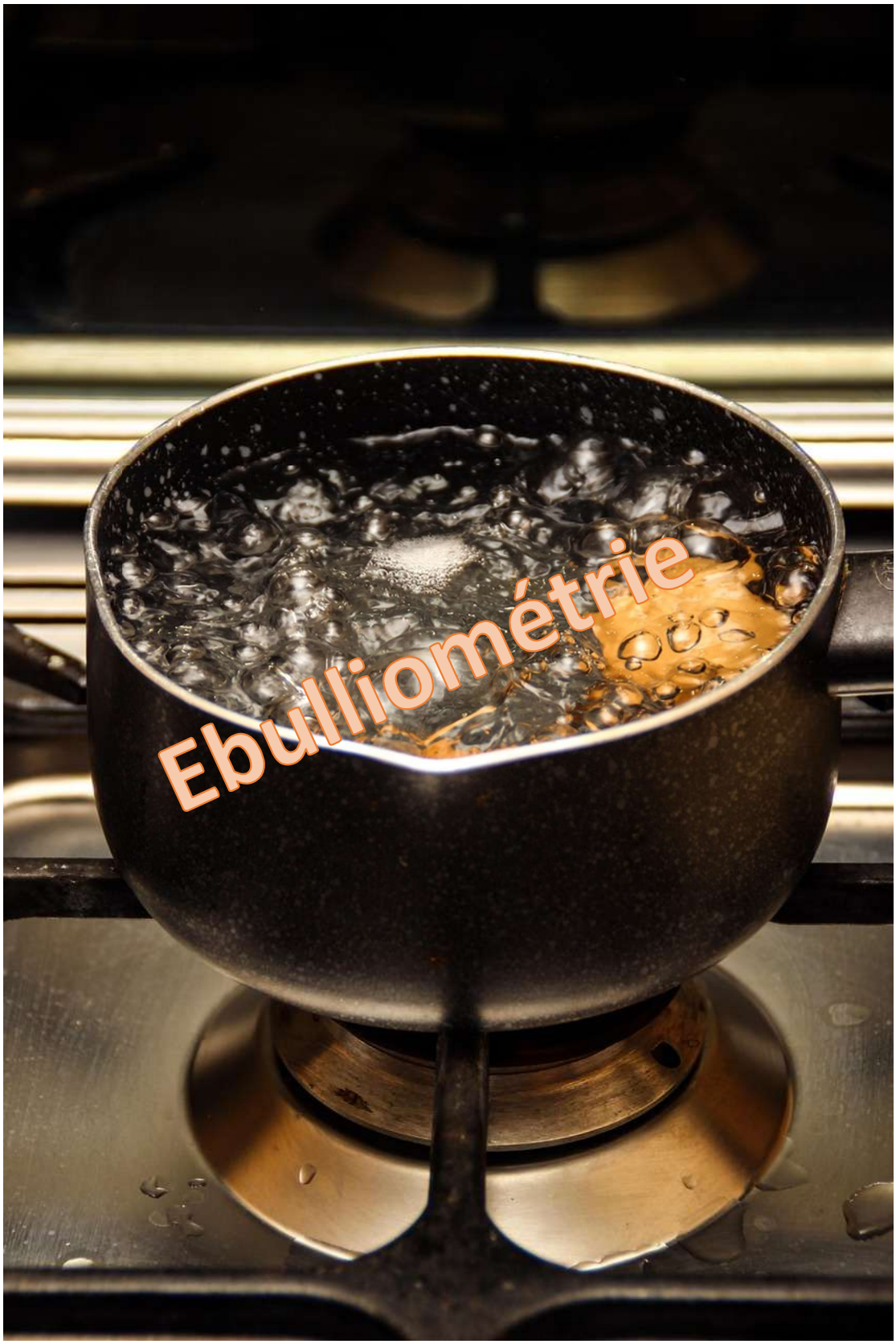
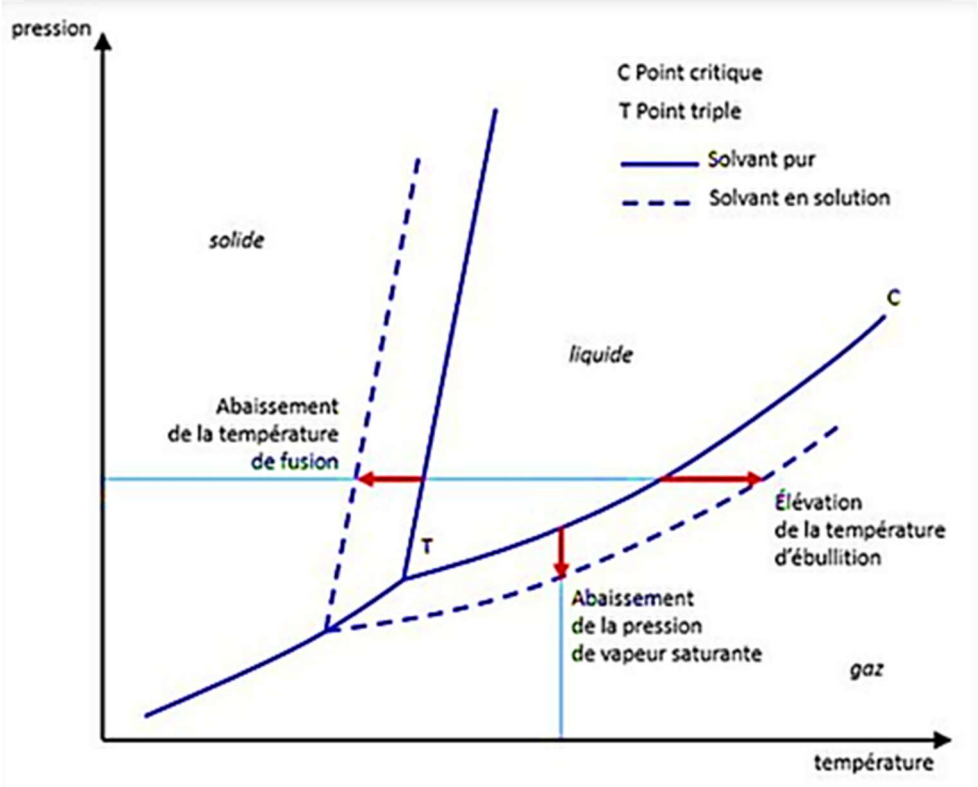

Ebulliométrie

Ebulliométrie

1 Effets de la dissolution d'un soluté dans un solvant

La dissolution d'un soluté dans un solvant influe sur les températures de fusion, d'ébullition et la pression de vapeur saturante du solvant.



Lorsque l'on considère un solvant (S) contenant un soluté (σ) la température d'ébullition du mélange est plus haute que la température du solvant seul.

L'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté. C'est la loi d'ébulliométrie qui se modélise suivant la température d'ébullition égale à la température de vaporisation du solvant comme :

$$\Delta T_{Vap} = K_{éb} \times x_{\sigma}$$

Avec :

ΔT_{Vap} Elévation de température d'ébullition en K.
$K_{éb}$ Constante ébullioscopique du solvant en K.
x_{σ} Fraction molaire du soluté par rapport au solvant en mol mol^{-1}.

La constante ébullioscopique ne dépent que des propriétés du solvant.

$$K_{éb} = \frac{R \times T_{Vap}^2}{\Delta_{Vap} H}$$

Avec :

R Constante des gaz parfaits égale à 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1}.
T_{Vap} Température d'ébullition du solvant en K sous 1013,25 kPa.
$\Delta_{Vap} H$ Enthalpie de vaporisation du solvant à T_{Vap} en J mol^{-1}.

A pression constante la température d'ébullition T_{Vap} du solvant passe à T= T_{Vap} + ΔT_{Vap} en présence d'un soluté.

L'enthalpie de vaporisation étant une grandeur positive la constante ébullioscopique est positive.

L'ajout d'un soluté fait donc augmenter, à pression constante, la température d'ébullition d'un solvant.

Exemple de la concentration d'une solution de saccharose et d'eau.

$M_{Soluté}$ est de 342,3 g mol^{-1}. $M_{Solvant}$ est de 18 g mol^{-1}.

Sous 101,325 kPa la température d'ébullition de l'eau est de 100°C.

A cette température l'enthalpie d'évaporation est de 2257 J g^{-1}.

ΔH_{vap} = 40626 J/mol.

R = 8,314 mol^{-1} K^{-1}

$$K_{eb} = \frac{R \times T^2}{\Delta_{vap} H} = \frac{8{,}314 \times (100 + 273{,}15)^2}{40626} = 28{,}50$$

$$\Delta T_{vap} = K_{eb} \times x_{mol}$$

x_{mol} *est le rapport molaire du soluté sur la totalité du mélange*

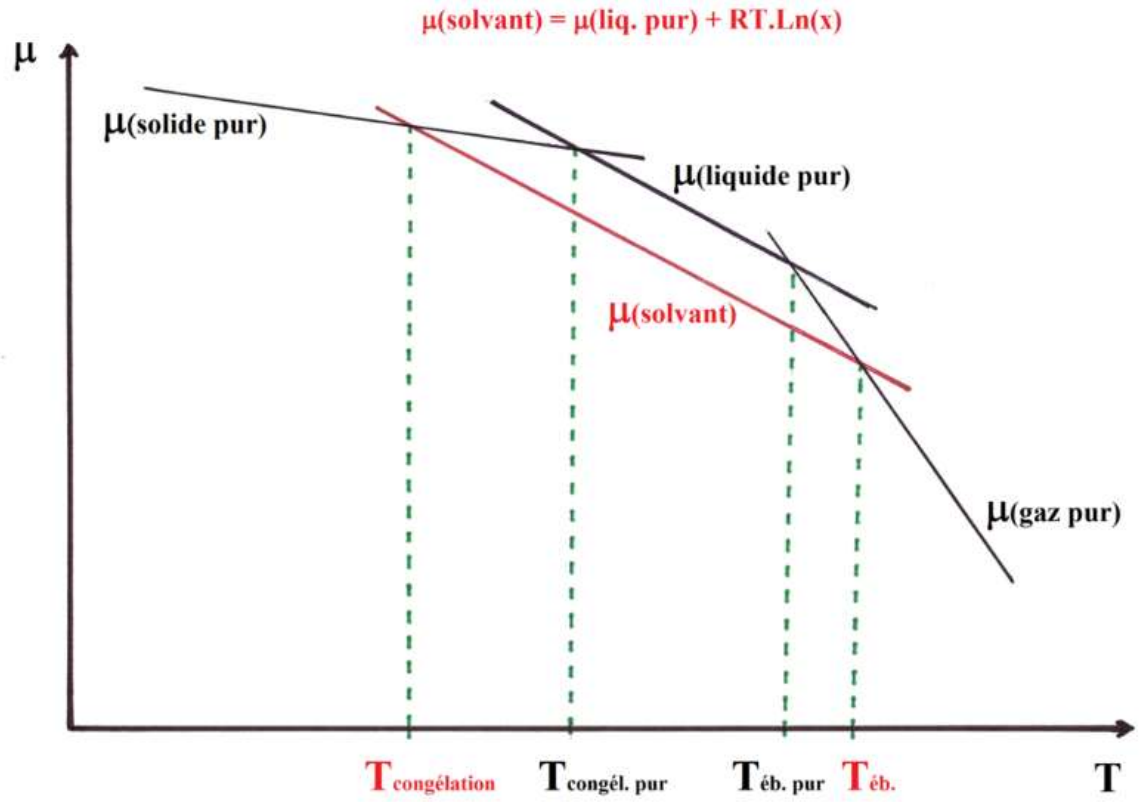
Pour 10% en saccharose nous avons :

$$x_{mol} = \frac{\text{Nb moles de soluté}}{\text{Nb moles de soluté} + \text{Nb moles de solvant}}$$

$$x_{mol} = \frac{10 \times 342{,}3}{(10 \times 342{,}3) + (90 \times 18)} = 0{,}679$$

2 Aspect thermodynamique de l'ébulliométrie

La présence du soluté diminue le potentiel chimique du solvant liquide, ce qui augmente sa température d'ébullition et diminue sa température de fusion (congélation).



Evolution du potentiel chimique du solvant en fonction de la température.

Pour un solvant pur au point d'ébullition, on a l'égalité des potentiels chimiques entre les phases gaz et liquide :

$$\mu_g{}^0\,(T_{Vap}) = \mu_l{}^0\,(T_{Vap})$$

Avec :

$\mu_g{}^0$ *le potentiel chimique en phase gaz pur*;

$\mu_l{}^0$ *le potentiel chimique en phase liquide pur.*

Pour un soluté (A) dans un solvant (B) nous avons à l'ébullition :

$$B_{Liq} \leftrightarrow B_{Vap} \quad \text{à } T_E \text{ et } P^0$$

A l'équilibre :.

$$\mu^0_{B_Liq}\,(T_E) = \mu^0_{B_Vap}\,(T_E)$$

L'addition de petites quantités du soluté (A) provoque l'ébullition à T_{E+} et :

$$\mu_{B_Liq}\,(T_{E+}) = \mu_{B_Vap}(T_{E+})$$

Si le solvant suit la loi de Raoult :

$$\mu_{B_Liq}\,(T_{E+}) = \;\mu^0_{B_Liq}(T_{E+}) + R \times\; T_{E+} \times \ln x_B$$

La vapeur se comportant comme un gaz parfait nous pouvons écrire :

$$\mu_{B_Vap}\,(T_{E+}) = \;\mu^0_{B_Vap}(T_{E+}) +\; R \times\; T_{E+} \times ln\frac{P_B}{P^0}$$

$$\mu^0_{B_Liq}(T_{E+}) + R \times\; T_{E+} \times \ln x_B = \;\mu^0_{B_Vap}(T_{E+})$$

$$R \times\; T_{E+} \times \ln x_B = \;\mu^0_{B_Vap}(T_{E+}) -\; \mu^0_{B_Liq}(T_{E+})$$

D'où : $R \times\; T_{E+} \times \ln x_B = \;\Delta_{éb}G^0(T_{E+})$

Et par dérivation par rapport à T_{E+} :

$$\frac{d(\ln x_B)}{dT_{E+}} = \frac{1}{R} \times \frac{d\,\frac{\Delta_{éb}G^0(T_{E+})}{T_{E+}}}{d\;T_{E+}} = \;-\;\frac{\Delta_{éb}H^0(T_{E+})}{R\;\times T^2_{E+}} \;\rightarrow relation\ de\ Gibbs - Helmoltz$$

Par intégration :

$$\int_1^{x_B} d(\ln x_B) = \;-\;\int_{T_E}^{T_{E+}} \frac{\Delta_{éb}H^0(T_{E+})}{R\;\times T^2_{E+}}\;dT_{E+}$$

Tapez une équation ici.

$$\ln x_B = \;-\;\frac{\Delta_{éb}H^0(T_{E+})}{R} \times \left[\frac{1}{T_E} - \frac{1}{T_{E+}}\right] = \;-\frac{\Delta_{éb}H^0(T_{E+})}{R} \times \left[\frac{T_{E+} - T_E}{T_{E+} \times T_E}\right]$$

En posant : $\Delta T_{éb}(B) = \;T_{E+} - T_E\;et\;\;T_{E+} \times T_E \;\cong\; T_E^2$

$$\ln x_B = \ln(1 - x_A) \;\cong\; -\,x_A\;\;car\;x_A \;\;\rightarrow\;\; 0$$

Et on obtient :

$$\Delta T_{éb}(B) = \frac{R \times T_E^2}{\Delta_{éb}H^0} \;\times\; x_A \;\;\rightarrow\;\; Loi\ de\ Raoult\ pour\ l'ébulliométrie$$

$$\Delta T_{éb}(B) = \;K'_{éb} \times\; x_A = \;K'_{éb} \times\;\;\frac{n_A}{n_A + n_B} \approx\; K'_{éb} \times \frac{n_A}{n_B}\;\;car\;n_B >>>\; n_A$$

$$\Delta T_{éb}(B) = K'_{éb} \times \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_B}{M_B}} = K'_{éb} \times \frac{M_B}{1000} \times \frac{n_A}{m_B} \times 1000$$

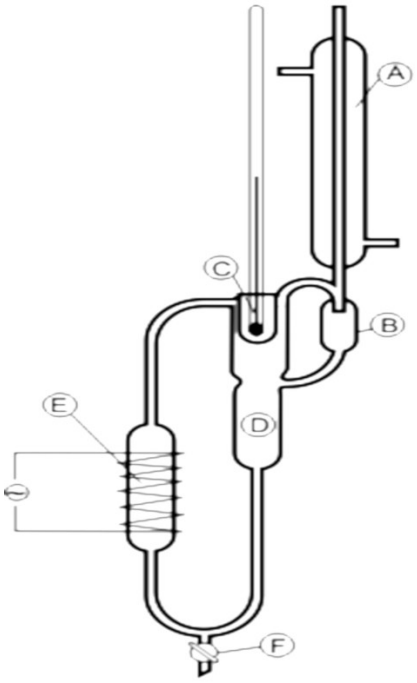
$$\Delta T_{éb}(B) = K_{éb}\,\frac{n_A}{m_B} \times 1000 \;\;\; avec\;K_{éb} = \;K'_{éb} \times \frac{M_B}{1000}$$

$\frac{n_A}{m_B} \times 1000$ Quantité de mole de soluté (A) pour un kilogramme de solvant (B) est la molalité.

Et $K_{éb}$ est la constante molale d'élévation du point d'ébullition ou constante ébulliométrique.

3 Les ébulliomètres

Les ébulliomètres sont des appareils fonctionnant d'une façon isobare et isotherme.
Il permettent de mesurer la température d'ébullition d'un corps pur ou d'un mélange monophasique.



A Condenseur réfrigérant.

B Séparateur vapeur liquide.

C Prise de température.

D Liquide à ébullition.

E Bouilleur.

F Vidange.

Schéma de principe d'un ébulliomètre

4 Détermination de la masse molaire d'un soluté.

L'ébulliométrie est une technique permettant de déterminer la masse molaire moléculaire d'un soluté.

On introduit une masse m_A de soluté dans une masse m_B de solvant et on mesure à l'aide d'un ébulliomètre l'augmentation ΔT_{Vap} de la température d'ébullition du solvant.

La masse molaire du soluté (A) M_A en g mol^{-1} est obtenu selon :.

$$M_A = 1000 \times \frac{K'_{éb}}{\Delta T_{Vap}} \times \frac{m_A}{m_B}$$

Cette relation n'étant valable que pour des quantités de soluté négligeables devant le solvant.

$$m_A <<< m_B$$

Dissolvons par exemple 11,7 g de sucre dans 325g d'éthanol.

La température d'ébullition de l'éthanol passe de 78,5 °C à 78,74 °C.

La constante ébullioscopique de l'éthanol étant de 1,22 °C kg mol^{-1} nous pouvons évaluer la masse molaire du sucre.

$$\Delta T_{éb}(B) = 78{,}74 - 78{,}51 = 0{,}24$$

$$M_{Sucre} = 1000 \times \frac{1{,}22}{0{,}24} \times \frac{11{,}7}{325} = \ 183\ g\ mol^{-1}$$

Le sucre peut donc être du fructuose ou du glucose de masse molaire égale à 180 g mol^{-1}.

5 Solutions concentrées des solutés

Lorsque l'on ajoute du chlorure de sodium à l'eau jusqu'à saturation la température d'ébullition est de 109°C.

Pour déterminer la température d'évaporation d'une solution concentrée de soluté on utilise le diagramme de Düring comme le figure représentée cis dessous.

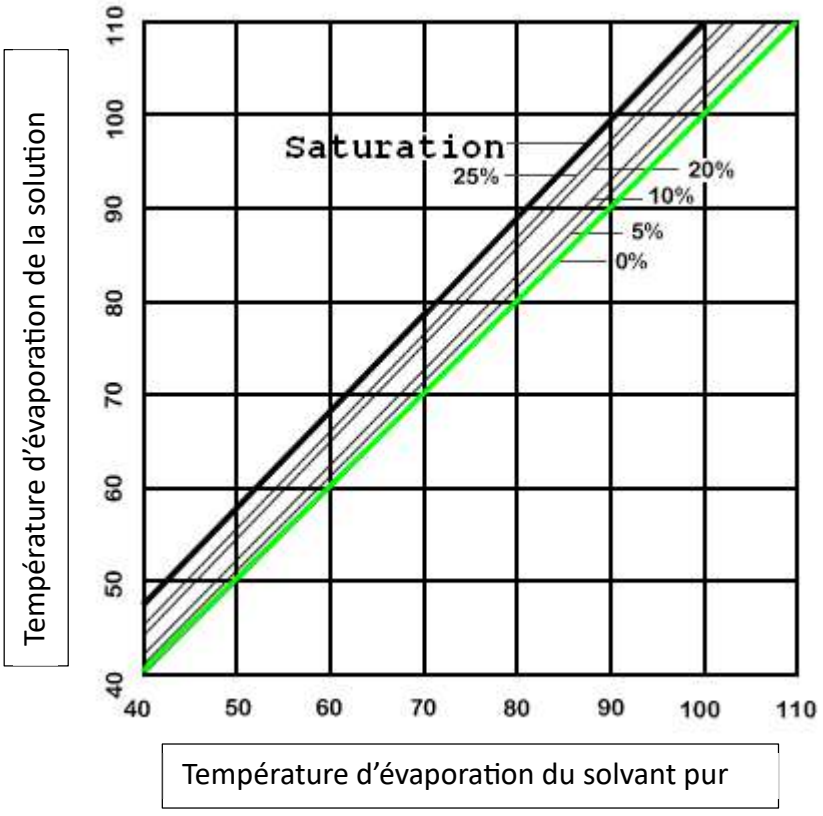


Diagramme de Düring pour le chlorure de sodium dans l'eau

Références bibliographiques

1. RIBÉREAU-GAYON, Jean, DUBOURDIEU, Denis, DONÈCHE, Bernard et LONVAUD, Aline. *Traité d'œnologie. Tome 1 : Microbiologie du vin. Vinifications*. 7e éd. Paris : Dunod, 2017.
2. FLANZY, Claude (dir.). *Œnologie : fondements scientifiques et technologiques*. Paris : Lavoisier Tec & Doc, 1998.
3. ZOECKLEIN, Bruce W., FUGELSANG, Kenneth C., GUMP, Barry H. et NURY, Fred S. *Wine Analysis and Production*. New York : Chapman & Hall, 1995.
4. JACKSON, Ronald S. *Wine Science: Principles and Applications*. 4th ed. London : Academic Press, 2014.
5. RIBÉREAU-GAYON, Pascal, GLORIES, Yves, MAUJEAN, Alain et DUBOURDIEU, Denis. *Handbook of Enology. Volume 2: The Chemistry of Wine*. 2nd ed. Chichester : John Wiley & Sons, 2006.
6. FRESENIUS, Carl Remigius. *Traité d'analyse chimique quantitative : dosage et séparation des corps*. Paris : F. Savy, 1885. (Réimpr. Hachette BnF). Cet ouvrage présente les fondements des méthodes d'analyse physico-chimique utilisées avant l'apparition des techniques instrumentales modernes. (Hachette BNF)
7. International Organisation of Vine and Wine. *Recueil international des méthodes d'analyse des vins et des moûts*. Dijon : OIV, édition en vigueur.
8. Association of Official Analytical Collaboration. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 21st ed. Rockville (MD) : AOAC International, 2019.
9. SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James et CROUCH, Stanley R. *Principles of Instrumental Analysis*. 7th ed. Boston : Cengage Learning, 2018.
10. HARRIS, Daniel C. *Quantitative Chemical Analysis*. 10th ed. New York : W. H. Freeman, 2020.