

CH6 EQUILIBRES PHYSIQUES

6.1 PHASES ET TRANSITIONS DE PHASE

6.1.1. TENSION DE VAPEUR ET VOLATILITÉ

• Tension de vapeur : pression d'un gaz au dessus d'un liquide

⊙ Equation de Clausius - Clapeyron

$p^{\circ}(T) = \text{cte.} \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{RT}\right)$ où $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$ est en J/mol.K

On peut également utiliser $\ln\left(\frac{p_1^{\circ}}{p_2^{\circ}}\right) = -\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

α: courbe de vaporisation d'H₂O!

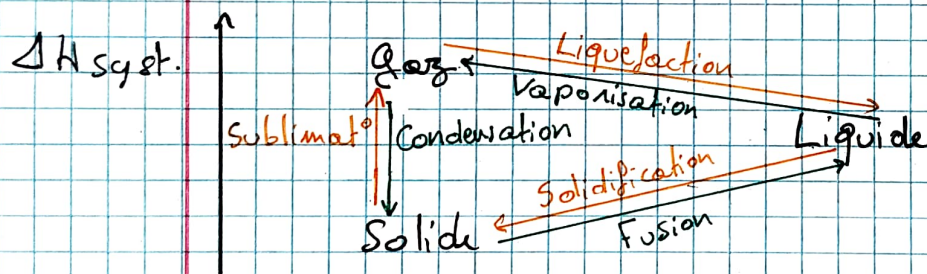
→ P_{gaz} en équilibre avec la phase liquide

→ Les liquides volatils ont une P^o élevée

→ on note l'éq. dynamique $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$



6.1.2 EBULLITION, SOLIDIFICATION, FUSION



⊙ Ebullition L → G

Couple (T, P) dans laquelle L → G

→ $P^{\circ}_{\text{liq}} = P_{\text{atm}}$

→ T° constante lorsque l'E est utilisée pour la vaporisation

⊙ Transition S → L et S → G

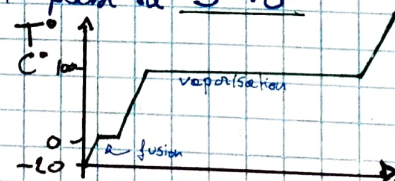
→ Point de fusion: - (T°, P) auxquelles le sys. passe de S → L

- P a peu d'effet sur la T°_{fusion}

- Suit une loi ≠ des autres transitions

→ Point de sublimation: - (T°, P) auxquelles le sys. passe de S → G

→ exemple: H₂O



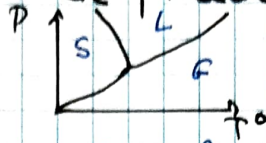
② Congélation et liquéfaction

- processus exothermique $\rightarrow$ formation d'un germe de nucléation

② surfusion: liquide qui reste dans son état en dessous de son point de congélation / de fusion

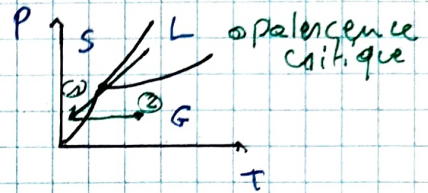
6.1.3. Diagramme de phase

ex: H_2O :



$\rightarrow$ point triple: (T, P) où la phase G, S, L coexiste à T° l'équilibre.

ex: CO₂: prenons l'exemple d'un extincteur:



slide 28
② $\rightarrow$ ③

② Variance de Gibbs

$$V = C - \varphi + 2$$

V = variance = # de variable intensive que l'on peut modifier sans modifier l'état du système (// degré de liberté)

C = # de constituant

φ = # de phase

$2 = (P, T)$

6.1.4 Propriétés critiques

Point triple: T° et P pour laquelle 3 états de la matière coexistent à l'équilibre

Température critique: T° au-dessus de laquelle la vapeur ne peut être liquéfiée $G \nrightarrow L$

Pression critique: pression requise pour liquéfier à la température critique

Point critique: T° et P critique (ex: H_2O : $T_c = 374^\circ C$ et 218 atm)

6.2 SOLUBILITÉ

Rappel: $M \cdot C_A$: $[A]$: molarité (mol/L) $\rightarrow$ dépend de T°

$\%_A$: fraction massique ($\frac{\text{mass soluté}}{\text{mass total}}$)

X_A : fraction molaire ($\frac{\text{mol soluté}}{\text{mol total}}$)

$\bar{m} = b$: molalité ($\frac{\text{mol soluté}}{\text{kg solvant}}$)

Variable de composition

6.2.1 LIMITES DE LA SOLUBILITÉ - SATURATION

$\rightarrow$ une solution est saturée quand le solvant a dissous tout le soluté qu'il peut dissoudre

Δ $\rightarrow$ La solubilité (Δ) d'une substance est sa concentration dans une solution saturée

K_s $\rightarrow$ Le produit de solubilité (K_s) est le produit des concentrations des ions participant à l'équilibre de solubilité

ex: $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

$\odot$ A l'échelle microscopique, $\exists$ un équilibre dynamique entre dissolution et précipitation

6.2.2 LES SEMBLABLES SE DISSOLVENT ENTRE EUX

$\rightarrow$ Un liquide polaire est un meilleur solvant pour des composés ioniques et des composés polaire ex: H_2O

$\rightarrow$ Un liquide apolaire est un meilleur solvant pour des composés apolaires. ex: n-hexane, Cl_2 , CCl_4 , ...

$\odot$ La dissolution se passe en 3 étapes:

hydratation

- 1- Séparation du soluté
- 2- Formation de cavité dans le solvant
- 3- occupation des cavités par le soluté

Remarque: Le $\Delta_{\text{diss}} H^\circ$ peut être > 0 ou < 0

K_{Cl_2} K_{CCl_4}

$\rightarrow$ Avec un tensioactif / surfactant, on peut faire des détergents.

hydrophile $\odot$ ~~hydrophobe~~ $\rightarrow$ hydrophobe

6.2.3 SOLUBILITÉ DES GAZ - Loi DE HENRY

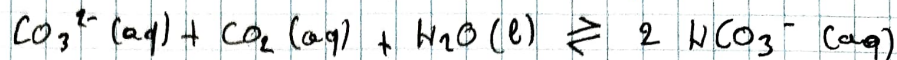
Δ $\Delta = k_H P$ où k_H est constante de Henry [mol/L atm]
 P est la pression [atm]

6.2.4.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

→ Gas : en général : $\downarrow s_{\text{gas}}$ lorsque $T^\circ \uparrow$

⊙ Formation de calcaire CaCO_3 via l'équilibre :



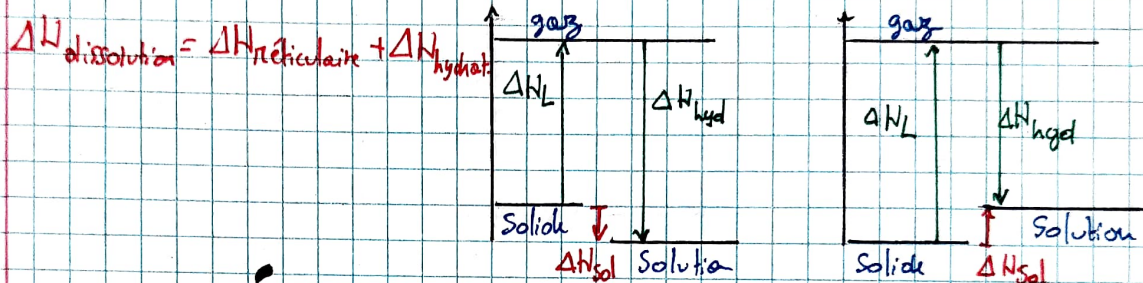
Lorsque le robinet s'ouvre ($P \downarrow$) ou si on chauffe l'eau ($T^\circ \uparrow$)

le $\text{CO}_2(\text{aq})$ se vaporise, et par le Chatelier, il y a du CaCO_3 qui se forme car on est en présence d'ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$

→ Sels : dépendance plus complexe. voir les tables.

Δ solubilité $\neq$ vitesse de dissolution

6.2.5 ENTHALPIE ET ENTHALPIE LIBRE DE DISSOLUTION



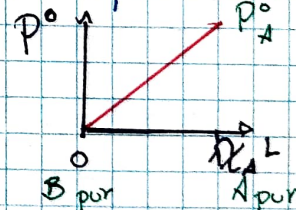
6.3 PROPRIÉTÉS COLLAGATIVES

→ Propriétés dépendent du nombre de molécules de soluté et de la nature du solvant

⊙ Loi de Raoult

P_A Soit X_A^L la fraction molaire de A en phase liquide et P_A° la tension de vapeur de A :

$$P_A = P_A^\circ \cdot X_A^L$$



→ Une solution idéale obéit strictement

à cette loi de Raoult, i.e. $|E_{AA}| = |E_{BB}| = |E_{AB}|$ où E est les interactions entre les particules.

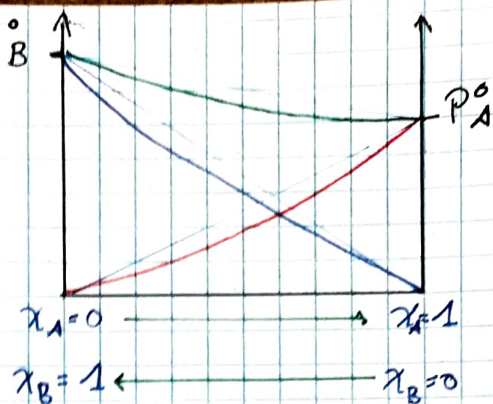
6.3.1 ABAISSSEMENT DE LA TENSION DE VAPEUR

→ L'introduction d'un soluté non-volatil dans un solvant volatil induit une élévation de T° ébullition

↳ élévation ébullioscopique (ex: sel dissout dans l'eau)

→ Les molécules du solvant sont proches et peu perturbées par la présence du soluté

→ Les molécules de soluté subissent toutes les effets de l'entourage par les molécules de solvant



C.3.2

ELEVATION EBULLIOSCOPIQUE ET ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE

Relation entre l'abaissement de la pression de vapeur et ΔT_{ebu}

Rappel: $P^* = \text{cst.} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}}{RT}\right)$

Après calcul, on trouve

$$\Delta T_{\text{ébullition}} = b_{\text{soluté}} \cdot \boxed{\frac{RT^2 M_{\text{solvant}}}{\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} \cdot 1000}} \rightarrow K_{\text{éb}} \text{ (ne dépend que du solvant)}$$

$\Delta T_{\text{ébullition}}$

On trouve alors: $\Delta T_{\text{ébullition}} = i K_{\text{éb}} \cdot b_{\text{soluté}}$
 $[K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad [\text{mol/kg}]$

où i est le facteur de van't Hoff = # de particules libérées par chaque molécule de soluté

→ Application: ① Déterminer la M de molécules "légères"

via $\Delta T_{\text{éb}} = i K_{\text{éb}} b_{\text{soluté}}$ si on a une grande précision par T

② Abaissement cryoscopique

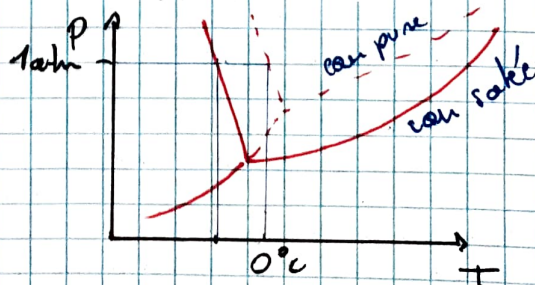
L'introduction d'un soluté non-volatile dans un solvant volatile $\Rightarrow$ Tsolidification

$$\Delta T_{\text{fusion}} = i K_{\text{crgo}} \cdot b_{\text{soluté}}$$

où K_{crgo} est la constante cryoscopique (dépend de la nature du solvant)

ex: salage des routes en hiver

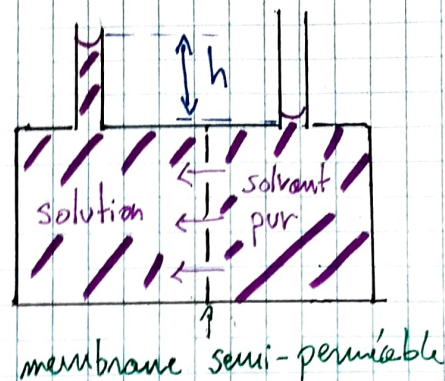
③ Diagramme de phases d'une solution diluée d'un soluté non volatil



6.3.3 OSMOSE

③ Pression osmotique

Excès de pression hydrostatique de la solution par rapport au solvant pur



→ Equation de van't Hoff:

$$\Pi = \underset{[\text{atm}]}\overset{\text{red}}{i} \underset{\substack{[\text{mol/L}] \\ \downarrow \\ 0,082}}{\text{red } C} \underset{[K]}{RT}$$

où Π est la pression osmotique

- application: conservation des aliments, désalinisation de l'eau de mer ($P_{\text{ext}} > P_{\text{osmotique}} \Rightarrow$ osmose inverse).

- Si les $P_{\text{osmotique}}$ sont $=$, les solutions sont isotonique
- sang

globule rouge normal turgescence plasmolyse

• Mesure des masses molaires de macromolécules

• En biologie, l'osmolarité: concentration totale en particules dissoutes dans une solution.

6.4 MELANGES BINAIRES

→ Pour une solution binaire idéale, on utilise la loi de Raoult.

Ici: B est plus volatil que A

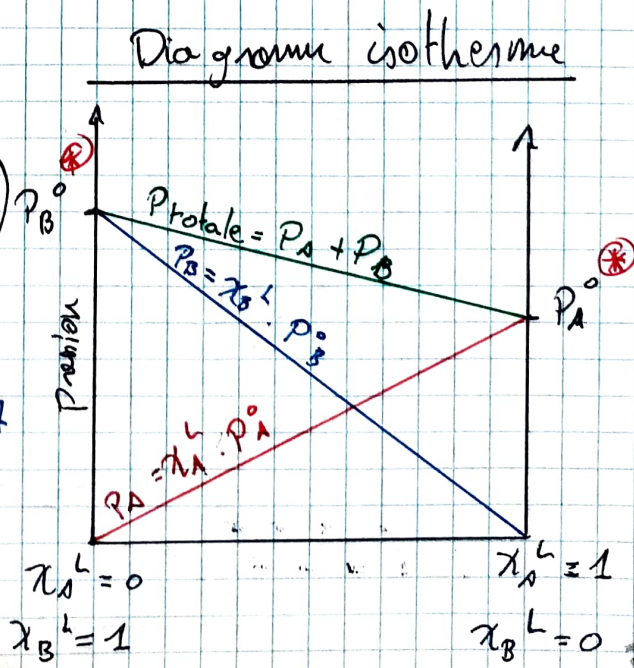
⊛ décrit par $P^o = k \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT}\right) P_B^o$

→ Pression totale: P_{tot}

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = \chi_A^L P_A^o + \chi_B^L P_B^o$$

→ La composition gazeuse peut être déduite:

$$\chi_A^V = \frac{n_A^V}{n_A^V + n_B^V}$$



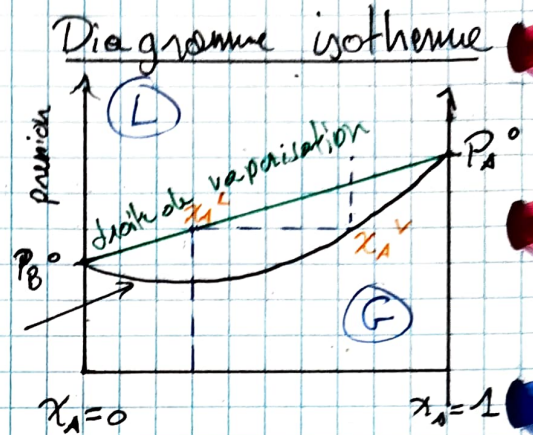
$$x_A^V = \frac{P_B}{P_A + P_B} = \frac{x_A^L \cdot P_A^*}{x_A^L P_A^* + x_B^L P_B^*}$$

↑
avogadro

→ La phase gazeuse s'enrichira en le composant le plus volatil

Ici, A est plus volatil que B
donc $x_A^V > x_A^L$ (à P , à T)

courbe de rosée



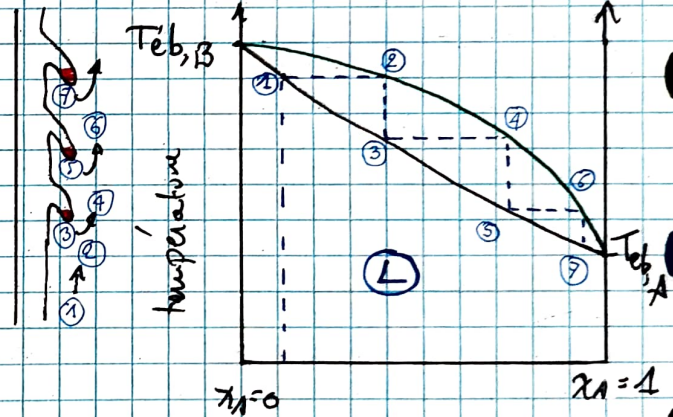
6.4.2 DISTILLATION

On va utiliser les $\neq$ de volatilité, avec la distillation fractionnée

Ici: A est plus volatil que B

①: $T_{eb, A+B}$

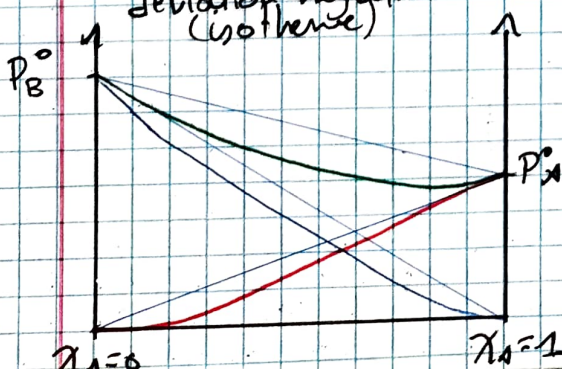
fraction de tête: + volatil (A)
fraction de queue: - volatil (B)



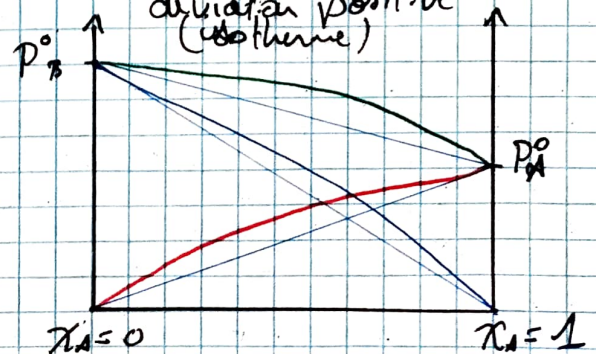
6.4.3 AZÉOTROPES

① Interaction solvant - solvant, soluté - soluté et solvant - soluté différentes: $|E_{AA}| \neq |E_{AB}| \neq |E_{BB}|$

② taille différente
déviation négative (isotherme)



③ problème de solubilité
déviation positive (isotherme)



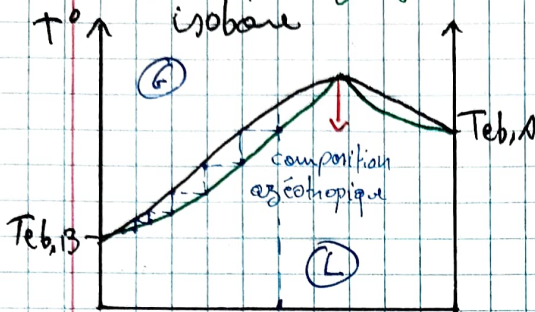
$$① |E_{AB}| > |E_{BB}|, |E_{AA}|$$

$$\rightarrow \Delta H_{\text{mélange}} < 0$$

$$\rightarrow P^{\circ}(A+B) < P^{\circ}(A+B) \text{ théorique}$$



$\rightarrow$ azéotrope négatif
isobare



fraction du tête: B pur

fraction de queue: l'azéotrope

$\rightarrow$ Lorsqu'on distille des mélanges réels, on ne peut obtenir qu'un seul du corps pur

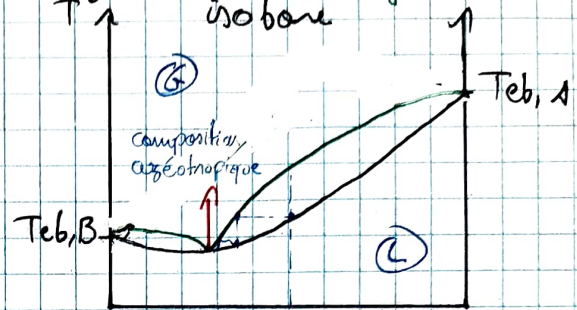
$$② |E_{AB}| < |E_{AA}|, |E_{BB}|$$

$$\Delta H_{\text{mélange}} > 0$$

$$\rightarrow P^{\circ}(A+B) > P^{\circ}(A+B) \text{ théorique}$$



$\rightarrow$ azéotrope positif
isobare



fraction du tête: l'azéotrope

fraction de queue: A pur.

6.4.4 LIQUIDE PARTIELLEMENT MISCIBLES

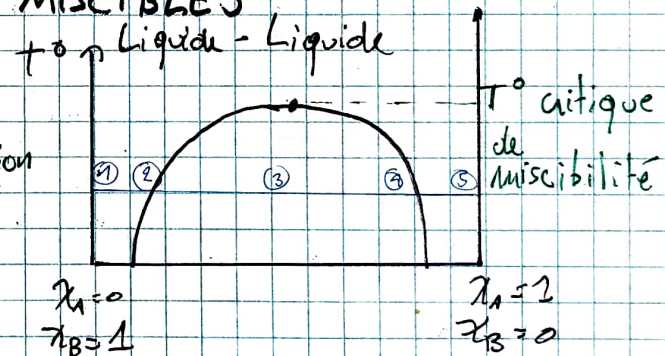
① B pur: un phase

② A dissous dans B jusqu'à saturation: 2 phases

③ B saturée dans A et A formant sa propre phase saturée de B.

④ A suffisamment abondant pour dissoudre B

⑤ A pur.



6.4.5 DIAGRAMME DE PHASE LIQUIDES - SOLIDES

① Alliage binaire

$\rightarrow$ Le mélange eutectique se comporte comme un corps pur lorsqu'il se solidifie

$\hookrightarrow$ Point de fusion eutectique est le plus bas

$\hookrightarrow$ Palier eutectique est le plus long

