

## T.VI - ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

### 1. Lois de Van't hof

- 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  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaO}$  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 :

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

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  $\text{PbI}_2$  dans l'eau pure :

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

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

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

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

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

## 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'hystérésis : les états correspondants sont métastables et le changement d'état se produit à une pression intermédiaire ( $p_s$  : constante pendant le changement d'état).

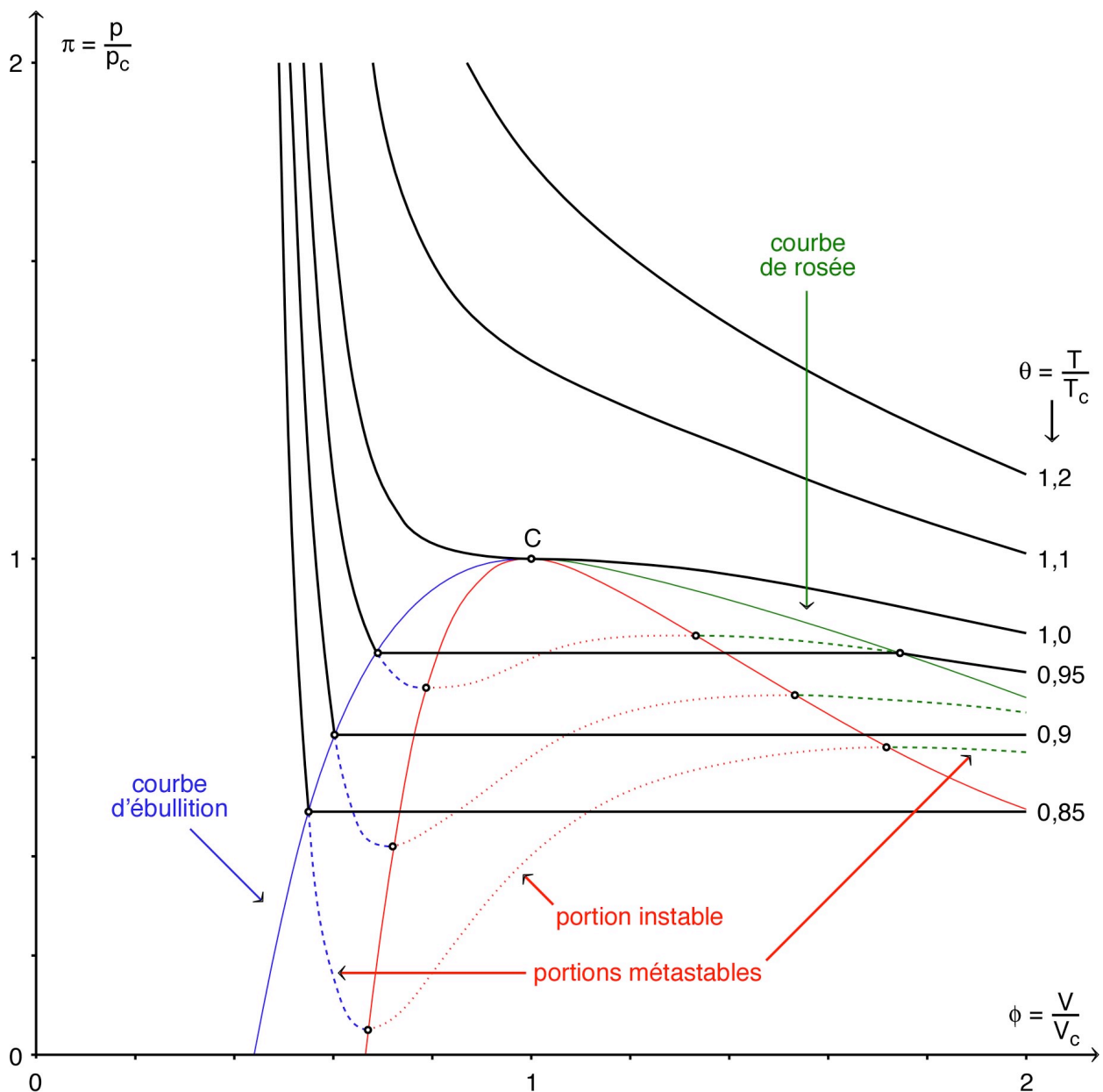
♦ remarque : la pression  $p_s$  est caractérisée par  $\int (p_{in} - p_s) dV = 0$  (où  $p_{in}$  est la solution “inobservable”) dans l'intervalle de changement d'état.

♦ 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’inflexion 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”).