

T.VI - ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

1. Lois de Van't Hoff

- À partir de la relation caractéristique de l'équilibre, on peut montrer que :

$$\frac{d(\ln(K_p))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

◊ remarque : l'augmentation de la température favorise donc le sens de réaction qui est endothermique.

- On peut utiliser ces relations pour calculer $\Delta_r H^0$ à partir de mesures de K_p . Ainsi, pour la réaction $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$, on mesure $K_p(1171 \text{ K}) = 1,01$ et $K_p(1356 \text{ K}) = 9,0$ (avec $K_p = p(\text{CO}_2)$ compte tenu de la dégénérescence pour CaCO_3 et CaO solides).

En supposant $\Delta_r H^0$ à peu près constant sur cet intervalle de température on

obtient en moyenne : $\Delta_r H^0 \approx -\frac{\Delta(\ln(K_p))}{\Delta(\frac{1}{RT})} = 156 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- On obtient de même : $\frac{d(\ln(K_c))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} - \frac{\Delta_r n_{\text{gaz}}}{T} = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2}$.

En particulier, pour la réaction de dissociation d'un précipité :

$$\frac{d(\ln(K_s))}{dT} = \frac{\Delta_r U^0}{RT^2} \approx \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \text{ (pour les solides et liquides).}$$

Étant donné que la dissolution est le plus souvent endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$), on en déduit que la solubilité augmente généralement à chaud.

Ainsi, pour la dissolution de PbI_2 dans l'eau pure :

$$s_1 = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1}{2}[\text{I}^-] = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à } T_1 = 25^\circ\text{C} ;$$

$$\Delta_r H^0 = 90 \text{ kJ.mol}^{-1} (\approx \text{indépendant de } T).$$

De la relation : $\int d(\ln(K_s)) = \int \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT$ on tire :

$$\ln\left(\frac{K_{s2}}{K_{s1}}\right) = \frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \text{ et } \frac{K_{s2}}{K_{s1}} = 45,6 \text{ à } T_2 = 60^\circ\text{C}.$$

$$\text{Mais } K_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 = 4s^3 \text{ donc : } s_2 = s_1 \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{K_{s1}}} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2. Isothermes d'Andrews

- L'existence du point critique limitant la courbe de changement de phase liquide/vapeur peut être décrite semi-quantitativement par une équation telle que celle de Van der Waals : $p + \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m - b}$ (où V_m représente le volume molaire).

On constate en effet que, pour certaines températures inférieures à la "température critique" $T_c = \frac{8a}{27bR}$, la résolution de l'équation conduit à plusieurs valeurs possibles du volume pour une même pression ; on en déduit l'existence de plusieurs états physiques du fluide.

- L'expérience montre que la "branche" intermédiaire est instable, mais qu'on n'observe normalement pas de cycle d'hystérisis : les états correspondants sont métastables et le changement d'état se produit à une pression intermédiaire (p_s : constante pendant le changement d'état).

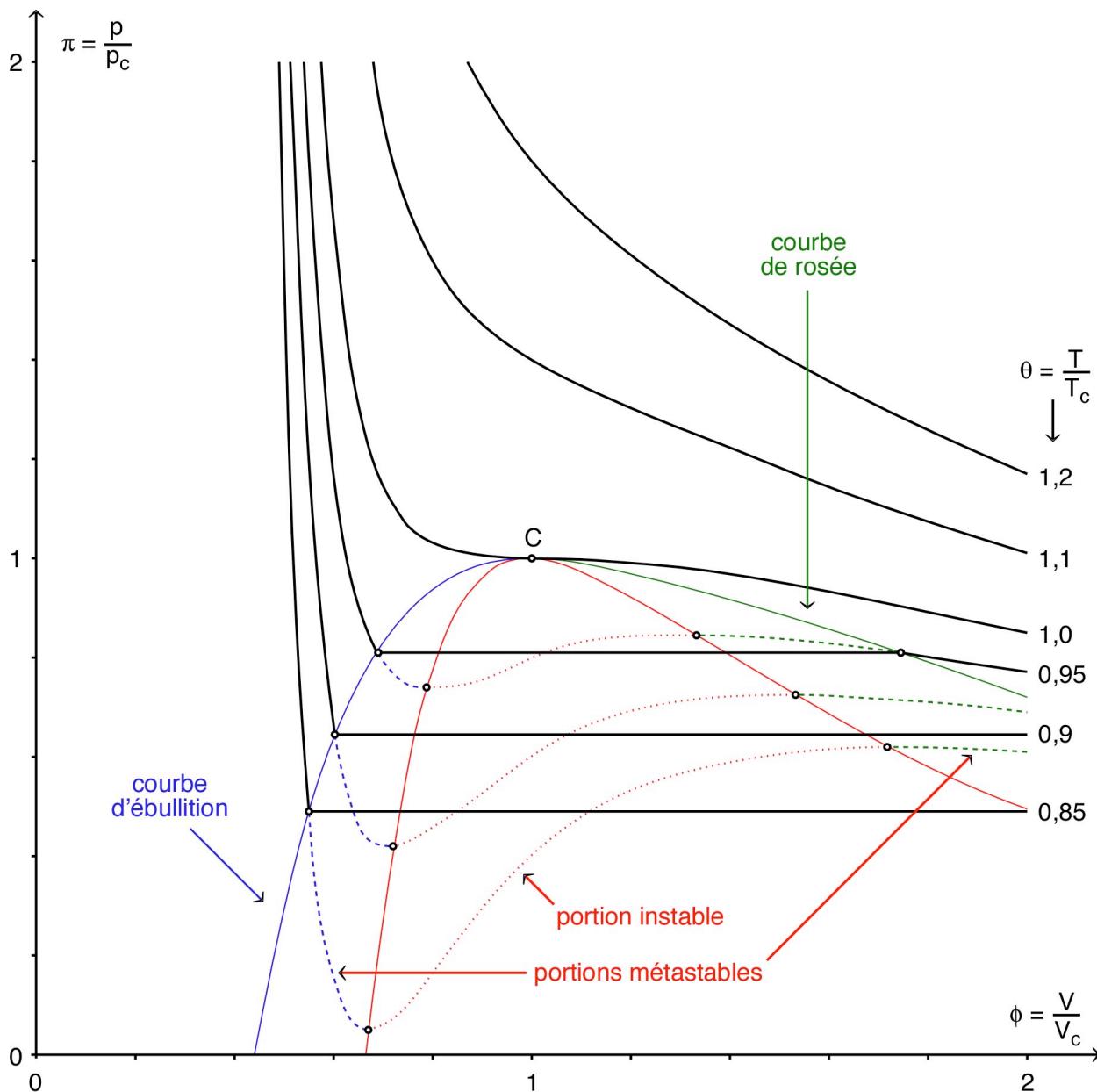
◊ remarque : la pression p_s est caractérisée par $\int (p_{in} - p_s) dV = 0$ (où p_{in} est la solution "inobservable") dans l'intervalle de changement d'état.

◊ remarque : la limite du côté liquide est appelée “courbe d’ébullition” et celle du côté vapeur est appelée “courbe de rosée”.

◊ remarque : le point critique (point d’infexion de l’isotherme critique $T = T_c$) est caractérisé par : $\left[\frac{\partial p}{\partial V_m} \right]_T = 0$ et $\left[\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2} \right]_T = 0$.

• Ceci peut être visualisé en traçant les isothermes en coordonnées de Clapeyron, et on peut simplifier les notations avec des coordonnées réduites : $\pi = \frac{p}{p_c}$; $\phi = \frac{V}{V_c}$; $\theta = \frac{T}{T_c}$; où p_c et V_c correspondent au point critique.

Ces coordonnées sont reliées par l’équation réduite (indépendante des valeurs particulières de a et b caractérisant le fluide) : $\pi + \frac{3}{\phi^2} = \frac{8\theta}{3\phi - 1}$.



◊ remarque : sur les portions de droites décrivant la coexistence de deux phases (liquide et vapeur), la position du point représentatif varie comme les proportions du mélange (règle “des moments”).

◊ remarque : les portions instables, associées à des capacités calorifiques apparentes négatives, correspondent à une énergie surfacique non négligeable en comparaison de l'énergie volumique (effet de “capillarité”).