

# COURS D'EQUILIBRES CHIMIQUES

Parcours : Pétrochimie - Raffinage

**Semestre 4**

**Sources :**

- [http://www.fs.ucd.ac.ma/fs/wp-content/uploads/2019/05/Cours-thermo\\_Chapitre-4\\_Grandeurs-molaires-partielles\\_2019.pdf](http://www.fs.ucd.ac.ma/fs/wp-content/uploads/2019/05/Cours-thermo_Chapitre-4_Grandeurs-molaires-partielles_2019.pdf)
- Cours d'équilibres chimiques

# Chapitre 1 : LES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

## I- Echelles de compositions dans les solutions

### I.1- Fraction ou titre molaire

La fraction molaire ou titre molaire  $x_i$  d'un constituant  $i$ , dans un mélange monophasique, est exprimée par le rapport :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Avec} \quad \sum_i x_i = 1$$

$n_i$ : le nombre de mole du constituant  $i$  (mol)

La fraction molaire  $x_i$  est directement reliée au pourcentage molaire  $X_i$  :  $X_i\% = 100 x_i$

$$X_i(\%) = 100 x_i$$

On adopte souvent une règle usuelle, qui consiste à noter:

la fraction molaire d'un constituant  $i$  liquide ou solide par  $x_i$

la fraction molaire d'un constituant  $i$  gazeux par  $y_i$

### 4.1. Echelles de compositions dans les solutions

#### 5.1.2. Fraction ou titre massique

La fraction massique ou titre massique  $w_i$  d'un constituant  $i$ , dans un mélange monophasique, est exprimée selon la relation :

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Avec} \quad \sum_i w_i = 1$$

Où  $M_i$ : la masse molaire du constituant  $i$  ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

La fraction massique est directement reliée au pourcentage massique  $W_i$  :

$$W_i(\%) = 100 w_i$$

## I.2- Echelles de compositions dans les solutions

### I.2.1- Molalité

La molalité  $m_i$  est une variable de composition usuelle en chimie des solutions : c'est le nombre de moles  $n_i$  d'un soluté en solution aqueuse pour 1 Kg de solvant :

$$m_i(\text{mol}\cdot\text{Kg}^{-1}) = \frac{n_i}{1 \text{ kg du solvant}} \quad \Rightarrow \quad m_i = \frac{n_i}{n_s M_s} = \frac{x_i}{x_s M_s} = \frac{x_i}{(1-x_i)M_s}$$

$n_s$  : le nombre de moles du solvant  $s$  (mol)  $M_s$ : la masse molaire du solvant ( $\text{Kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Nous pouvons aussi donner la fraction molaire  $x_i$  en fonction la molalité  $m_i$ :

On a :

$$n_i = m_i n_s M_s \quad x_i = \frac{n_i}{n_s + n_i} = \frac{m_i n_s M_s}{n_s + m_i n_s M_s} = \frac{m_i M_s}{1 + m_i M_s}$$

On donne la molalité  $m_i$  en fonction la fraction massique de soluté  $i$   $w_i$  :

$$m_i = \frac{\frac{m}{M_i}}{1 \text{ kg du solvant}} = \frac{1}{M_i} \left( \frac{\frac{m}{m_{\text{Tot}}}}{1 \text{ kg du solvant}} \right) = \frac{1}{M_i} \left( \frac{w_i}{w_s} \right) = \frac{1}{M_i} \frac{w_i}{1-w_i}$$

### I.2.2- Echelles de compositions dans les solutions

Le tableau ci-dessous regroupe les formules de conversion les plus utilisées dans ce cours entre  $x_i$ ,  $w_i$  et  $m_i$ .

Conversion de à ( $\rightarrow$ )	$x_i$ fraction molaire	$w_i$ fraction massique	$m_i$ molalité
$x_i$ fraction molaire	$x_i = \frac{n_i}{n_s + n_i}$	$x_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\frac{w_s}{M_s} + \frac{w_i}{M_i}}$	$x_i = \frac{M_s m_i}{1 + M_s m_i}$
$w_i$ fraction massique	$w_i = \frac{x_i M_i}{x_s M_s + x_i M_i}$	$w_i = \frac{n_i M_i}{n_s M_s + n_i M_i}$	$w_i = \frac{m_i M_i}{(1 + M_i m_i)}$
$m_i$ molalité	$m_i = \frac{x_i}{(1 - x_i) M_s}$	$m_i = \frac{w_i}{(1 - w_i) M_i}$	$m_i = \frac{n_i}{1 \text{ kg du solvant}}$ $m_i = \frac{n_i}{n_s M_s}$

### I.2.3- Exemples

On prépare 200 g d'eau saturée en dissolvant, dans l'eau, une masse de sucre (saccharose (i)). Sachant que la masse de sucre est d'environ 8,55 g.

Le sucre est constitué de saccharose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  de masse molaire  $M_i=342 \text{ g/mol}$ .

La fraction massique  $w_i$  du saccharose (i) dans l'eau:

$$w_i = \frac{n_i M_i}{n_s M_s + n_i M_i} = \frac{8,55}{8,55 + 200} = 41.10^{-3}$$

La fraction molaire  $x_i$  du saccharose (i) dans l'eau:

$$x_i = \frac{n_i}{n_i + n_s} = \frac{\frac{m}{M_i}}{\frac{m}{M_i} + \frac{m_s}{M_s}} = \frac{8,55}{342}{\frac{8,55}{342} + \frac{200}{18}} = 2,25 \cdot 10^{-3}$$

La molalité  $m_i$  de saccharose dans la solution aqueuse:

$$m_i \rightarrow 1 \text{ kg du solvant} = 1000 \text{ g d'eau}$$

$$n_i = \frac{m}{M_i} \rightarrow 200 \text{ g d'eau}$$

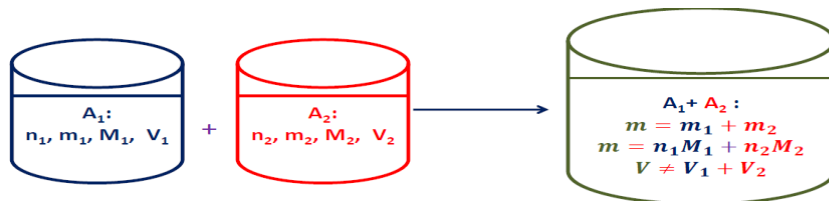
$$m_i = \frac{m}{M_i} \times \frac{1000}{200} = \frac{8,55}{342} \times \frac{1000}{200} = 0,125 \text{ mol/kg}$$

$$m_i = \frac{x_i}{(1 - x_i) M_s} = \frac{2,25 \cdot 10^{-3}}{(1 - 2,25 \cdot 10^{-3}) 18 \cdot 10^{-3}} = 0,125 \text{ mol/kg}$$

$$m_i = \frac{w_i}{(1 - w_i) M_i} = \frac{41 \cdot 10^{-3}}{(1 - 41 \cdot 10^{-3}) 342 \cdot 10^{-3}} = 0,125 \text{ mol/kg}$$

## II- Introduction pour définir les grandeurs molaires partielles

Imaginons que l'on mélange:  $n_1$  moles d'1 corps A1 +  $n_2$  moles d'1 corps A2 de façon à obtenir un système homogène.



La masse  $m$  du système est la somme des masses des 2 constituants purs :

$$m = m_1 + m_2$$

Si  $M_1$  et  $M_2$ : les 2 masses molaires des 2 constituants;

la masse  $m$  du système:  $m = n_1 M_1 + n_2 M_2$

La situation se complique pour le volume caractérisant le système et on remarque:  $V \neq V_1 + V_2$

**Introduction pour définir les grandeurs molaires partielles**

**Exemple**

Une fiole 1 contenant:

$m_1 = 152,95$  g d'éthanol

$n_1 = 3,325$  mol d'éthanol

de volume molaire :

$$V_{1m}^* = 58,3016 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le volume d'alcool dans la fiole est :

$$V_1 = n_1 V_{1m}^* = 193,85 \text{ ml}$$

une seconde fiole 2 contenant:

$m_2 = 120,15$  g d'eau

$n_2 = 6,675$  mol d'eau

de volume molaire :

$$V_{2m}^* = 18,0524 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le volume d'eau dans la fiole est :

$$V_2 = n_2 V_{2m}^* = 120,50 \text{ ml}$$

La somme des 2 volumes est :  $V_1 + V_2 = 314,35 \text{ ml}$



Mélangions dans une grande fiole graduée les 2 liquides :

le volume du mélange vaut :  $V(\text{réel}) = 305,98 \text{ ml} \neq V_1 + V_2 = 314,35 \text{ ml}$

Le mélange est entrainé une diminution de volume d'environ  $2,7\%$

## II. 1- Généralités

- ✦ On considère le système d'étude constitué par un mélange homogène de plusieurs constituants (gazeux, liquide, ou solution solide).
- ✦ Sa composition est défini par exemple par le nombre de mole  $n_j$  de chaque constituant  $j$  (Avec  $j$  : Nombre de constituants dans le mélange).

Dans le cas général, les fonctions thermodynamiques  $Z$  ( $U, H, S, G, F$ ) peuvent être exprimées en fonction de  $T, V, P$ , et de  $n_j$ :  $Z = f(T, V, P, V, n_1, n_2, \dots, n_j)$

Considérons une **fonction d'état extensive** d'un système  $Z$ , constituée d'1 mélange homogène **des constituants 1, ... j, en quantités  $n_1, \dots, n_j$** .

La fonction d'état  $Z$  dépend aussi de la **température  $T$**  et la **pression  $P$** .

On a donc :

$$Z = Z(T, P, n_1, \dots, n_j) \quad (4.1)$$

A  $T, P$  et  $n_j$  variables, les grandeurs extensives  $Z$  obéissent à la relation:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j \quad (4.2)$$

$$\sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

Variation de la fonction d'état  $Z$  en fonction de la composition

25/03/2019

A. RICH

9

## II.2- Grandeurs molaires partielles

### 4.2.1. Définition et calcul des grandeurs molaires partielles

La **grandeur molaire partielle**  $\bar{Z}_j$  relative au constituant  $j$  et associé à la propriété extensive  $Z$ , est la dérivée partielle de  $Z$  par rapport au nombre de moles  $n_j$  à  $T, P$  et composition constantes :

$$\bar{Z}_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} \quad \bar{Z}_j, \text{ correspondant à une mole de } j \text{ dans le mélange}$$

L'équation (4.2) devient :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (4.4)$$

A  $T$  et  $P$  constantes, une grandeur d'état extensive  $Z$  est la somme des grandeurs molaires partielles par rapport à la quantité de matière:

La relation (4.4) donne:  $dZ = \sum_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (4.5)$

A  $T$  et  $P$  constantes: la grandeur d'état extensive totale  $Z$  peut s'écrire en fonction des grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_j$  et la quantité de matière:

$$Z = \sum_j n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{i \neq 1}} + \dots + n_j \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \sum_j n_j \bar{Z}_j$$

$$= n_1 \bar{Z}_1 + \dots + n_j \bar{Z}_j$$

25/03/2019

A. RICH

10

Remarque :

- a) Les grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_j$  sont différentes des propriétés molaires du corps pur  $Z_j^*$ :**

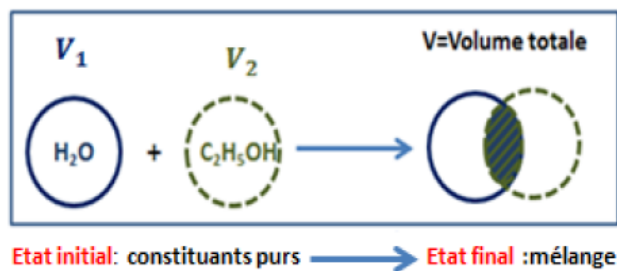
$$\bar{Z}_j \neq Z_j^* \quad \text{et} \quad Z \neq \sum_j n_j Z_j^*$$

$Z$  : la grandeur extensive  
 $Z_j^*$  : la grandeur molaire du constituant  $j$  pur ( $j$  seul)  
 $\bar{Z}_j$  : la grandeur molaire partielle du constituant  $j$  dans le mélange
- b) Les grandeurs molaires des corps purs  $Z_j^*$  ne dépendent que de la température et de la pression:  $Z_j^* = Z_j^*(T, P)$**   
 mais les grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_j$  dépendent aussi de la composition :  
 $\bar{Z}_j = \bar{Z}_j(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots)$
- c) La grandeur extensive  $Z$ :**  
 le volume  $V$ , l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$ , l'enthalpie de Gibbs  $G$ .

**Exemple : Applications aux volumes:  $Z = V$  et  $Z_j = V_j$**

On détermine le volume  $V$  d'une solution obtenue en mélangeant:  
 $V_1$  d'eau (1) et  $V_2$  d'éthanol (2) à 25 °C.  
 Dans ce cas, on peut avoir une contraction du volume total  $V$  du mélange:

- ✦ Le volume  $V$  sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs .
- ✦ Cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes:



$$V \neq \sum_j V_j = V_1 + V_2$$

$$V \neq \sum_j n_j V_j^* = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

$V_1$  : Volume d'eau (1) pure  
 $V_2$  : Volume d'éthanol (2) pur

$V_1^*$  : Volume molaire de l'eau pure  
 $V_2^*$  : Volume molaire de l'éthanol pur

## Exemple : Applications aux volumes: $Z = V$ et $\bar{Z}_j = \bar{V}_j$

Si l'on affecte à chaque constituant  $j$  le volume molaire partiel  $\bar{V}_j$  (de  $j$  dans le mélange), nous obtenons:

$$V = \sum_j n_j \bar{V}_j = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Avec:

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$$

et

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

## Signification physique du volume molaire partiel

**Le volume molaire partiel  $\bar{V}_j$  peut donc être interprétée physiquement comme la variation du volume totale extensive  $V$  du système, quand on ajoute une mole du constituant  $j$  à un système dans une grande quantité du mélange.**

### II.3- Relation de Gibbs-Duhem

Revenons à l'expression d'une **grandeur extensive quelconque Z** dans un système fermé évoluant à T et P constantes :

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j$$

D'où: 
$$dZ = \sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (4.9)$$

Cette différentielle est aussi par définition:

$$dZ = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (4.10)$$

En comparant avec les 2 expressions précédentes (4.9) et (4.10):

$$\sum_j \bar{Z}_j dn_j = \sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j$$

Nous obtenons donc la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\sum_j n_j d\bar{Z}_j = 0$$

On obtient une relation semblable en termes de fractions molaires en divisant par le nombre total de moles :

$$\sum_j x_j d\bar{Z}_j = 0$$

La **relation de Gibbs-Duhem** ( $\sum_j x_j d\bar{Z}_j = 0$ ) est particulièrement utile dans le cas du mélange binaire de 2 composés 1 et 2.

La variation de l'une des grandeurs molaires partielles est alors directement liée à l'évolution de la seconde.

25/03/2019

A. RICH

14

### II.4- Grandeur molaire apparente

✚ Dans 1e solution, la contribution de solvant (s) à une grandeur d'état correspond par convention à ses propriétés à l'état pur. Les contributions spécifiques des solutés prennent en compte la totalité des grandeurs de mélange.

✚ Pour une solution infiniment diluée, la grandeur molaire partielle du solvant  $\bar{Z}_S$  tend vers  $Z_S^*$ :

$$\bar{Z}_S \rightarrow Z_S^*$$

✚ et la grandeur molaire partielle du soluté  $\bar{Z}_i$  tend vers la grandeur molaire apparente du soluté  $i$  ( $\phi_i$ ):

$$\bar{Z}_i \rightarrow \phi_i$$

✚ Ces remarques conduisent à l'expression suivante d'une **grandeur d'état extensive** :

$$Z = n_S Z_S^* + \sum_i n_i \phi_i$$

✚ **Les grandeurs molaires  $\phi_i$  associées aux solutés sont des grandeurs molaires apparentes.**

✚ Les grandeurs molaires apparentes sont très sensibles à toute variation de composition.

25/03/2019

A. RICH

15



## II.5- Relation entre grandeur molaire apparente $\phi_i$ et grandeur molaire partielle $Z_i$

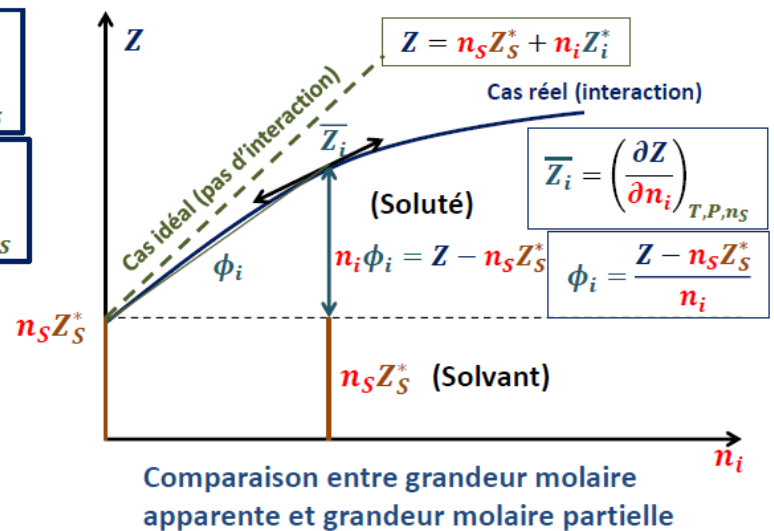
Considérons une solution binaire ne contenant qu'un seul soluté :

$$Z = n_S Z_S^* + n_i \phi_i$$

La dérivation de  $Z$  par rapport au **nombre de moles de soluté ( $n_i$ )** permet d'accéder à l'expression de la **grandeur molaire partielle du soluté ( $\bar{Z}_i$ )**:

Par définition: 
$$\bar{Z}_i = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S}$$

Donc: 
$$\bar{Z}_i = \phi_i + n_i \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S}$$



### Exercice d'application : Volume molaire apparent

A 20°C, le volume molaire apparent de l'acétone (i) dans l'eau (s) suit la loi :

$$\phi_i (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = 123,80 - 2,37 \cdot 10^4 m_i + 2,69 \cdot 10^6 m_i^2$$

$m_i$  est la molalité de l'acétone.

#### 1) Donner le volume de la solution $V$ .

$$\phi_i (\text{cm}^3/\text{mol}) = A + Bm_i + Cm_i^2$$

La molalité:  $n_i = m_i$

Le nombre de mole de l'eau  $n_S$  est constant :  $n_S = \frac{m_S}{M_S} = \frac{1000[\text{g}]}{18 [\text{g}/\text{mol}]} = 55,56 \text{ mol}$

Par définition le volume de la solution est donné par :

$$V = n_S V_S^* + m_i \phi_i = n_S V_S^* + m_i (A + Bm_i + Cm_i^2) = n_S V_S^* + Am_i + Bm_i^2 + Cm_i^3$$

Exercice d'application : Volume molaire apparent (suite)

2) Donner l'expression du volume molaire partiel de l'acétone  $V_i$  en fonction de la molalité de l'acétone :  $V_i = f(m_i)$

On a :  $V = n_S V_S^* + n_i \phi_i$

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} = \left( \frac{\partial (n_S V_S^* + n_i \phi_i)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} = \phi_i + n_i \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} = \phi_i + m_i \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial m_i} \right)_{T,P,n_S}$$

$$\left( \frac{\partial \phi_i}{\partial m_i} \right)_{T,P,n_S} = \left( \frac{\partial (A + B m_i + C m_i^2)}{\partial m_i} \right)_{T,P,n_S} = B + 2 C m_i$$

$$\bar{V}_i = \phi_i + m_i \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial m_i} \right)_{T,P,n_S} = A + B m_i + C m_i^2 + m_i (B + 2 C m_i) = A + 2 B m_i + 3 C m_i^2$$

**Méthode 2**

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} = \left( \frac{\partial (n_S V_S^* + A m_i + B m_i^2 + C m_i^3)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S} = A + 2 B m_i + 3 C m_i^2$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_i &= 123,80 + 2(-2,37 \cdot 10^4) m_i + 3(2,69 \cdot 10^6) m_i^2 \\ &= 123,80 + 4,74 \cdot 10^4 m_i + 8,07 \cdot 10^6 m_i^2 \end{aligned}$$

**Exercice d'application : Volume molaire apparent (suite)**  
Calculer  $\bar{V}_i$  et  $\phi_i$  à la molalité de l'acétone  $m_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

**Pour  $m_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , on obtient :**

**-Le volume molaire partiel de l'acétone:**

$$\bar{V}_i = 123,80 + 4,74 \cdot 10^4 m_i + 8,07 \cdot 10^6 m_i^2$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_i(m_i = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) &= 123,80 + 4,74 \cdot 10^4 (2 \cdot 10^{-3}) + 8,07 \cdot 10^6 (2 \cdot 10^{-3})^2 \\ &= 61,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**-Le volume molaire apparent**

$$\phi_i = 123,80 - 2,37 \cdot 10^4 m_i + 2,69 \cdot 10^6 m_i^2$$

$$\begin{aligned} \phi_i(m_i = 2 \cdot 10^{-3}) &= 123,80 - 2,37 \cdot 10^4 \cdot (2 \cdot 10^{-3}) + 2,69 \cdot 10^6 (2 \cdot 10^{-3})^2 \\ &= 87,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**La valeur de  $\bar{V}_i$  à rapprocher du volume molaire apparent  $\phi_i$ :**

## II.6- Grandeur de mélange $\Delta Z$

Soit 1 mélange binaire formé de 2 constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement  $n_1$  et  $n_2$ . On a:

➔ **Si l'additivité est vérifiée (cas idéal):**  $Z^* = n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*$   
 $Z^*$ : Grandeur du mélange si l'additivité s'applique

➔ **En réalité, on observe :**  $Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$   
 $Z$ : Grandeur réelle du mélange

**Définition:**

**La grandeur de mélange ( $\Delta Z$ ) est la différence entre la grandeur réelle du mélange ( $Z$ ) et sa valeur, si l'additivité s'appliquait:**

$$\Delta Z = Z - Z^* = (n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2) - (n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*)$$

$$\Delta Z = n_1 (\bar{Z}_1 - Z_1^*) + n_2 (\bar{Z}_2 - Z_2^*)$$

$$\Delta Z = n_1 \Delta \bar{Z}_1 + n_2 \Delta \bar{Z}_2$$

Avec:  $\Delta \bar{Z}_1 = \bar{Z}_1 - Z_1^*$  : la grandeur de constituant (1) pur  
 $\Delta \bar{Z}_2 = \bar{Z}_2 - Z_2^*$  : la grandeur de constituant (2) pur

25/03/2019

A. RICH

21

**II. 7- Grandeur molaire de mélange  $Z_M$**

Soit un mélange binaire formé de 2 constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement  $n_1$  et  $n_2$ .

**Définition:**

**une grandeur molaire de mélange, notée  $Z_M$  ou  $Z_m$ , correspond à une mole du mélange ( $n_1 + n_2 = 1$  mole)**

On sait que :  $Z = n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2$

Donc:  $Z \rightarrow (n_1 + n_2)$  moles de mélange

Par définition:  $Z_M \rightarrow 1$  mole de mélange

En conséquence,  $Z_M = \frac{Z}{n_1 + n_2}$

$Z_M$  peut donc être exprimée en fonction de  $\bar{Z}_1$  et  $\bar{Z}_2$  :

$$Z_M = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{Z}_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{Z}_2 \quad \longrightarrow \quad Z_M = x_1 \bar{Z}_1 + x_2 \bar{Z}_2$$

Avec,  $x_j$  est la fraction molaire du constituant  $j$ .

25/03/2019

A. RICH

## II.8- Calcul des grandeurs molaires partielles $Z_j$ à partir de la grandeur molaire du mélange $Z_M$

On sait que:  $Z = (n_1 + n_2) Z_M$

On a donc:  $\bar{Z}_2 = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{n_1} = Z_M + (n_1 + n_2) \left( \frac{\partial Z_M}{\partial n_2} \right)_{n_1}$

Or:  $\left( \frac{\partial Z_M}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1} \left( \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1}$

Comme :  $\left( \frac{\partial x_1}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left( \frac{\partial}{\partial n_2} \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right)_{n_1} = \frac{-n_1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{-x_1}{(n_1 + n_2)}$

Donc :  $\bar{Z}_2 = Z_M + (n_1 + n_2) \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1} \frac{-x_1}{(n_1 + n_2)}$

Grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_2$   $\bar{Z}_2 = Z_M - x_1 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1} = Z_M + x_1 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_2} \right)_{n_1}$

De la même manière, on peut trouver facilement :

Grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_1$   $\bar{Z}_1 = Z_M - x_2 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_2} \right)_{n_2} = Z_M + x_2 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1}$  23

25/03/2019

A. RICH

### Résumé: Grandeurs molaires partielles

1-Grandeur molaire partielle  $\bar{Z}_j$ :

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j$$

$$\bar{Z}_j = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

2- Relation de Gibbs-Duhem:

$$\sum_j x_j d\bar{Z}_j = 0$$

3- Relation entre grandeur molaire apparente  $\phi_i$  et grandeur molaire partielle  $\bar{Z}_i$ :

$$Z = n_S Z_S^* + n_i \phi_i$$

$$\bar{Z}_i = \phi_i + n_i \left( \frac{\partial \phi_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_S}$$

4-Calcul des grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_j$  à partir de la grandeur molaire du mélange  $Z_M$ :

$$\bar{Z}_2 = Z_M - x_1 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1} = Z_M + x_1 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_2} \right)_{n_1}$$

$$\bar{Z}_1 = Z_M - x_2 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_2} \right)_{n_2} = Z_M + x_2 \left( \frac{\partial Z_M}{\partial x_1} \right)_{n_1}$$

25/03/2019

A. RICH

24

# CHAPITRE 2: LES EQUILIBRES EN PHASE GAZEUSE

## I- Loi d'action de Masse et les constantes d'équilibres (cas des gaz parfaits)

### I.1- Introduction

La distinction entre réactions complètes et réactions incomplètes est arbitraire si l'on ne précise pas les conditions d'évolution (T, P, proportions des constituants). Ainsi l'estérification d'un alcool par un acide

$R-COOH + R'-OH = R-COO-R' + H_2O$  peut-être rendue complète par emploi d'un excès d'acide et la réaction  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$  devient incomplète par élévation de T.

Le terme d'une réaction incomplète, où coexistent corps formés et corps réagissants s'appelle **équilibre chimique**.

- Il est homogène ou hétérogène suivant qu'interviennent une seule phase ou plusieurs phases.
- Un équilibre où n'intervient aucune réaction chimique est en **équilibre physique** (solution en présence de sa vapeur, d'un de ses constituants solides).  
Seuls les équilibres physiques hétérogènes sont importants ;

### I.2- La loi d'action de masse et les équilibres gazeux homogènes

**Rappel :**

Soit un mélange de  $n_1, n_2, \dots, n_i$  moles de gaz parfaits occupant le volume V à la température T ; appelons n le nombre total de moles :  $n = n_1 + n_2 + \dots + n_i$ . Si chaque gaz était seul à occuper le volume total, sa pression que l'on désigne par pression partielle serait donnée par les expressions :

$$\begin{array}{l} (a) \quad P_1V = n_1RT \\ \quad \quad P_2V = n_2RT \\ \quad \quad P_iV = n_iRT \end{array} \quad \left| \begin{array}{l} \text{si } P \text{ est la pression totale du mélange } PV = nRT \end{array} \right.$$

En additionnant membre à membre,

$$(P_1 + P_2 + \dots + P_i)V = (n_1 + n_2 + \dots + n_i)RT$$

$$(b) \quad PV = nRT$$

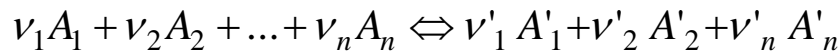
$$\frac{P_1V}{PV} = \frac{n_1RT}{nRT} = \frac{n_1}{n} = N_1$$

$$P_1 = N_1P$$

$$P_2 = N_2P$$

$$C_M = \frac{m}{M} \cdot \frac{103}{V(ml)}; C_m = \frac{m}{M} \cdot \frac{103}{P_{(g)}}$$

Soit un système gazeux homogène renfermant les constituants  $A_1, A_2, \dots, A_n$  et  $A'_1, A'_2, \dots, A'_n$  susceptibles de réagir les uns sur les autres conformément à l'équation chimique.



Nous avons établi que la condition d'équilibre suppose :

- égalité des potentiels chimiques
- égalités de P
- égalité de T

On a donc la relation suivante qui fait intervenir le potentiel chimique de tous les constituants.

$$\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 + \dots + \nu_n \mu_n = \nu'_1 \mu'_1 + \nu'_2 \mu'_2 + \nu'_n \mu'_n \quad (1)$$

Soient  $P_1, P_2, \dots, P_n$  et  $P'_1, P'_2, \dots, P'_n$  les pressions partielles de chacun des gaz dans le système en équilibre.

Nous savons que le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un constituant gazeux quelconque est donné par l'expression :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

$\mu_i^o = f(T, \text{nature du constituant}) = \text{potentiel chimique de } i \text{ pur (c'est - à dire lorsque } P_i = 1 \text{ atm à } T \text{ donnée)}$   
 c'est une constante à T donnée.

Si nous portons les expressions des potentiels chimiques dans la relation (1) on obtient :

$$\begin{aligned} \nu_1 (\mu_1^o + RT \ln P_1) + \nu_2 (\mu_2^o + RT \ln P_2) + \dots &= \nu'_1 (\mu_1^o + RT \ln P'_1) \\ + \nu'_2 (\mu_2^o + RT \ln P'_2) + \dots \end{aligned}$$

Qui peut- être mis sous la forme :

$$RT \ln \frac{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}}{P_1^{\nu'_1} P_2^{\nu'_2}} = \nu_1 \mu_1^o + \nu_2 \mu_2^o + \dots - \nu'_1 \mu_1^o - \nu'_2 \mu_2^o - \dots \quad (2)$$

$\nu_1 \mu_1^o + \nu_2 \mu_2^o + \dots - \nu'_1 \mu_1^o - \nu'_2 \mu_2^o - \dots$  a une valeur constante bien déterminée à T donnée.

Il s'ensuit que le 1<sup>er</sup> membre de l'équation doit lui aussi avoir une valeur constante à T donnée quelques puissent être les valeurs individuelles des pressions partielles, de la valeur de la pression totale du système en équilibre.

Il est donc établi que le terme sous logarithme a une valeur constante a une température donnée, soit :

$$\frac{P_1^{v'_1} P_2^{v'_2}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2}} = Kp \quad (3)$$

Cette constante  $Kp$ , varie avec la température, mais indépendante de la pression totale est ce qu'on appelle la **constante d'équilibre** rapportée aux pressions partielles. Elle constitue l'expression de ce qu'on appelle la loi d'action de masse. Elle fut énoncée en 1864 par GULDBERG et WAAGE.

Posons

$$v_1 \mu_1^o + v_2 \mu_2^o + \dots - v'_1 \mu_1^o - v'_2 \mu_2^o - \dots = -\Delta G^o$$

$\Delta G^o$  = enthalpie libre standard ou de référence à T considérée.

La relation (2) devient alors

$$\Delta G^o = -RT \ln Kp$$

Si nous considérons un système non en équilibre, renfermant les mêmes constituants sous pressions quelconque,  $P_1, P_2, \dots, P'_1, P'_2, \dots$ . il est aisé de calculer l'affinité ( $ap = -\Delta G$ ).

$$\Delta G = v'_1 \mu'_1 + v'_2 \mu'_2 + \dots - v_1 \mu_1 - v_2 \mu_2 - \dots$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_1^{v'_1} P_2^{v'_2}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2}} + \Delta G^o$$

A l'équilibre

$$\Delta G = RT \ln Kp + \Delta G^o = 0$$

## 1.2- Loi d'action de masse et les équilibres gazeux hétérogènes

Si en plus des phases gazeuses, se trouvent des phases considérées dont chacune ne renferme qu'un constituant, les résultats précédents se retrouvent.

Soient  $A_1, A_2, \dots, A_n$  et  $A'_1, A'_2, \dots, A'_n$  les constituants qui ne sont que dans la phase gazeuse et,  $M, N, \dots; M', N'$  ceux qu'on trouve dans la phase considérée en même temps que dans la phase gazeuse.

La condition d'équilibre s'écrit :

$$v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2 + \dots + m \mu_M + n \mu_N = v'_1 \mu_1 + v'_2 \mu_2 + \dots + m' \mu_M + n' \mu_N$$

On a toujours pour les potentiels chimiques des constituants gazeux

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

Tels que les potentiels chimiques des constituants considérés peuvent être considérés comme constants.

$$\mu_M = \mu_M^o \quad ; \quad \mu_N = \mu_N^o$$

$\mu_M^o ; \mu_N^o$  = potentiels chimiques sous la pression de référence à la température T

Si nous portons ces expressions des potentiels chimiques dans la relation (2)

$$RT \ln \frac{P_1^{v'_1} P_2^{v'_2}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2}} = v_1 \mu_1^o + v_2 \mu_2^o - v'_1 \mu_1^o - v'_2 \mu_2^o + m \mu_M^o + n \mu_N^o - m' \mu_M^o + \mu_N^o$$

$$RT \ln K_p = - \Delta G^o$$

Dans la définition de  $K_p$  nous avons fait figurer les  $P_i$  des constituants présent dans la phase, mais des expression de  $\Delta G^o$  il faut faire intervenir tous les constituants avec leur potentiel chimique de référence.

### 1.3- Diverses constantes d'équilibre

#### 1.3.1- Constante d'équilibre rapportée aux concentrations molaires

Par définition

$$C_i = \frac{n_i}{V(l)}$$

Il est aisé de relier ces concentrations  $C_i$  aux pressions partielles  $P_i$

$$P_i V = n_i RT \rightarrow P_i = n_i / V(l) RT = C_i RT$$

Si nous portons ces expressions des pressions partielles dans la relation (3)

$$K_p = \frac{(c'_1 RT)^{v'_1} (c'_2 RT)^{v'_2} \dots}{(c_1 RT)^{v_1} (c_2 RT)^{v_2} \dots} = \frac{c_1^{v'_1} c_2^{v'_2}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} (RT)^{\Delta v}$$



$$K_c = \frac{c_1^{\nu'_1} c_2^{\nu'_2}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} \quad \Delta \nu = (\nu'_1 + \nu'_2) - (\nu_1 + \nu_2)$$

$$\boxed{K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu}} \quad \text{ou} \quad \boxed{K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}}$$

$K_c$  = constante à T donnée, indépendamment de la pression totale si  $\Delta \nu = 0$

$K_c = K_p$

### I.3.2- Constante d'équilibre rapportée aux fractions molaires

$$\begin{cases} P_1 = N_1 P \\ P'_1 = N'_1 P \end{cases}$$

$$K_p = \frac{(PN'_1)^{\nu'_1} (PN'_2)^{\nu'_2}}{(PN_1)^{\nu_1} (PN_2)^{\nu_2}} = \frac{N_1^{\nu'_1} N_2^{\nu'_2}}{N_1^{\nu_1} N_2^{\nu_2}} \cdot P^{\Delta \nu}$$

$$\boxed{K_p = K_N \cdot P^{\Delta \nu}} \quad \text{ou} \quad \boxed{K_N = K_p \cdot P^{-\Delta \nu}}$$

$K_N$  = constante à T et P données ; contrairement à  $K_p$  et à  $K_c$ , la constante d'équilibre rapportée aux fractions molaires dépend de la pression totale.

Si la réaction se fait sans variation du nombre de molécules gazeuses :  $\Delta \nu = 0$  on a

$K_p = K_c = K_N$

### I.3.3- Constante d'équilibre rapportée au nombre de moles

$$c_1 = \frac{n_1}{V} \quad ; \quad c'_1 = \frac{n'_1}{V}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{n'_1}{V}\right)^{\nu'_1} \left(\frac{n'_2}{V}\right)^{\nu'_2}}{\left(\frac{n_1}{V}\right)^{\nu_1} \left(\frac{n_2}{V}\right)^{\nu_2}} = \frac{n_1^{\nu'_1} n_2^{\nu'_2}}{n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2}} \cdot V^{-\Delta \nu}$$

$$\boxed{K_c = K_n \cdot V^{-\Delta\nu}} \quad \text{ou} \quad \boxed{K_n = K_c \cdot V^{\Delta\nu}}$$

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta\nu}$$

Soit alors

$$K_n = K_p (RT)^{-\Delta\nu} \left( \frac{nRT}{P} \right)^{\Delta\nu} = K_p \left( \frac{n}{P} \right)^{\Delta\nu}$$

Ou encore

$$\boxed{K_n = K_p \left( \frac{P}{n} \right)^{-\Delta\nu}}$$

$K_n = f(T, P, n) \rightarrow$  relation beaucoup plus complexe

Si  $\Delta\nu = 0$

$$\boxed{K_n = K_p = K_c = K_N}$$

## **II- Facteurs de l'équilibre**

### **II.1- Influence de la température sur les constantes d'équilibre**

Nous partons de la relation :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$K_p =$  cste d'équilibre rapportée aux pressions partielles à T

$\Delta G^\circ =$  enthalpie libre de référence ou enthalpie libre normale de la réaction à la même T.

$$\Delta G^\circ = \nu'_1 \mu'_1{}^\circ + \nu'_2 \mu'_2{}^\circ + \dots + m' \mu'_M{}^\circ + \dots - \nu_1 \mu_1{}^\circ - \nu_2 \mu_2{}^\circ - \dots - m \mu_M{}^\circ$$

Le problème de variation de  $K_p$  avec la température ramène à celui des variations de l'enthalpie libre normale.

En fait brusquement on a fait appel successivement à deux méthodes suivant qu'on a considéré ou non les variations d'entropie.

### II.1.1- Méthode ancienne sans considération des entropies

Nous partons de la relation différentielle qui donne les variations d'enthalpie libre avec la température.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow \frac{\Delta G^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \Delta S^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\frac{\partial \left[ \frac{(\Delta G^\circ)}{T} \right]}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$(\Delta H^\circ)$  est l'enthalpie normale de la réaction définie par

$$(\Delta H^\circ) = \nu'_1 H'_{1^\circ} + \nu'_2 H'_{2^\circ} + \dots + m' H'_{M^\circ} + \dots - \nu_1 H_{1^\circ} - \nu_2 H_{2^\circ} - \dots - m H_{M^\circ}$$

Tous les constituants étant à la pression unité ;

Pour les gaz parfaits et les corps condensés  $\Delta H$  est indépendante de la température. Nous n'avons donc à considérer que l'enthalpie de la réaction à T donnée soit  $(\Delta H)$

Alors

$$\boxed{\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}} \quad \text{Van't Hoff}$$

$Q_p = \Delta H =$  chaleur de la réaction à P constante. On peut déduire une relation analogue concernant les variations de la constante  $K_c$ .

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta \nu}$$

$$\ln K_c = \ln K_p - \Delta \nu (\ln T + \ln R)$$

$$\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} - \frac{\Delta \nu}{T}$$

$$= \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta \nu}{T} = \frac{\Delta H - RT\Delta \nu}{RT^2}$$

On a  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Réaction en phases gazeuses

$$\Delta(PV) = \Delta \nu RT$$

Soit donc

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT \Rightarrow \Delta U = \Delta H - \Delta \nu RT$$

$$\boxed{\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} = -\frac{\Delta U}{RT^2}}$$

Cette relation s'appelle « **isochore de Van'T Hoff** »  $\Delta U$  = effet thermique de la réaction effectuée à V constant à la température T soit  $Q_v$ .

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} &= \frac{Q_v}{RT^2} \\ \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} &= \frac{Q_p}{RT^2} \end{aligned}}$$

Ces relations permettent de retrouver les lois de déplacement de l'équilibre relatives à l'influence de la température.

- $Q_p > 0 \rightarrow$  réaction endothermique ; dérivée est positive la fonction  $\ln K_p \uparrow$  quand T croit, la réaction est favorisée par une élévation de température ;
- $Q_p < 0 \rightarrow$  réaction exothermique ; la réaction est défavorisée par une élévation de température, car la dérivée est négative  $\ln K_p \downarrow$  quand T  $\uparrow \Rightarrow K_p$  décroît quand T  $\uparrow$ .

### II.1.2. Calcul des chaleurs de la réaction à partir des constantes d'équilibre

- les températures sont suffisamment rapprochées ;

On se contente de déterminer  $K_1$  et  $K_2$  à deux températures  $T_1$  et  $T_2$ , on peut en première approximation négliger les variations de  $Q_p$  avec la  $T$ .

$$\int_1^2 d \ln K_p = Q_p \int_1^2 \frac{dT}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow Q_p = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

- Influence de la pression sur les déplacement de l'équilibre

Lorsque  $T$  reste constante, quelle est l'influence d'une variation de pression sur le déplacement de l'équation :

$$K_N = K_p \cdot P^{-\Delta v} = \frac{K_p}{P^{\Delta v}} ; K_N = f(T, P)$$

A température cste on aura :

$$\ln K_N = \ln K_p - \Delta v (\ln P)$$

$$\frac{\partial \ln K_N}{\partial P} = - \frac{\Delta v}{P}$$

Si  $\Delta v = 0$ , une variation de pression n'entraîne pas de déplacement de l'équation

Si  $\Delta v > 0$  Réaction se fait avec augmentation du nombre de molécules gazeuses  $\frac{d \ln K_N}{dP} < 0 ; \ln K_N ;$

et  $K_N$  sont des fonctions décroissantes de  $P$ . le système est défavorisé par une élévation de  $P$ .

Si  $\Delta v < 0$  la dérivée est positive  $\ln K_N$  et  $K_N$  sont des fonctions croissantes de  $P$ .

## II.2- Influence de la pression ou du volume

A température constante  $PV = cte$  ; dans le cas des gaz une variation e pression revient à faire varier  $V$  et inversement. Il suffit d'étudier l'influence d'un des facteurs seulement ;

$$K_N = \frac{K_p}{P^{\Delta v}}$$

II.2.1- Si  $\Delta v > 0$  ( réaction avec  $\uparrow$  du nombre de moles

K<sub>p</sub> étant ct à température donnée, si P  $\uparrow$  le rapport  $\frac{K_P}{P^{\Delta v}}$   $\downarrow$  ce qui entraîne une  $\downarrow$  des fractions molaires de sproduits obtenus et une  $\uparrow$  des fractions molaires des réactifs de départ ; ( équilibre sera déplacé dans le sens 2).

II.2.1- Si  $\Delta v < 0$  (diminution du nombre de moles)

Si P  $\uparrow$  ; P <sup>$\Delta v$</sup>   $\downarrow$  et  $K_N = \frac{K_P}{P^{\Delta v}}$   $\uparrow$  ; l'équilibre sera déplacé dans le sens 1.

### II.3- Influence de la concentration

#### II.3.1- constituant inerte ne participant pas à la réaction

Tout se passe comme si on augmente le volume, seules les pressions partielles ou les concentrations vont varier.

$$P_i = n_iRT/v_i \text{ et } C_i = n_i/V_i$$

- Pour les gaz on et ramené au cas précédent ;  
Pour les solutions en considérant la loi d'action des masses

$$K_n = K_c \cdot V^{\Delta v}$$

Si  $\Delta v > 0$

K<sub>c</sub> étant constant à t donnée, si V  $\uparrow$  ; V <sup>$\Delta v$</sup>   $\uparrow$  , donc n<sub>A1'</sub> et n'<sub>A2</sub>  $\uparrow$  réaction déplacée dans le sens (1) ;

Si  $\Delta v < 0$

si V  $\uparrow$  , K<sub>n</sub>  $\downarrow$  , le nombre de moles de A'<sub>1</sub> et A'<sub>2</sub>  $\downarrow$  réaction déplacée dans le sens (2).

La dilution déplace l'équilibre dans le sens qui favorise l'augmentation du nombre de moles (énoncé général de la loi de dilution d'OSTWALD)

II.3.2- Le constituant est l'un de ceux qui participent à l'équilibre ;

L'introduction d'un excès des constituants déplace l'équilibre dans le sens qui correspond à la disparition de ce constituant ;

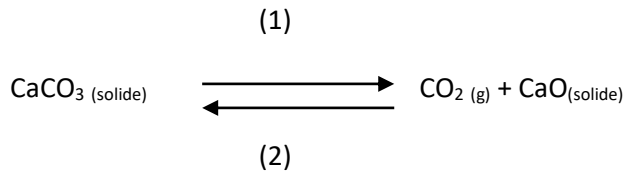
- **Loi générale du déplacement de l'équilibre**

La variation d'un facteur d'un équilibre chimique provoque la réaction qui tend à s'opposer à cette variation.

# Chapitre 3 Equilibres hétérogènes

## 1- Equilibre solide- gaz

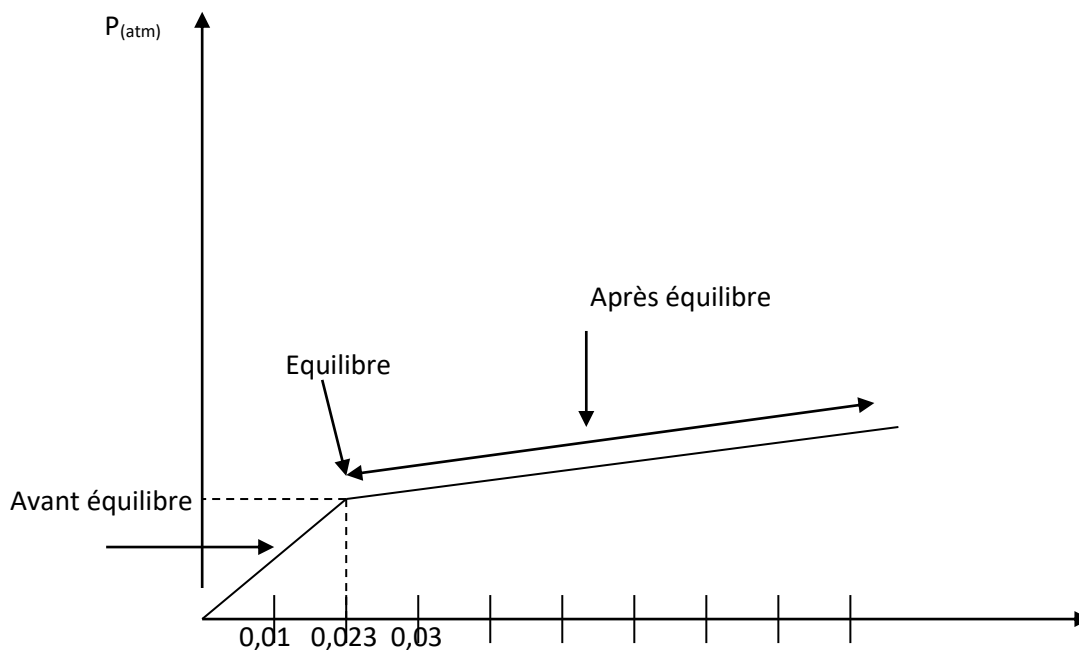
Exemple



En vase clos l'équilibre est atteint dès que  $P_{\text{CO}_2}$  atteint une valeur qui ne dépend que de la T;

- si à T cte, on évacue  $\text{CO}_2$  à mesure qu'il se forme, l'équilibre est sans cesse déplacé dans le sens (1) et on arrive à une décomposition complète de  $\text{CaCO}_3$ .
- Inversement si l'on introduit  $\text{CO}_2$ , il se reforme  $\text{CaCO}_3$ , si l'on opère à la pression atmosphérique, la réaction est limitée par le fait que  $P_{\text{CO}_2}$  ne peut- être supérieure à 1 atm.
- Si on opère dans un récipient vidé d'air ; on peut tracer la courbe donnant la pression dans le récipient en fonction du nombre de moles de carbonate.

T = 800°C ; V = 10l



- a) Lorsque l'on commence à introduire du carbonate il a tendance à se dissocier, mais comme il y en a beaucoup la pression du  $\text{CO}_2$  ne peut attendre celle de l'équilibre.

$$P_o = P_{\text{éq}} = n_o RT/V \Rightarrow n_o = P_o V/RT = 0,02$$

Dans la partie ascendante

$$P = nRT/V = 0,023 * 0,082T/10$$

b)

### III.2. L'équilibre solide-liquide

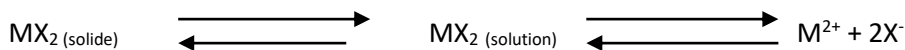
Le cas, le plus important est celui des équilibres coniques hétérogènes et la notion de produit de solubilité qui en découle

#### b1) Solubilité

On appelle solubilité, la quantité de substance solide liquide ou gazeux, capable de se dissoudre complètement (sans qu'un deuxième phénomène apparaisse) dans le volume donné (ou une masse de solvant). On utilise la loi d'action des Masses et on l'exprimera toujours en mol.l<sup>-1</sup>.

#### b2) Produit de solubilité

Soit un corps solide MX<sub>2</sub> que l'on dissout dans l'eau. Si le bilan énergétique est favorable il se dissociera en ions ;



A T donnée

$$K = \frac{|M^{2+}| |X^{-}|^2}{|MX_2(\text{solide})|} \Rightarrow K |MX_2(\text{solide})| = |M^{2+}| |X^{-}|^2 = K_s$$

On pose donc

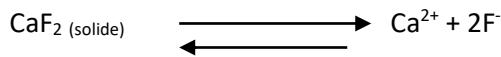
$$\boxed{K_s = |M^{2+}| |X^{-}|^2}$$

#### b3) Détermination de K<sub>s</sub>

A T donnée, il suffit de connaître la concentration des ions en équilibre.

- la solubilité de CaF<sub>2</sub> dans l'eau à 20°C est 16mg.l<sup>-1</sup>. Calculer le produit de solubilité.





$$K_s = |\text{Ca}^{2+}| |\text{F}^-|^2$$

Nombre de moles de  $\text{CaF}_2$  dans 16mg

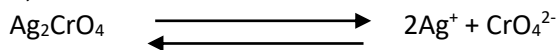
$$16 \cdot 10^{-3} / 78 \approx 2 \cdot 10^{-4}$$

$$|\text{Ca}^{2+}| = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M} = S$$

$$|\text{F}^-| = 2S = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_s = |2 \cdot 10^{-4}| |4 \cdot 10^{-4}|^2 = 32 \cdot 10^{-12} \text{ M}^3$$

- Calculer la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sachant que la valeur de son produit de solubilité à  $20^\circ\text{C}$  est  $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$



$$K_s = |\text{Ag}^+|^2 |\text{CrO}_4^{2-}|$$

1 mole d' $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \rightarrow 2$  moles  $\text{Ag}^+$  et 1 mole  $\text{CrO}_4^{2-}$

$$S = |\text{CrO}_4^{2-}|$$

$$2S = |\text{Ag}^+|$$

$$K_s = (S) (2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{Soit } S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,3 \cdot 10^{-11}}{4}}$$

$$S = 1,481 \cdot 10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$$

#### b- 4) Facteurs Influençant la solubilité

a) Température

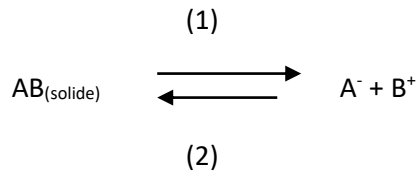
$$K_s = f(T)$$

b) Nature du solvant

Plus un solvant est polaire (constante diélectrique élevée), plus la dissociation des composés ioniques est facile.

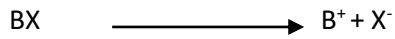
Exemple  $\text{H}_2\text{O}$   $\epsilon = 80$

c) Effet d'ions communs



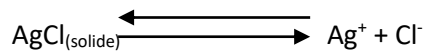
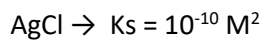
La variation de concentration des constituants à l'équilibre déplace l'équilibre.

Si l'on ajoute à l'équilibre précédent, un composé (sel) BX



On augmente ainsi la concentration de B<sup>+</sup> en solution ce qui a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens 2 donc de diminution de la solubilité de AB.

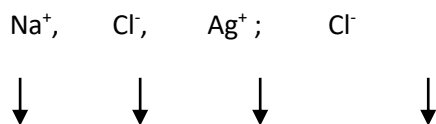
Application



Si on dissout AgCl dans H<sub>2</sub>O, les espèces en solution sont ; H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, AgCl<sub>solide</sub>

$$|Ag^+| = |Cl^-| = 10^{-5} M = \sqrt{10^{-10}}$$

Si on dissout AgCl dans une solution 10<sup>-1</sup> M de NaCl ; les espèces en solution sont :



$$|Cl^-| = |Cl^-|_{AgCl} + |Cl^-|_{NaCl} = S' + 10^{-1}$$

Le produit de solubilité

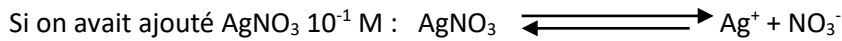
$$K_s = (S') (S' + 10^{-1}) = 10^{-10}$$

$$\text{Soit } S'^2 + 10^{-1} S' - 10^{-10} = 0$$

$$\text{Soit } 10^{-1} S' \# 10^{-10}$$

$$S' = 10^{-9} M$$

On vérifie à posteriori l'approximation.

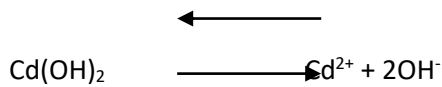


$$|\text{Ag}^+| = S' + 10^{-1}$$

$$K_s = (S'' + 10^{-1}) S'' = 10^{-10}$$

$$S'' = 10^{-9} \text{ mole/l}$$

### **b-5) Influence du pH**



$$K_s = |\text{Cd}^{2+}| |\text{OH}^-|^2$$

$$|\text{Cd}^{2+}| = S$$

$$|\text{OH}^-| = 2S$$

$$K_s = 4 S^3 \text{ alors } S = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1,71 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Quelle serait la solubilité de l'hydroxyde

A pH = 10

$$|\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-10} \rightarrow |\text{OH}^-| = 10^{-4}$$

La solubilité serait :

$$S = |\text{Cd}^{2+}| = K_s / |\text{OH}^-|^2 = 2 \cdot 10^{-14} / (10^{-4})^2 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

A pH = 3  $|\text{H}_3\text{O}^+| = 10^{-3} \rightarrow |\text{OH}^-| = K_e / 10^{-3} = 10^{-11}$

$$S = |\text{Cd}^{2+}| = K_s / |\text{OH}^-|^2 = 2 \cdot 10^{-14} / (10^{-11})^2 = 2 \cdot 10^8 \text{ M}$$

En milieu acide on neutralise  $|\text{OH}^-|$  et la réaction est déplacée dans le sens (1). Il n'y a plus d'hydroxyde en solution.

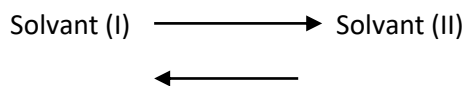
# Chapitre 4 : Equilibre : liquide – liquide : solvants non miscibles

## 1- Coefficient de partage

Soit un constituant (solide, liquide ou gazeux) soluble dans deux solvants non miscibles.

Si l'on agite une solution de ce constituant dans le solvant I ( I<sub>2</sub> dans l'eau par exemple) avec le solvant II pur ( CCl<sub>4</sub> par exemple) ; on constate qu'une partie du constituant en solution dans (I) passe en solution dans (II).

A l'équilibre et à T donnée la loi d'action des masses appliquées à cet équilibre s'écrira



$$K = \frac{C_I}{C_{II}} = \frac{S_I}{S_{II}} \quad (\text{rapport des solubilités loi de distribution de Nernst})$$

K est appelé coefficient de partage

### a) Application aux extractions

Soit a le nombre de moles de constituant dissous dans V litre du solvant I.

Soit x le nombre de moles passé dans le volume V (en litre) du solvant 2, à l'équilibre ;

Posons

Co = concentration du constituant dans le solvant (I) = a/V

A l'équilibre :

$$(I) \rightarrow C_I = \frac{a - x}{V}$$

$$(II) \rightarrow C_{II} = \frac{x}{v}$$

$$K = \frac{C_I}{C_{II}} = \frac{\frac{a-x}{V}}{\frac{x}{V}}$$

$$\Rightarrow \frac{x}{v} K = \frac{a-x}{V} \Rightarrow v(a-x) = KVx$$

$$\Rightarrow va = x(KV + v) \Rightarrow x = \frac{va}{KV + v}$$

Si on remplace x par sa valeur dans (I)

$$C_I = \frac{a - \frac{va}{KV + v}}{V} = \frac{aKV}{KV + v} = \frac{a}{V} \frac{KV}{KV + v}$$

$$\boxed{C_I = C_o \frac{KV}{KV + v}}$$

Après avoir éliminé le solvant 2, si l'on procède à une nouvelle extraction avec un volume v de 2 pur, la concentration C<sub>I</sub>' du constituant en solution dans I sera :

$$C_I' = C_I \frac{KV}{KV + v} = C_o \left( \frac{KV}{KV + v} \right)^2$$

Après n extractions par v litres de 2 pur, la concentration dans I sera :

$$C_n = C_o \left( \frac{KV}{KV + v} \right)^n$$

b) **Application :**

Lavage des précipités : Il est préférable d'extraire plusieurs fois avec des petites quantités de solvant 2 que de procéder à une seule extraction avec un volume important.

### Loi de distribution de NERNST

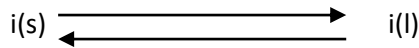
A 18°C, la solubilité de la méthylamine est 8,49 fois plus grande dans l'eau que dans le chloroforme.



# CHAPITRE 5 : Equilibre solution – solide

## 1- Equilibre solide - liquide

On le représente dans la forme



si  $i_{\text{solide}}$  est pur  $a_s = 1$

L'application des lois d'action de masse et de Van'T Hoff

$$K = a'_i \text{ et } \frac{\partial \ln a'_1}{\partial T} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (1 ; 0)$$

$\Delta H_f$  = enthalpie de fusion

Par intégration

$$\ln a'_i = -\frac{\Delta H_f}{RT} + cte$$

Détermination de la constante

$$\text{Si } a'_i = 1 \text{ (liquide pur) } T = T_f \Rightarrow cte = \frac{\Delta H_f}{RT_f}$$

Soit finalement

$$\ln a'_i = -\frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_f}{R} \frac{T - T_f}{TT_f} \quad (1 ; 1)$$

Examinons quelques applications :

### 1- i se comporte de façon idéale

- Ce comportement peut avoir lieu dans tout l'intervalle de composition  $N_i = 0$  à  $N_i = 1$  : Solution parfaite ;
- Soit parce que  $i$  joue le rôle de solvant (1) dans 1 solution diluée de 2 ( $N_i = 1$ )

### a) Solution parfaite

Si  $i$  se comporte de façon idéale dans tout l'intervalle de composition  $N_i = a'_1$  et constitue la phase solide.

En portant  $\ln N_i = f(1/T)$  on obtient une droite de pente  $-\frac{\Delta H_f}{R}$

La courbe  $\ln N_i = f(T) \rightarrow$  la variation de la solubilité avec T.

**Exemple :**

Le point de fusion du naphthalène est  $80,2^\circ$  et sa chaleur molaire de fusion  $18977,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Déterminer sa solubilité idéale à  $20^\circ$

$$\ln N_2 = \frac{18977,2}{8,31} \frac{293 - 353,2}{293 \cdot 353,2} = -1,3292$$

$N_2 = 0,265$  indépendant du solvant choisi

La formule précédente montre également que lorsque  $T_f$  croît, le terme  $\frac{T - T_f}{TT_f}$  à T égale devrait. En

conséquence si les chaleurs de fusion de 2 substances sont voisines, celle qui a le plus haut point de fusion est la moins soluble.

**b) i joue le rôle de solvant (1) dans une solution diluée (2) : Cryoscopie**

Si le soluté (2) est en solution suffisamment diluée pour que le solvant (1) se comporte de façon idéale

$$\ln N_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \frac{T - T_f}{TT_f}$$

Pour  $N_1 < 1$   $\ln N_1 < 0$  et comme  $\Delta H_f > 0$  on en déduit  $T < T_f$ .

Le point de fusion du solvant dans la solution est toujours inférieur à celui du solvant pur.

Comme la solution est diluée on peut faire les deux approximations suivantes ;

- T est suffisamment voisin de  $T_f$  pour poser  $TT_f = T_f^2$
- $\ln N_1 = \ln(1 - N_2) = -N_2 - \frac{N_2^2}{2} - \frac{N_2^3}{3} - \dots \approx -N_2$

D'où en posant :

$\Delta T_f = T_f - T$ , abaissement cryoscopique

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_f} N_2$$

Soit en passant de  $N_2$  à  $m_2$ .

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{n_2}{n_1} = m_2 \frac{M_1}{1000}$$

Soit finalement



$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2 M_1}{1000 \Delta H_f} m_2 = K_f m_2$$

La quantité

$$K_f = \frac{RT_f^2 M_1}{1000 \Delta H_f}$$
 est appelé Cte cryoscopique, elle ne dépend que du solvant.

$$K_{\text{eau}} = 1,86 ; K_{\text{CH}_6} = 5,12$$

## 2- i ne se comporte pas de façon idéale

### a- Mesure des coefficients d'activité

La relation (1, 1) s'applique à toute composition et constitue un des moyens de mesure de l'activité par cryoscopie.

Dans une solution de fraction molaire  $N_i$ , on obtiendra  $a'_1$  et par suite  $\gamma'_1 = \frac{a'_1}{N_i}$

Lorsque T est éloignée de  $T_f$ , il n'est plus possible d'admettre que  $\Delta H_f$  soit constante.

### b- Activité du soluté (2) à partir de l'activité du solvant (1)

La cryoscopie permet de déterminer l'activité  $a_2$  du soluté à partir de celle  $a'_1$  du solvant en appliquant l'équation de GIBBS – DUHEM.

$$d \ln a_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln a'_1 \quad (1 ; 2)$$

Où l'on choisit comme état de référence la solution inférieure diluée pour (2) et le solvant pur pour (1).  
Si l'on désire utiliser les molarités :

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{m_2} \frac{1000}{M_1} = \frac{1000}{m_2 M_1}$$

D'où

$$\boxed{d \ln a_2 = - \frac{1000}{M_1} \frac{1}{m_2} d \ln a'_1} \quad (1 ; 3)$$

La formule (1 ; 0) donne

$$d \ln a'_1 = -\frac{\Delta H_f}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H_f}{RT^2} d\theta$$

Avec

$$\theta = \Delta T_f = T_f - T \Rightarrow dT = -d\theta$$

Le report de cette valeur dans l'équation (1 ; 3)

$$d \ln a_2 = \frac{1000\Delta H_f}{M_1 RT_f^2} \frac{1}{m_2} d\theta$$

D'où

$$\boxed{d \ln a_2 = \frac{1}{K_f} \frac{d\theta}{m_2}} \quad (1 ; 4)$$

Ce qui permet de calculer  $(a_2)_B$  pourvu qu'il soit connu en 1 état A. si l'on a pu mesurer  $\theta$  en fonction de  $m_2$ .

$$\ln(a_2)_B = \ln(a_2)_A + \frac{1}{K_f} \int_A^B \frac{d\theta}{m_2}$$

Comme état A = solvant pur pour lequel  $m_2 = 0$  et  $\theta = 0$  ; malheureusement les termes  $\frac{1}{m_2}$  et

$$\ln(a_2)_A \rightarrow \infty$$

### Emploi d'une fonction auxiliaire

On introduit la fonction

$$j = 1 - \frac{\theta}{K_f m_2} \quad (1 ; 5)$$

Si le soluté obéissait aux lois des solutions diluées, on aurait  $\theta = K_f m_2$  et donc  $j = 0$ , et  $j$  est une évaluation de l'écart d'avec le comportement des solutions diluées. L'expression (1 ; 5) s'écrit :

$$\theta = (1 - j)K_f m_2 \Rightarrow d\theta = (1 - j)K_f dm_2 - K_f m_2 dj$$

En reportant dans l'expression (1 ; 4)

$$d \ln a_2 = \frac{(1-j)K_f dm_2 - K_f m_2 dj}{K_f m_2} = (1-j) \frac{dm_2}{m_2} - dj$$

Et comme

$$d \ln a_2 = d \ln \gamma_2 m_2 = d \ln \gamma_2 + d \ln m_2 = d \ln \gamma_2 + \frac{dm_2}{m_2}$$

Par conséquent

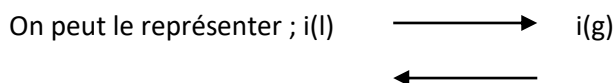
$$d \ln \gamma_2 = d \ln \left( \frac{a_2}{m_2} \right) = -\frac{j}{m_2} dm_2 - dj$$

Lorsque  $m_2 \rightarrow 0$   $\theta = K_f m_2$  et  $j \rightarrow 0$  et le rapport  $\frac{j}{m_2}$  garde ainsi une valeur finie

$$\ln \gamma_2 = -\int_0^{m_2} \frac{j}{m_2} dm_2 - j$$

Intégrant entre la valeur  $m_2$  donnée et  $m_2 = 0$ , il vient, puisque pour  $m_2 = 0$ ,  $j = 0$  et  $\ln(\gamma_2)_A = 0$ .

## 2- Equilibre solution- Vapeur



L'application des lois d'action de masse et de Van't Hoff

$$K_N = \frac{N_i}{a'_i} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial T} \ln K_N = \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{N'_i}{a'_i} \right)_P = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

$N'_i$  = fraction molaire dans la vapeur

$a'_i$  = activité dans la solution

Etat de référence = i liq pur ;  $\Delta H_v$  = quantité de chaleur pour faire passer une mole de liquide pur d'activité 1 à l'état de vapeur pure ( $N'_i = 1$ ).

$\Delta H_v$  indépendante de T

$$\ln\left(\frac{a'_i}{N'_i}\right)_P = \frac{\Delta H_v}{RT} + cte$$

Détermination de la constante

Pour  $a'_i = 1$  (liquide pur) ;  $N'_i = 1$   $T = T_{éb}$  et  $Cte = -\frac{\Delta H_v}{RT}$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{a'_i}{N'_i}\right)_P &= \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{éb}} \right) \\ &= \frac{\Delta H_v}{R} \left( \frac{T_{éb} - T}{TT_{éb}} \right) \end{aligned} \quad (1 ; 6)$$

**a- Examinons quelques applications**

- 1) i se comporte de façon idéale
- a) Equilibre liq – vap

Si l'on est en présence d'un mélange de deux constituants (1) et (2), T désigne la température d'ébullition du mélange sous la pression P. si de plus les constituants se comporte de façon idéale ( $N_i = a'_i$ ). On obtient pour (2)

$$\ln\left(\frac{N_2}{N'_2}\right) = \frac{\Delta H_{v2}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{éb2}} \right)$$

Et pour 1, tenant compte que ;  $N_1 + N_2 = 1$  et  $N'_1 + N'_2 = 1$

$$\ln\left(\frac{1 - N_2}{1 - N'_2}\right) = \frac{\Delta H_{v1}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{éb1}} \right)$$

D'où l'on peut tirer les relations entre  $N_2$ ,  $N'_2$  et T.

**b- Cas particulier**

i joue le rôle de solvant (1) dans une solution diluée de 2 : ébullioscopie.

Si le soluté (2) est solution suffisamment diluée pour que (1) se comporte de la façon idéale et si (2) n'est pas volatile ( $a'_1 = N_1$  et  $N'_1 = 1$ )

La suite des calculs et approximations est calquée sur la cryoscopie et l'on obtient en définitive pour  $\Delta T_{eb} = T - T_{eb}$  élévation du point d'ébullition.

$$\Delta T_{eb} = \frac{RT_{eb}^2 M_1}{1000 \Delta H_v} m_2 = K_{eb} m_2$$

$$K_{eb} = \frac{RT_{eb}^2 M_1}{1000 \Delta H_{eb}}$$

ne dépend que du solvant s'appelle cte ébullioscopique

Exemples

$$K_{ebeau} = 0,52 ; K_{ebC_6H_6} = 2,62 ; K_{ebchloroforme} = 3,82$$

### Exercice

Une solution de 3,795 g de soufre dans 100g de CS<sub>2</sub> (T<sub>eb</sub> = 46,30 ;  $\Delta H_{eb} = 6000\text{cal} = 25080$ ) bout à 46,66°. Quelle est la formule de la molécule de soufre en solution ?

### **Solution**

Il faut calculer la masse molaire de soufre en solution.

$$m_2 = \frac{\Delta T_{eb}}{K_{eb}}$$

$$\Delta T_{eb} = 46,66 - 46,30 = 0,36$$

$$K_{eb} = \frac{8,31 * (319,3)^2 * 76}{1000 * 25080} = 2,567$$

$$m_2 = 0,36 / 2,567 = 0,14$$

$$m_2 = \frac{m}{M_2} \times \frac{10^3}{100} \text{ on tire } M_2 = 3,795 * 10 / 0,14 = 271$$

La masse atomique de S étant 32, chaque molécule en solution contient

$$271 / 32 = 8,5 \text{ d'où la formule } S_9$$

# CHAPITRE 6 : Equilibres en systèmes gazeux non parfaits

## Notion de fugacité

En fait la loi d'action des masses a bien été confirmée expérimentalement dans un très grand nombre de cas, la grandeur  $K_p$  apparaît comme approximativement constante quand on fait varier la pression totale à  $T$  constante, de sorte qu'il est légitime le plus souvent de considérer effectivement les constituants gazeux comme parfaits.

Pour établir la loi d'action des masses dans le cas des gaz imparfaits, nous utilisons 2 méthodes :

- méthode des équations d'état
- méthode des fugacités.

### 1- Méthode des équations d'Etat

Pour établir la loi d'action de masses, nous avons utilisé les relations :

$$d\mu_i = RT d \ln P_i$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

Nous prenons comme point de départ les relations déjà démontrées

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = V \quad (\text{Pour un constituant présent tout seul dans une phase})$$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j, n_k} = \bar{V}_i \quad (\text{pour un constituant présent dans une phase à plusieurs constituants})$$

Si nous connaissons les équations d'état du système, nous pouvons expliciter les relations donnant les valeurs des potentiels chimiques.

#### a- Cas d'un seul constituant

De nombre d'équation d'état, empiriques ont été proposées pour les gaz imparfaits.

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) \left( \bar{V} - b \right) = RT$$

Ou

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Si on a n moles

$$\bar{V} = \frac{V}{n}$$

$$\left( P + \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \right) \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT$$

Sont

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

$$\frac{a}{V^2} = \text{pression interne}$$

b = covolume : volume occupé par ensemble de molécules.

La formule de Van der Waals rend compte du fait que les interactions moléculaires diminuent quand V augmente, les molécules étant alors éloignées les unes des autres.

La formule proposée par Clausius rend compte au fait que les interactions varient avec la température.

$$PV = RT - \frac{a'}{TV} \quad \text{si } T \gg \rightarrow PV = RT$$

Cette relation néglige le terme de covolume dont tient compte la formule proposée par Daniel BERTHELOT.

$$\left( P + \frac{a'}{TV^2} \right) (V - b) = RT$$

Ou

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a'}{TV^2}$$

Parmi d'autres relations purement empiriques nous choisissons encore celle proposée en 1927 par BEATTIE BRIDGEMAN

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{V^2} \left[ (V+B) - \frac{A}{V^2} \right]$$

A, B,  $\varepsilon$  ont les significations suivantes :

$$\begin{cases} A = A_o \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \\ B = B_o \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \\ \varepsilon = \frac{C}{VT^3} \end{cases}$$

$A_o, B_o, a, b, c$  sont des constantes de valeurs bien déterminée pour un gaz déterminé.

Il est commode d'exprimer les équations d'Etat sous les formes suivantes :

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} \right] = f\left(\frac{1}{V}\right)^n$$

C'est l'équation de KAMERLINGH ONNES-KEESOM où B, C, D sont dits 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> coefficient de Viriels.

$$PV = RT \left( 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 \right) = f(P)^n$$

L'équation de BEATTIE- BRIDGEMAN peut être mise sous une telle forme :

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\sigma}{V^4}$$

$$\begin{cases} \beta = RTB_o - A_o - \frac{RC}{T^2} \\ \gamma = -RTB_ob + A_oa - \frac{RB_oC}{T^2} \\ \sigma = \frac{RB_obc}{T^2} \end{cases}$$



En première approximation on pourra souvent se contenter des 2 premiers termes sont :

$$PV = RT + \frac{\beta}{V} \Rightarrow V = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{PV}$$

Si  $PV \cong RT$

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT}$$

Soit

$$V = \frac{RT}{P} + B_o - \frac{A_o}{RT} - \frac{C}{T^3}$$

Cette forme simplifiée est commode pour le calcul du potentiel chimique en fonction de la pression.

$$d\mu = VdP = \left( \frac{RT}{P} + \frac{\beta}{RT} \right) dP$$

Soit

$$\mu(T) = \mu^o(T) + RT \ln P + \frac{\beta}{RT} P + cte$$

#### b- Cas de mélanges gazeux parfaits

Il faut disposer d'une équation d'Etat qui tienne compte de tous les constituants du système.

On va généraliser l'équation de BEATTIE

$$V_{(=vol.total)} = \frac{\sum n_i RT}{P} + \sum n_i B_{oi} - \frac{\sum n_i C_i}{T^3} - \frac{(\sum n_i \sqrt{A_{oi}})^2}{\sum n_i RT}$$

En posant

$$V_i = \frac{RT}{P} + B_{oi} - \frac{A_{oi}}{RT} - \frac{C_i}{T^3}$$

On aura

$$\bar{V}_i = V_i + \frac{1}{RT} \left( \sqrt{A_{oi}} - \sum N_i \sqrt{A_{oi}} \right)^2$$

De cette expression, on déduirait

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP$$

Les calculs ainsi menés seraient assez complexes et l'on ne voit plus du tout, par une telle méthode, ce que devient la loi d'action de masse, c'est ici qu'apparaît l'intérêt de la 2<sup>ème</sup> méthode.

## 2- Méthode des fugacités

LA notion de fugacité est due à G. N. LEWIS son intérêt fondamental est de permettre une généralisation formelle des résultats établis dans le cas des gaz parfaits.

- Pour un constituant gazeux parfait seul à T donnée

$$d\mu = RT \ln P$$

$$\mu = \mu_o + RT \ln \frac{P}{P_o} \quad (1)$$

Pour un constituant gazeux imparfait, on peut conserver une expression simple de même forme, si l'on définit une fonction nouvelle f, dite fugacité.

$$d\mu = RT \ln f$$

$$\mu = \mu_o + RT \ln \frac{f}{f_o} \quad (2)$$

$\mu_o$  potentiel chimique du gaz dans l'état de référence (état de fugacité  $f_o$ )

Dans le cas d'un gaz parfait les expressions (1) et (2) doivent être équivalents.

$$\mu - \mu_o = RT \ln \frac{P}{P_o} = RT \ln \frac{f}{f_o} \Rightarrow \frac{f}{f_o} = \frac{P}{P_o} \Rightarrow \frac{f}{P} = \frac{f_o}{P_o} = cte$$

Lewis a posé  $f = P$  dans le cas d'un gaz parfait.

(tous les gaz sont parfaits à des pressions suffisamment basses)

Pour tout autre gaz l'écart à la perfection est mesuré par le coefficient de fugacité.

$$\gamma = \frac{f}{P}$$

Si on a un mélange de gaz imparfaits, on étend aux constituants du mélange le concept de fugacité.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i$$

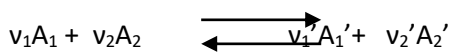
$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i}$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i + RT \ln \gamma_i$$

a- **Equilibres en milieu gazeux imparfait ; loi d'action des masses généralisée aux fugacités**

On aboutit à des relations exactement calquées sur celles obtenues dans le cas des gaz parfaits, les fugacités venant prendre les places des pressions partielles.

Soit l'équation générale de l'équilibre :



$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i$$

$\mu_i^o$  = constante à T donnée

Nous obtenons :

$$RT \ln \frac{f_1^{v_1'} f_2^{v_2'} \dots}{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \dots} = -v_1' \mu_1^o - v_2' \mu_2^o \dots + v_1 \mu_1^o + v_2 \mu_2^o + \dots = -\Delta G^o$$

La loi d'action des masses s'exprime donc ici par :

$$\frac{f_1^{v_1'} f_2^{v_2'} \dots}{f_1^{v_1} f_2^{v_2} \dots} = K_f$$

$K_f$  = cte d'équilibre rapportée aux fugacités

$$RT \ln K_f = -\Delta G^o$$

$$\gamma_i = \frac{f_i}{P_i} \Rightarrow f_i = \gamma_i P_i$$

Soit donc

$$K_f = \frac{P_1^{v_1'} P_2^{v_2'} \dots \gamma_1^{v_1'} \gamma_2^{v_2'}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2} \dots \gamma_1^{v_1} \gamma_2^{v_2}}$$

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma$$

**b- Influence de la température et de la pression sur la fugacité**

- Influence de la température sur la fugacité

- Cas d'un seul constituant

$$\mu = \mu_o + RT \ln f$$

$$\frac{\mu - \mu_o}{T} = R \ln f = R \ln \gamma + R \ln P$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu - \mu_o}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} R \ln f = R \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_P = \frac{H_o - H}{T^2}$$

Soit

$$\left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_P = \frac{H_o - H}{RT^2}$$

En relation avec l'effet Joule-Kelvin,  $\mu_o - \mu$  représente la quantité de chaleur qui doit être fournie à chaque mole de gaz obligée de traverser le tampon pour que sa température demeure inchangée.

- Cas de mélange de gaz imparfait

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i$$

On sait que

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i}{T} \right) = - \frac{\bar{H}_i}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_i - \mu_i^o}{T} \right)_P = R \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} = \frac{H_i^o - \bar{H}_i}{T^2}$$

La même relation vaut pour le coefficient d'activité  $f_i = \gamma_i P_i$

$$\boxed{\left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P_i, n_i, n_j} = \frac{H_i^o - \bar{H}_i}{RT^2} = \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P_i, n_i, n_j}}$$

- Influence de la pression sur fugacité

- Un seul constituant

On sait que  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V$

$$\mu = \mu_o + RT \ln f$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = V \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

Si nous passons au coefficient d'activité :

$$f = \gamma P \Rightarrow \ln f = \ln \gamma + \ln P$$

Et

$$d \ln f = d \ln \gamma + d \ln P$$

Soit

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P}\right)_T - \frac{\partial \ln P}{\partial P} = \frac{V}{RT} - \frac{1}{P}$$

A une T donnée

$$RT d \ln \gamma = \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP$$

- Pour un mélange gazeux

$$\left(\frac{\partial \ln \mu_i}{\partial T}\right)_{T_i; n_i, n_j} = \bar{V}_i$$

$$\rightarrow d\mu_i = RT \ln f_i$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T_i; n_i, n_j} = \frac{\bar{V}_i}{RT}$$

En passant au coefficient d'activité de  $f_i = \gamma_i P_i = P N_i \gamma_i$

Nous déduisons

$$d \ln f_i = d \ln P + d \ln N_i + d \ln \gamma_i$$

A composition constante  $d \ln N_i = 0$

$$\left. \frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j} = \left. \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right) - \frac{\partial \ln P}{\partial P}$$

$$\text{Soit } = \frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{P}$$

$$RT d \ln \gamma_i = \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

### c- Détermination des fugacités

- un seul constituant gazeux

L'intégration donne

$$RT \ln \gamma = \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Sans constante d'intégration puisque  $\gamma = 1$  pour les pressions très faibles et en particulier pour la pression 0.

$f = \gamma P$  on en déduit

$$RT \ln f = \int_0^P \left( V - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln P$$

On peut opérer par méthode graphique à partir des données expérimentales concernant les écarts au comportement parfait, soit par calcul à partir des équations d'état.

- **Méthode graphique**

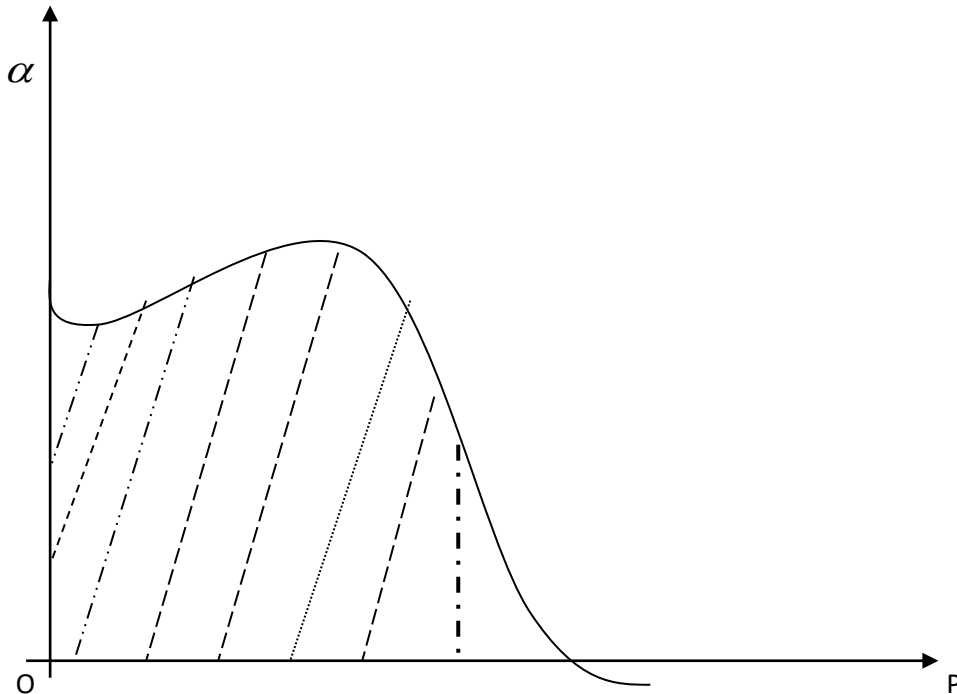
Le plus simple est tracer la courbe des écarts à la loi des gaz parfaits

On pose :

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V = Vol_{\text{parfait}} - V_{\text{réel}} > 0$$

$RT \ln \gamma = -\int_0^P \alpha dP$  les coefficients d'activité des gaz imparfaits sont en général inférieur à l'unité.

On trace  $\alpha = f(P)$



#### Courbe des écarts à la loi des gaz parfaits

Par intégration graphique de  $P = 0$  à la valeur  $P$  considérée, on déduit la valeur cherchée de  $\gamma$

- **Calcul à partir des équations d'Etat**

Les calculs sont très simples si l'équation d'Etat peut être mise sous la forme

$$V - \frac{RT}{P} = RT(B' + C'P + \dots)$$

Les calculs sont un peu plus compliqués dans els autres cas

**Exemple :**

Calcul de la fugacité d'un gaz obéissant à l'équation d'Etat de Van Der Waals.

A T donnée

$$d \ln f = \frac{V}{RT} dP$$

A T constante

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Nous déduisons

$$dP = \left[ -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \right] dV$$

Et

$$\int_{f_0}^f d \ln f = \ln \frac{f}{f_0} = -\int_{V_0}^V \frac{VdV}{(V-b)^2} + \frac{1}{RT} \int_{V_0}^V \frac{2adV}{V^2} = J$$

Les intégrales ont pour valeur :

$$\int u du = \int \frac{VdV}{(V-b)^2} = uv - \int v du$$

Posons  $u = V \rightarrow du = dV$

$$dv = \frac{dV}{(V-b)^2} \Rightarrow v = -\frac{1}{V-b}$$

$$\int \frac{VdV}{(V-b)^2} = \ln(V-b) - \frac{V}{(V-b)^2} \text{ et } -\int \frac{VdV}{(V-b)^2} = -\ln(V-b) + \frac{V}{(V-b)}$$

$$2a \int \frac{dV}{V^2} = -\frac{2a}{V}$$

Donc

$$\ln \frac{f}{f_0} = \ln \frac{V^0 - b}{V-b} + \frac{V}{V-b} - \frac{V_0}{V_0 - b} - \frac{2a}{RTV} + \frac{2a}{RTV^0}$$

Si  $P^0$  tend vers 0,  $f^0$  tend vers  $P^0$  et  $V^0 \rightarrow \infty$  et l'on peut écrire  $V^0 - b \approx RT/P^0$

$$\ln \frac{f}{f_0} = -\ln(V-b) + \ln(V^0 - b) + \frac{V}{V-b} - \frac{V^0}{V^0} - \frac{2a}{RTV} + 0$$



$$= -\ln(V-b) + \ln \frac{RT}{P^\circ} + \frac{V}{V-b} - 1 - \frac{2a}{RTV}$$

$$= -\ln(V-b) + \ln \frac{RT}{P^\circ} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

$$\ln f = \ln P^\circ - \ln(V-b) - \ln P^\circ + \ln RT + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}$$

On peut ainsi calculer à toute température la fugacité d'un gaz qui obéit à l'équation d'Etat de Van Der Waals.

NB : L'équation  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$  utilisée est valable pour une mole de gaz

Pour n moles  $\bar{V} = \frac{V}{n}$  et donc

$$\left( P + \frac{a}{\left(\frac{V}{n}\right)^2} \right) \left( \frac{V}{n} - b \right) = RT$$

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Voici quelques résultats concernant l'oxygène à 0°C et l'anhydride carbonique à 60°C.

Oxygène	Anhydride carbonique
---------	----------------------

P	f	$\gamma$	P	f	$\gamma$
50	48,0	0,960	25	23,2	0,928
100	92,5	0,925	50	42,8	0,856
200	174	0,870	100	70,4	0,704
400	338	0,845	200	91	0,455
600	540	0,900	300	112	0,373
Avec $a = 1,009.10^6 \text{ atm (cm}^3\text{)}$ $b=26,4 \text{ cm}^3$			Avec $a = 3,11.10^6 \text{ atm (cm}^3\text{)}$ $b=34,0 \text{ cm}^3$		

- Cas des mélanges gazeux idéaux

$$RT \ln \gamma_i = \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Si on utilise la relation de BEATTIE, l'intégration donne

$$RT \ln \gamma_i = \int_0^P \left[ \frac{\beta_i}{RT} + \frac{1}{RT} \left( \sqrt{A_{oi}} - \sum N_i \sqrt{A_{oi}} \right)^2 \right] dP$$

$$= \left[ \frac{\beta_i}{RT} + \frac{1}{RT} \left( \sqrt{A_{oi}} - \sum N_i \sqrt{A_{oi}} \right)^2 \right] P \quad (I)$$

Sans constante d'intégration puis qu'ici  $\gamma_i = 1$  pour  $P = 0$

Application aux calculs d'équilibres

$$K_f = K_p \times K_\gamma$$

On utilise la relation précédente (I) pour les valeurs des coefficients d'activité.

Nous déduisons :

$$RT \ln K_f = RT \ln K_p + P \sum v_i \left[ \frac{\beta_i}{RT} + \frac{1}{RT} \left( \sqrt{A_{oi}} - \sum N_i \sqrt{A_{oi}} \right)^2 \right]$$