° est la pression de a à l'état pur

P_b° est la pression de b à l'état pur

x_a est la fraction molaire de a dans solution

x_b est la fraction molaire de b dans solution

Selon la loi de Dalton: $P_t = P_a + P_b$ (Pour deux gaz a et b)

$$P_t = P_a^\circ x_a + P_b^\circ x_b$$

Relation très importante

P_t est la pression totale au-dessus d'une solution formée de deux liquides volatils.

Les valeurs de P_a° et P_b° sont données dans le "Handbook"

Exemple: Calculez la pression au-dessus d'une solution contenant 10 g d'eau et 20 g de méthanol sachant que les pressions de vapeur de chaque substance à l'état pur sont respectivement de 3,2 kPa et 6,5 kPa.

Composition de la vapeur au-dessus de la solution

$$P_a = y_a P_t \quad \text{alors} \quad y_a = \frac{P_a}{P_t} = \frac{P_a^\circ x_a}{P_a^\circ x_a + P_b^\circ x_b}$$

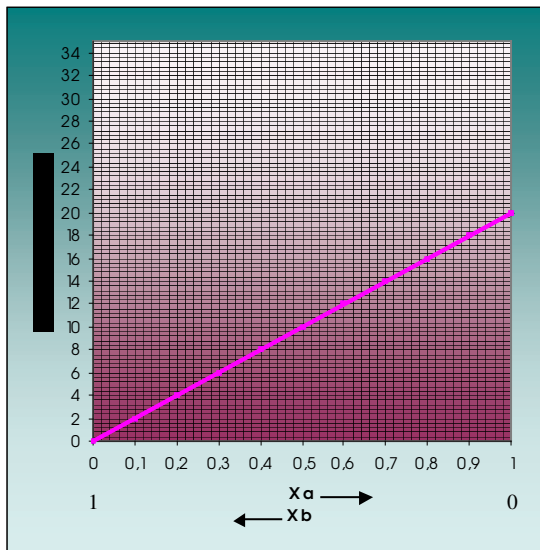
Exemple: Pour l'exemple précédent, évaluez la composition de la vapeur soit y_a et y_b .

Graphiques découlant de la loi de Raoult

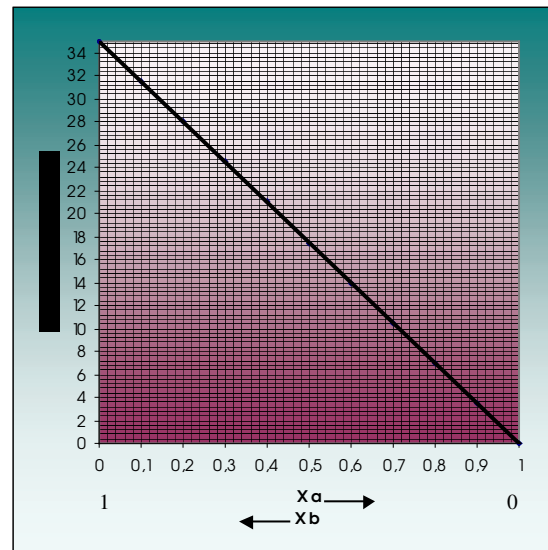
Pour une solution idéale formée de deux liquides a ($P_a^\circ = 20 \text{ kPa}$) et b ($P_b^\circ = 35 \text{ kPa}$) on peut tracer les courbes suivantes en faisant varier la fraction molaire des deux liquides. Les valeurs apparaissant dans le tableau ci-dessous sont utilisées pour construire les graphiques qui suivent.

X_a	X_b	$P_a^\circ X_a$ (kPa)	$P_b^\circ X_b$ (kPa)	P_t (kPa)	Y_a
0,00	1,00	0,00	35,00	35,00	0,00
0,10	0,90	2,00	31,50	33,50	0,06
0,20	0,80	4,00	28,00	32,00	0,13
0,30	0,70	6,00	24,50	30,50	0,20
0,40	0,60	8,00	21,00	29,00	0,28
0,50	0,50	10,00	17,50	27,50	0,36
0,60	0,40	12,00	14,00	26,00	0,46
0,70	0,30	14,00	10,50	24,50	0,57
0,80	0,20	16,00	7,00	23,00	0,70
0,90	0,10	18,00	3,50	21,50	0,84
1,00	0,00	20,00	0,00	20,00	1,00

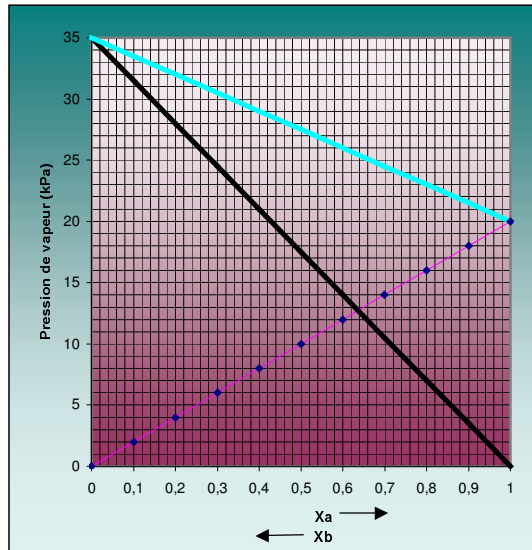
a) $P_a = P_a^\circ X_a$



b) $P_b = P_b^\circ X_b$

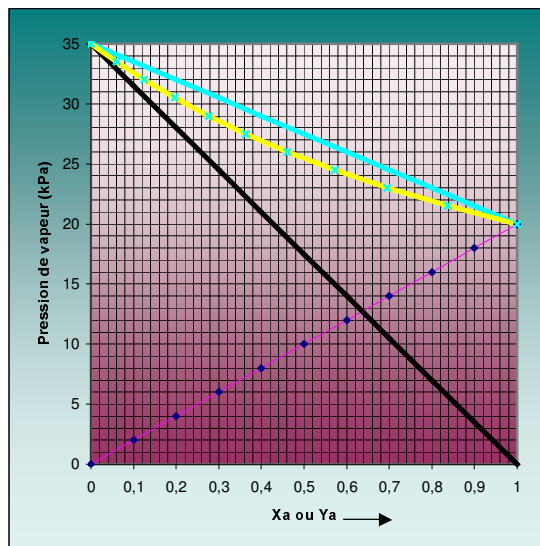


c) $P_t = P^{\circ}_a x_a + P^{\circ}_b x_b$ ———



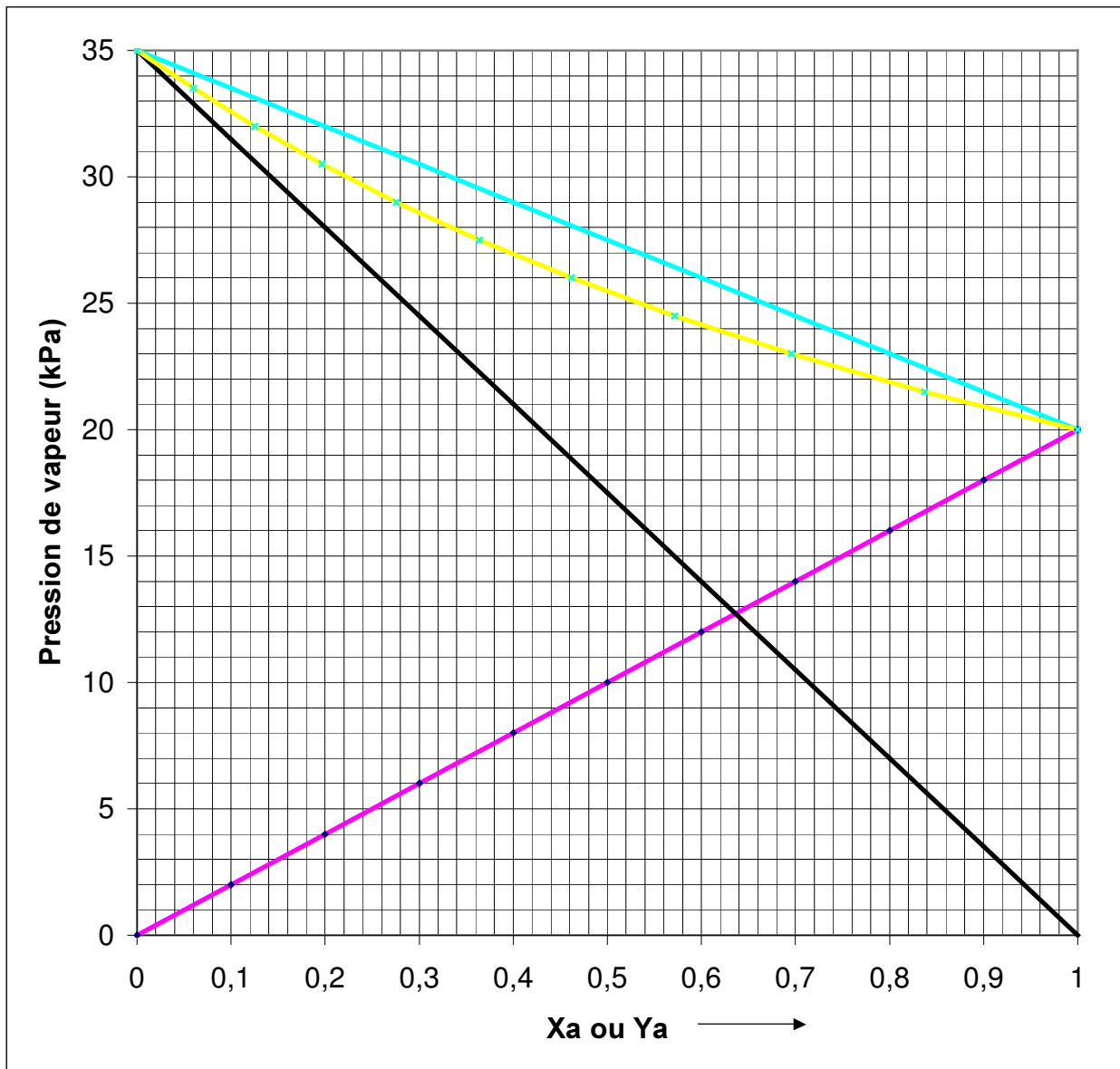
Les 3 graphiques qui précèdent nous donnent les pressions de vapeur de chaque constituant ainsi que la pression totale. Il nous manquent, pour connaître complètement le système, la composition de la vapeur (Y_a et Y_b). Ces valeurs peuvent être calculées à partir des relations déjà données. Sur le prochain graphique se rajoute la courbe de P_t en fonction de Y_a .

d) P_t en fonction de Y_a ———



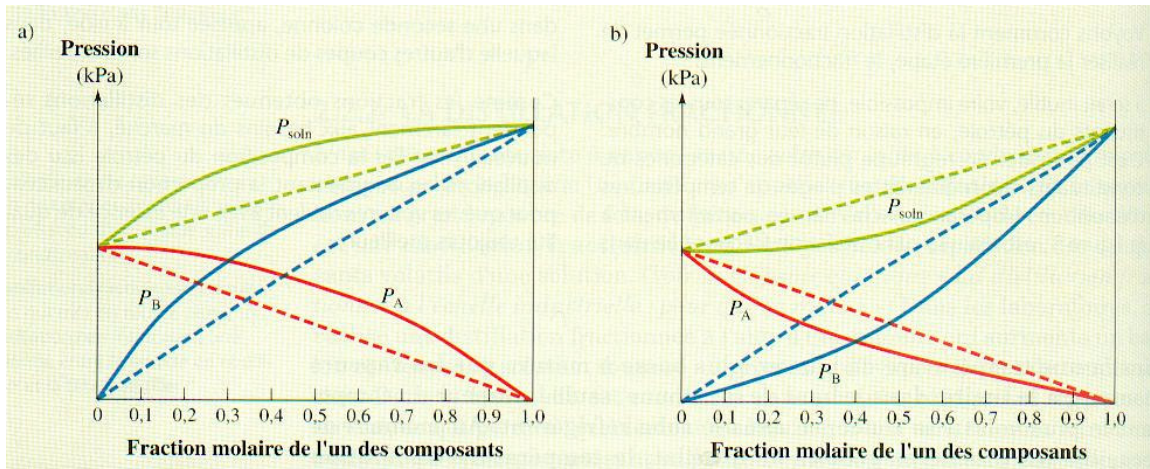
Exercice: À partir du graphique, évaluer les valeurs suivantes: (Identifier chacune des courbes avant de commencer)

- | | | |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| a) P_a^o | b) P_b^o | c) P_t lorsque $x_a = 0,10$ |
| d) P_t lorsque $x_b = 0,10$ | e) P_a lorsque $x_b = 0,40$ | f) P_b lorsque $x_b = 0,30$ |
| g) P_t lorsque $y_a = 0,80$ | h) x_a lorsque $P_t = 29$ kPa | i) x_b lorsque $P_a = 16$ kPa |
| j) x_a lorsque $y_a = 0,6$ | k) y_b lorsque $x_a = 0,80$ | |
| l) y_b pour un mélange équimolaire de a et b dans le liquide | | |
| m) x_b pour un mélange équimolaire de a et b dans la vapeur | | |



- Réponse :
- | | | |
|-------------|-----------|-------------|
| a) 20 kPa | b) 35 kPa | c) 33,5 kPa |
| d) 21,5 kPa | e) 12 kPa | f) 10,5 kPa |
| g) 22 kPa | h) 0,4 | i) 0,2 |
| j) 0,74 | k) 0,3 | l) 0,64 |
| m) 0,38 | | |

Déviations à la loi de Raoult



En **a)** il s'agit d'une déviation positive à la loi de Raoult. La pression au-dessus de la solution est plus grande que celle attendue selon les relations déjà données (pointillés). Ceci s'explique par le fait que les liaisons entre les molécules des deux liquides en présence sont plus faibles d'où plus grande évaporation et ainsi une pression plus élevée. En **b)** c'est l'inverse.