

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

P°
pression de
vapeur

② Equation de Clausius - Clapeyron

$$P^\circ(T) = \text{cste. exp} \left(-\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{R T} \right) \quad \text{où } \Delta H^\circ_{\text{vap}} \text{ est en J/mol.K}$$

8,314

$$\text{On peut également utiliser } \ln \left(\frac{P_1^\circ}{P_2^\circ} \right) = -\frac{\Delta H^\circ_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Ex: courbe de vaporisation d'H₂O:

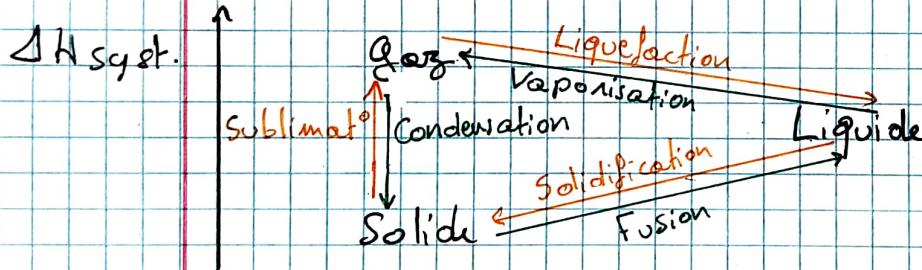


→ P_{gas} en équilibre avec la phase liquide

→ Les liquides volatils ont une P° élevée

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

6.1.2 ÉBULLITION, SOLIDIFICATION, FUSION



② Ébullition $L \rightarrow G$

Couple (T, P) dans lequel le $L \rightarrow G$

$$\rightarrow P_{\text{liq}}^\circ = P_{\text{atm}}$$

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

③ Transition S → L et S → G

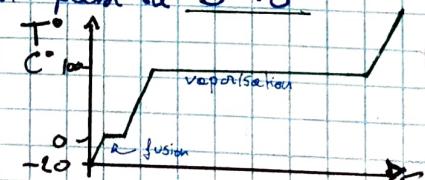
→ Point de fusion: - (T°, P) auxquelles le sys. passe de S → L

- P a peu d'effet sur la T°_{fusion}

- Suit une loi ≠ des autres transitions

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

→ Exemple: H₂O



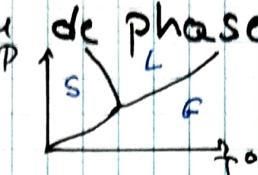
② Congélation et liquefaction

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

③ surfusion: liquide qui reste dans son état en-dessous du son point de congélation / de fusion

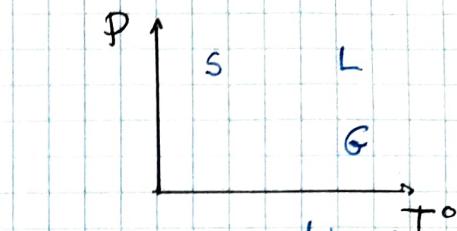
6.1.3. Diagramme de phase

ex: H_2O :



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

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



slide 28 ③ Variance de Gibbs

C \rightarrow ③

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

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

C = # de constituant

φ = # de phase

$$2 = (P, T)$$

6.1.4 Propriétés critiques

Point triple: T^* et P pour lesquels 3 états de la matière coexistent à l'équilibre

Température critique: T^* au-dessus de laquelle la vapeur ne peut être liquéfiée $G \not\rightarrow L$

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) → dépend de T°

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

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

$m = b$ molalité (mol/kg)

variable de composition

6.2.1 LIMITES DE LA SOLUBILITÉ - SATURATION

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

1 → La solubilité (s) d'un substance est sa concentration dans une solution saturée

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

o A l'échelle microscopique, il y a un équilibre dynamique entre dissolution et précipitation

6.2.2 LES SEMBLABLES SE DISSOLVENT ENTRE EUX

→ Un liquide polaire est un meilleur solvant pour des composés ioniques et des composés polaires ex: H_2O

→ Un liquide apolaire est un meilleur solvant pour des composés apolaires. ex: n-hexane, $Cl_2C=CCl_2, \dots$

o La dissolution se passe en 3 étapes:

hydrophobie

hydrophile

hydrophobe

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

→ Avec un tensioactif / surfactant, on peut faire du détergents.

hydrophile $\text{O}-\text{H}$ → hydrophobe

6.2.3 SOLUBILITÉ DES GAZ - LOI DE HENRY

1 $A = k_H P$ où k_H est constante de Henry [mol/L·atm]

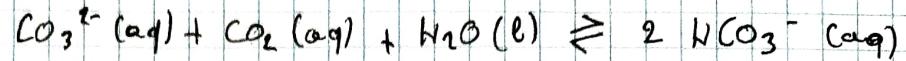
P est la pression [atm]

6. 2. 4.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

→ Gaz: en général : $\xrightarrow{\text{gaz}}$ lorsque $T^\circ \uparrow$

③ Formation du calcaire CaCO_3 via l'équilibre :



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

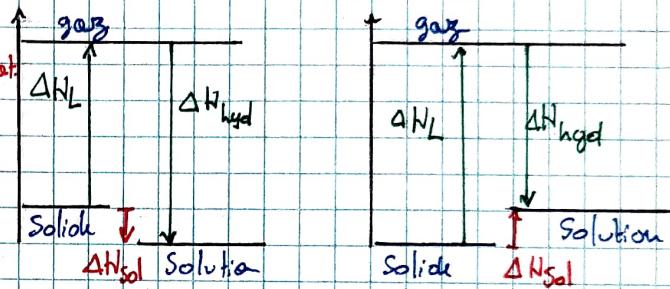
le $\text{CO}_2(\text{aq})$ se vaporise, et par le chatelier, il y a du $\text{CaCO}_3(s)$ qui se forme car on est en présence d'ions $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$.

→ Sels: dépendance plus complexe. Voir les tables.

⚠ Solubilité \neq vitesse de dissolution

6. 2. 5 ENTALPIE ET ENTALPIE LIBRE DE DISSOLUTION

$$\Delta H_{\text{dissolution}} = \Delta H_{\text{réticulaire}} + \Delta H_{\text{hydrat.}}$$



6. 3 PROPRIÉTÉS COLIGATIVES

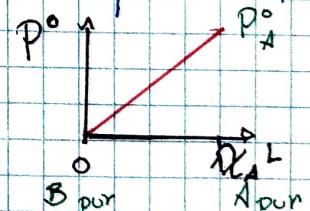
→ Propriétés dépendant du nombre de molécules de soluté et de la nature du solvant

③ 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.



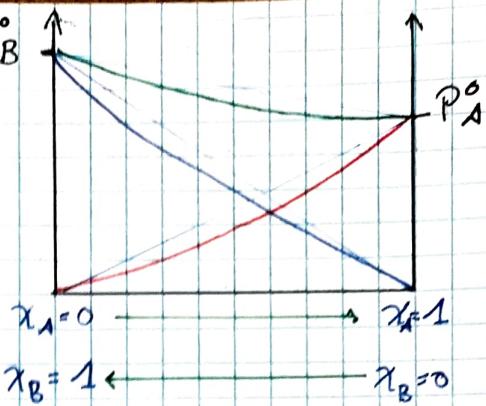
6. 3. 1 ABAISSEMENT DE LA TENSION DE VAPEUR

→ L'introduction d'un soluté non-volatile dans un solvant volatile induit une élévation de $T^\circ_{\text{ébullition}}$

La élévation ébulloscopique (ex: sel dissout dans l'eau)

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

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



7.3.2

ÉLEVATION ÉBULLIOSCOPIQUE ET ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE

Relation entre l'abaissement de la pression de vapeur et $\Delta T_{\text{ébullition}}$

$$\text{Rappel: } P^o = \text{cst.} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta N^o_{\text{vap}}}{RT}\right)$$

Après calcul, on trouve

$$\Delta T_{\text{ébullition}} = b_{\text{soluté}} \left[\frac{RT^2 M_{\text{solvant}}}{\Delta N^o_{\text{vap}} \cdot 1000} \right] \rightarrow K_{\text{eb}} \text{ (ne dépend que du solvant)}$$

$\Delta T_{\text{ébullition}}$

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

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

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

$$\text{via } \Delta T_{\text{eb}} = i K_{\text{eb}} b_{\text{soluté}} \text{ (on a une grande précision pour } T$$

② Aboissemement cryoscopique

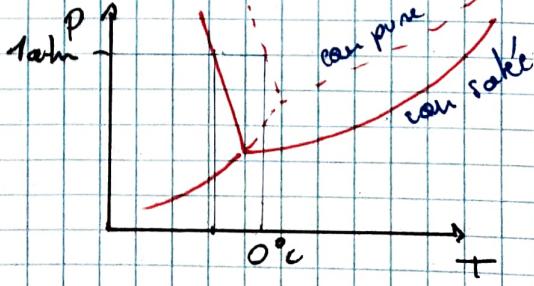
L'introduction d'un soluté non-volatil dans un solvant volatil \Rightarrow Tsolidification

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

où K_{ago} 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

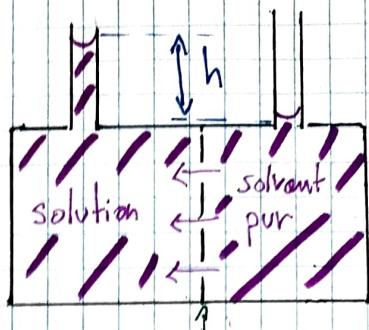
③ Pression osmotique

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

→ Équation de van't Hoff:

$$\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

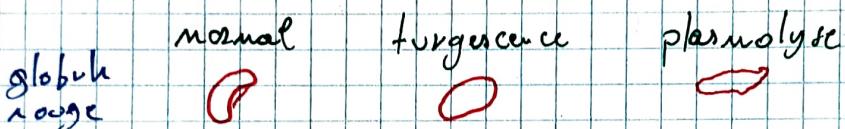
[atm] [mol/L] / [K] où Π est la pression osmotique
 $i = 0,082$



membrane semi-permeable

- 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 isotoniques
- Sang



- Mesure de la masse molaire de macromolécules
- En biologie, l'osmolalité : concentration totale en particules dissoutes dans une solution.

6.4 MÉLANGES BINAIRES

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

Ici: B est plus volatil que A

~~(*)~~ décrit par $P^0 = k_B \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{vap}}}{RT}\right) P_A^0$

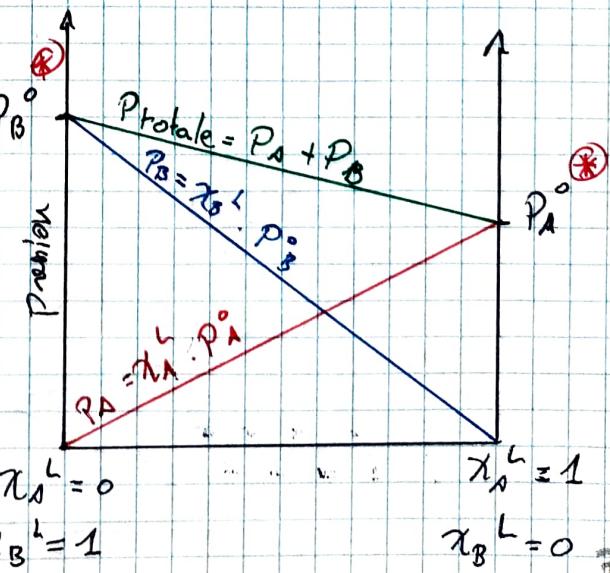
→ Pression totale: P_{tot}

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = \chi_A^L P_A^0 + \chi_B^L P_B^0$$

→ La composition gazeuse peut être déduite:

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

Diagramme isotherme



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

avogadro

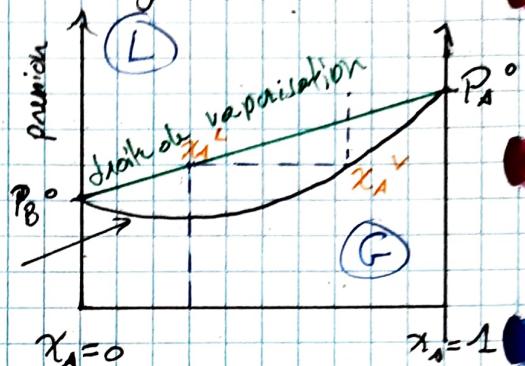
→ La phase gazeuse s'enrichira en le constituant le plus volatile

Ici, A est plus volatile que B

donc $x_A^V > x_A^L$ (à P, à T°)

courbe de rosée

Diagramme isotherme



6.4.2 DISTILLATION

On va utiliser les f de volatilité, avec la distillation fractionnée

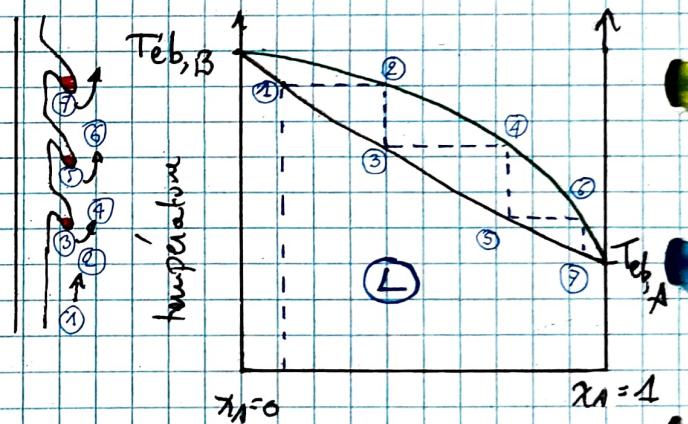
Ici: A est plus volatile que B

②: Deb, A+B

Fraction de tête: + volatil (A)

Fraction de queue: - volatil (B)

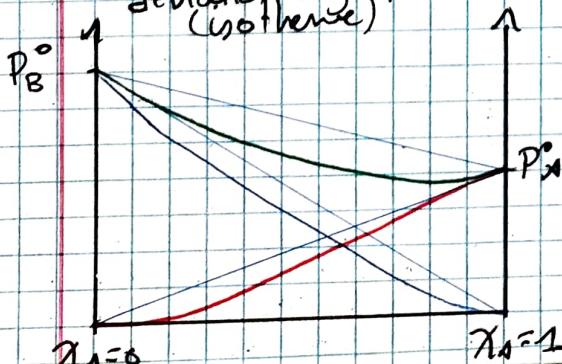
Diagramme isobare



6.4.3 AZÉOTROPE

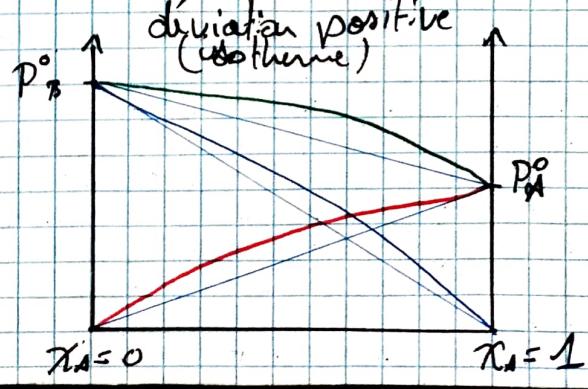
③ Interaction solvant-solvant, soluté-soluté et solvant-soluté différents: $|E_{AA}| \neq |E_{AB}| \neq |E_{BB}|$

○ taille différente
déviation négative (isotherme)



○ problème de solubilité

déviation positive (isotherme)



$$\textcircled{1} |E_{AB}| > |E_{BB}|, |E_{AA}|$$

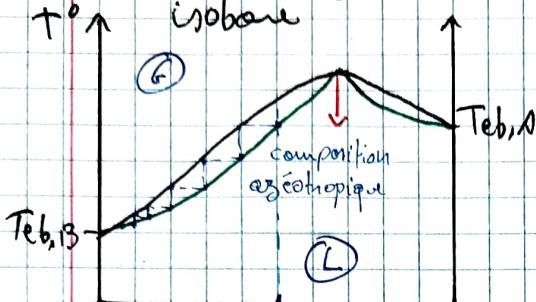
$\rightarrow \Delta H_{\text{mélange}} < 0$

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

ex: $\text{H}_2\text{O} / \text{KNO}_3$

\rightarrow azeotrope négatif

isobare



fraction de tête: B pur

fraction de queue: l'azeotrope

\rightarrow lorsque on distille des mélanges nels, on ne peut obtenir qu'un seul du corps pur

6.4.4 LIQUIDE PARTIELLEMENT MISCELLABLES

① B pur : un phare

② A dissous dans B jusqu'à l'homogénéisation : 2 phases

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

④ A suffisamment abondant pour dissoudre B

⑤ A pur.

$$\textcircled{2} |E_{AB}| < |E_{AA}|, |E_{BB}|$$

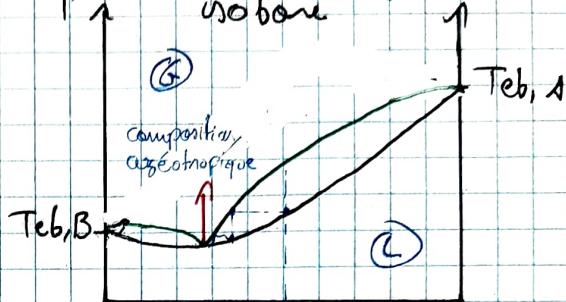
$\rightarrow \Delta H_{\text{mélange}} > 0$

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

ex: $\text{H}_2\text{O} / (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$

\rightarrow azeotrope positif

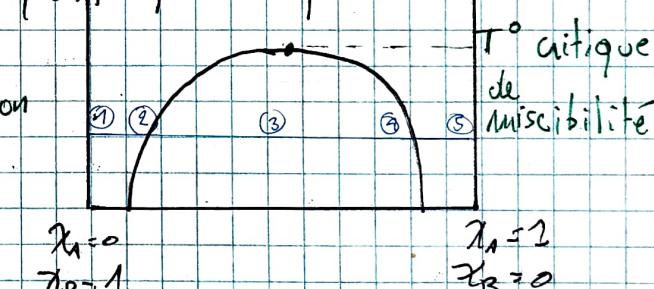
isobare



fraction de tête : l'azeotrope

fraction de queue : A pur.

Liquid - Liquid



$x_A = 1$
 $x_B = 0$

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

