



جامعة غليزان  
RELIZANE UNIVERSITY



جامعة غليزان  
RELIZANE UNIVERSITY

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ahmed Zabana de Relizane

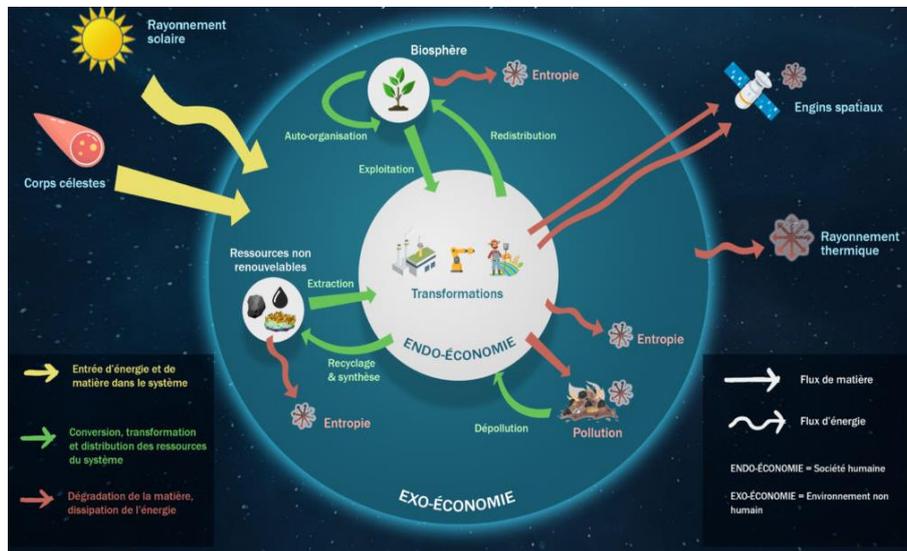
Faculté des Sciences et Technologie

Département : Génie des procédés

## Polycopier de cours

### Module : Thermodynamique des équilibres

#### Niveau : 3ème Année Licence Génie des Procédés



Présentée par :

Docteur TABTI Affaf

Année Universitaire 2022/2023

## **Introduction**

---

### **Introduction**

La thermodynamique est la science qui permet de décrire, d'étudier, de quantifier les transformations (les évolutions, les échanges) entre un système donné et l'extérieur. On l'utilise autant en physique qu'en chimie ou en biologie, en s'appuyant notamment sur des outils mathématiques. Elle nous permet de comprendre et de prévoir les variations d'énergie entre différents systèmes en interaction grâce à des principes fondamentaux.

La notion d'équilibre en thermodynamique est plus vaste et n'intègre pas seulement l'équilibre des forces mais aussi l'équilibre d'autres grandeurs physiques. Ainsi en parlant **d'équilibre thermique** (lié à la température), **d'équilibre de phase** et enfin **d'équilibre chimique**

Le présent polycopié est traité de la thermodynamique des équilibres, dont il est conforme aux canevas LMD (Licence-Master-Doctorat) défini par arrêté ministériel du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, ces cours s'adressent aux étudiants de la troisième année licence génie des procédés.

Le programme proposé est présenté comme suit :

**Chapitre I** : Thermodynamiques des solutions ;

**Chapitre 2** : Equilibre liquide-vapeur ;

**Chapitre 3** : Thermodynamique des Equilibres liquide-liquide et liquide-solide ;

**Chapitre 4** : Thermodynamique des équilibres chimiques.

## **Sommaire**

---

<b>Introduction</b>	01
<b>Chapitre I : Thermodynamiques des solutions</b>	
I.1 Comportement d'un constituant dans un mélange	02
I.1.1 Définitions	02
I.1.2 Les mélanges homogènes et hétérogènes	02
I.2 Grandeurs molaires partielles	02
I.3 Grandeurs d'excès et activité	07
I.3.1 Grandeurs d'excès	07
I.3.2 Calcul des grandeurs d'excès	07
I.3.3 Modèles des solutions idéales	09
I.3.4. Modèles des solutions diluées	09
I.3.5 Solutions régulières	10
I.4 Activité	11
I.5 Modèles des solutions liquides non électrolytiques	11
I.5.1. Modèles de Van Laar et de Margules	12
I.5.2. Modèle de Wilson	13
I.5.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	13
I.5.4. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)	13
I.5.6. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)	14
I.5 Mélanges gazeux réels et propriétés pseudo-critiques	15
I.5.1Facteur de compressibilité	15
I.5.2Facteur de compressibilité critique $Z_c$	16
I.5.3Calculs des propriétés critiques des mélanges des corps purs	17
I.5.4Calcul des propriétés pseudo - critiques des mélanges	18
Exercices	19
Solutions	21
<b>Chapitre II</b>	
II.1 Equilibre d'un mélange binaire idéale	25
II.1.1 Définitions	25
II.1.2 Cas d'un mélange liquide idéal	25
II.1.2.1. Tracé des isothermes pour un mélange binaire à phase liquide idéale	25

## Sommaire

---

II.1.2.2 Lecture du diagramme isotherme	26
II.1.2.3 Tracé des isobares pour un mélange liquide idéal	27
II.1.2.4 Lecture du diagramme isobare	28
II.1.2.5 Courbes de refroidissement	29
II.2 Equilibre de solutions quelconques à constituant miscible et non miscible	30
II.2.1 Miscibilité totale à l'état liquide -Azéotropie	30
II.2.1.1 Diagrammes isothermes	31
II.2.1.2 Diagrammes isobares	32
II.2.1.3 Courbes d'analyses thermiques	32
II.2.2 Miscibilité nulle à l'état liquide -Hétéroazéotropie	33
II.2.2.1 Diagramme isobare	33
II.2.3.2 Courbes d'analyses thermiques	34
II.3 Diagramme liquide-vapeur à pression et température constante	34
II.3.1 Diagramme binaire à Température constante	34
II.3.2 Diagramme binaire à pression constante	35
II.4 Application à la distillation fractionnée et à entrainement de vapeur	36
II.4.1 Distillation fractionnée	36
II.4.2 Entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation	38
II.5 Extension au système ternaire	39
II.5.1. Exemple d'un mélange ternaire	39
Exercices	42
Solutions	43
<b>Chapitre III : thermodynamique des équilibres liquide-liquide et liquide-solide</b>	
III.1 Mélange binaire liquide-liquide	45
III.1.1 Diagramme isothermes de liquides non miscibles	45
III.1.2 Diagramme isobare de liquides non miscibles	47
III.1.3 Diagramme liquide -liquide (les liquides ne sont pas tous miscibles)	48
III.2 Application à l'extraction liquide-liquide	48
III.2.1 Extraction à un seul étage	48
III.2.2 Étage d'extraction	49

## Sommaire

---

III.3 Mélange liquide-solide	53
III.3.1 Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide	53
III.4 Diagramme des activités et solubilités	54
III.4.1 Diagramme des activités	54
III.4.1.1 L'activité des éléments en solution	54
III.4.1.2 L'activité d'une solution régulière " loi de Raoult"	55
III.4.1.3 L'activité d'une solution diluée " loi Henry"	55
III.4.2 Diagramme des solubilités	56
III.5 Application aux mélanges ternaires	59
III.6 Surfaces et Interfaces	64
Exercices	66
Solutions	67
<b>Chapitre IV : Thermodynamique des équilibres chimiques</b>	
IV.1 Affinité chimique et équilibres chimiques	69
IV.1.1. Affinité chimique	69
IV.1.2 Equilibre d'un système en réaction chimique	74
IV.1.1 Notion de phase, équilibre homogène et hétérogène	75
IV.1.2 Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage	76
IV.1.3 Relation entre les trois constantes $K_p$ , $K_c$ et $K_x$	76
IV.1.4 Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre)	77
IV.1.5 Loi de modération de LE CHÂTELIER	78
IV.2 Réactions chimiques homogènes et hétérogènes	80
IV.3 Equilibres de phase associé à une réaction chimique	83
IV.3.1 Grandeurs molaires standards de réaction	83
IV.3.2 Bilan associé à une réaction chimique	83
Exercices	87
Solutions	89
Exercices supplémentaires	92
<b>Références bibliographiques</b>	101

# **Chapitre I : Thermodynamiques des solutions**

---

## I.1 Comportement d'un constituant dans un mélange

La matière, présente sous différentes formes à l'échelle macroscopique, est constituée d'espèces chimiques. Cette matière peut former des corps purs ou des mélanges. Les mélanges peuvent être homogènes ou hétérogènes.

### I.1.1 Définitions

#### a) un constituant

Un constituant est une espèce chimique dans une phase déterminée (et sur un site cristallographique déterminé dans le cas d'un solide).

**Exemples** de paires de constituants différents : zinc liquide et zinc gaz, ion  $Zn^{2+}$  en position normale ou interstitielle dans l'oxyde de Zinc, brome liquide et brome en solution aqueuse, . . .

#### b) Un corps pur

Un corps pur est un système à un seul constituant.

#### c) Un mélange

Un mélange est un ensemble constitué de plusieurs substances. Chaque partie du mélange est appelé constituant.

**Exemple** dans le mélange « eau + huile » les constituants sont l'eau et l'huile.

### I.1.2 Les mélanges homogènes et hétérogènes

Un mélange est hétérogène s'il est possible de distinguer à l'œil nu ses constituants. Un mélange est homogène s'il n'est pas possible de distinguer à l'œil nu ses constituants.

#### a) Mélange homogène

Un mélange est homogène s'il est impossible de distinguer ses différents constituants à l'œil nu.

**Exemples** : Eau + sel ; Eau + lait.

#### b) Mélange hétérogène

Un mélange hétérogène est un mélange dans lequel on peut distinguer au moins deux de ses constituants à l'œil nu.

**Exemples** : Eau boueuse ; Eau + huile.

## I.2 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 température, pression et composition constantes :

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

$Z_j$ , correspondant à une mole de  $j$  dans le mélange. L'équation (1) devient alors :

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n_1,\dots,n_j} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P,n_1,\dots,n_j} dP + \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (2)$$

**A température et pression constantes**, une grandeur d'état extensive  $Z$  est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière. La relation précédente donne:

$$dZ = \sum_j \left( \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} dn_j = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (3)$$

Or, à température et pression constantes, les grandeurs extensives  $Z$  (fonctions d'état, volume,...) obéissent à la relation d'Euler suivante :

$$Z(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_j) = \lambda Z(n_1, n_2, \dots, n_j)$$

- **Théorème d'Euler** : En dérivant les deux membres l'équation (4) par rapport à  $\lambda$ , on obtient, d'après le théorème d'Euler, l'expression de la grandeur d'état extensive totale  $Z$  en fonction des grandeurs molaires partielles.

$$\frac{dZ}{d\lambda} = \frac{\partial(\lambda Z)}{\partial \lambda} = Z = \sum_j \left( \frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_j)} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \frac{\partial(\lambda n_j)}{\partial \lambda} = \sum_j \left( \frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_j)} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} n_j \quad (4)$$

Cette propriété d'Euler est valable quelle que soit la valeur de  $\lambda > 0$ .

Ainsi, pour  $\lambda = 1$ , on obtient :

$$Z = \sum_j n_j \left( \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = n_1 \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{i \neq 1}} + \dots + n_j \left( \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (5)$$

Soit encore

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j = n_1 \bar{Z}_1 + \dots + n_j \bar{Z}_j \quad (6)$$

Donc, à température et pression constantes, une grandeur d'état extensive est la somme des grandeurs molaires partielles pondérées par la quantité de matière.

Les relations (5) ou (6) appellent deux remarques :

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

$$\bar{Z}_j \neq Z_j^* \Rightarrow Z_{T,P} \neq \sum_j n_j Z_j^*$$

Il est important de faire la différence entre la grandeur molaire  $Z^*$  du corps  $j$  pur et la grandeur molaire partielle  $\bar{Z}_j$  du corps  $j$  dans le mélange.

$Z_j^*$  est la grandeur molaire du constituant  $j$  pur ( $j$  seul).  $\bar{Z}_j$  est la grandeur molaire partielle du constituant  $j$  dans le mélange.

b) Les grandeurs molaires des corps purs  $Z^*$  ne dépendent que de la température et de la pression, mais les grandeurs molaires partielles  $\bar{Z}_j$  dépendent aussi de la composition :

$$Z_j^* = Z_j^*(T, P) \text{ et } \bar{Z}_j = \bar{Z}_j(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots)$$

c) La grandeur extensive  $Z$  peut-être le volume  $V$ , l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$ , l'entropie  $S$ , l'enthalpie de Gibbs  $G$ .

Il est par ailleurs commode de définir des quantités molaires partielles pour les grandeurs de mélange. En tant que grandeurs molaires partielles, les potentiels chimiques peuvent en particulier être exprimés en fonction d'enthalpies et d'entropies molaires partielles:

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

En notant  $H_i^\circ$  et  $S_i^\circ$  les enthalpies et les entropies du corps  $i$  de la solution, et  $\Delta\bar{H}_{mi}$  et  $\Delta\bar{S}_{mi}$  les grandeurs molaires partielles de mélange de composant  $i$  dans la solution, on écrit:

$$\bar{H}_i = H_i^\circ + \Delta\bar{H}_{mi} ; \bar{S}_i = S_i^\circ + \Delta\bar{S}_{mi} .$$

Comme

$$\mu_i^0 = H_i^0 - T S_i^0 \text{ le potentiel chimique à la forme}$$

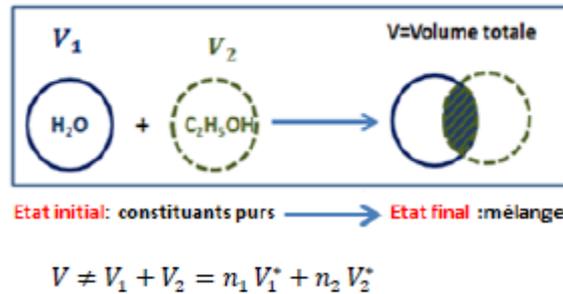
$$\mu_i = \mu_i^0 + \Delta\bar{H}_{mi} - T \Delta\bar{S}_{mi} = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Cette expression est particulièrement importante en modélisation des solutions puisqu'elle relie l'activité d'un composant à ses enthalpie et entropies molaires partielles.

**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 (voir modèle ci-dessous):



**Figure I.1 :** Les interactions entre les molécules

Avec  $v_1=n_1 \bar{v}_1^*$  volume molaire de l'eau pure et  $v_2=n_2 \bar{v}_2^*$  volume molaire de l'éthanol pur.

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée.

La loi d'additivité n'est possible que si l'on affecte à chaque constituant  $j$  le volume molaire partiel  $\bar{V}_j$  (de  $j$  dans le mélange) par définition par :

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

Alors

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

• **Relation de Gibbs-Duhem**

Revenons à l'expression d'une grandeur extensive quelconque  $Z$  dans un système fermé évoluant à température et pression constantes :

$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j \quad (7)$$

D'où

$$dZ = \sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (8)$$

Cette différentielle est aussi par définition

$$dZ = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (9)$$

En comparant avec les deux expressions précédentes:

$$\sum_j n_j d\bar{Z}_j + \sum_j \bar{Z}_j dn_j = \sum_j \bar{Z}_j dn_j \quad (10)$$

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

$$\sum_j n_j d\bar{Z}_j = 0 \quad (11)$$

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

$$\sum_j x_j d\bar{Z}_j = 0 \quad (12)$$

La relation de Gibbs-Duhem est particulièrement utile dans le cas du mélange binaire de deux composés 1 et 2. La variation de l'une des grandeurs molaires partielles est alors directement liée à l'évolution de la seconde. Soit par exemple une augmentation du volume molaire partiel  $\bar{V}_1$ . Elle s'accompagne d'une diminution du volume molaire partiel  $\bar{V}_2$  de la quantité :

$$d\bar{V}_2 = -\frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1$$

$$\int_{\bar{V}_2^*}^{\bar{V}_2} d\bar{V}_2 = -\int \frac{n_1}{n_2} d\bar{V}_1 = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\bar{V}_1$$

### I.3 Grandeurs d'excès et activité

#### I.3.1 Grandeurs d'excès

Une grandeur d'excès  $X^E$  exprime l'écart entre une grandeur thermodynamique extensive  $X^L$  d'un mélange liquide réel et la même grandeur thermodynamique extensive  $X^{L,id}$  d'un mélange liquide idéal aux mêmes pression, température et composition : Grandeurs d'excès:  $X^E = X^L - X^{L,id}$

Une grandeur d'excès est par construction également une grandeur extensive, il est donc possible de définir une grandeur molaire d'excès  $\bar{X}^E$  pour le mélange et une grandeur molaire partielle d'excès  $\bar{X}_i^E$  pour chacun des corps présents dans le mélange.

Les relations suivantes sont également vraies entre grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles, respectivement réelles, de la solution idéale et d'excès :

$$\bar{X}^L = \bar{X}^{L,id} + \bar{X}^E$$

$$\bar{X}_i^L = \bar{X}_i^{L,id} + \bar{X}_i^E$$

**Note :** la même démarche est en théorie applicable à toutes les phases, gaz, liquide ou solide. Néanmoins, elle est surtout employée pour les phases condensées liquide et solide. Dans ce dernier cas il faut bien entendu considérer dans ce qui suit une solution idéale solide, constituée à partir des solides purs, et un modèle de coefficient d'activité spécifique aux solides.

#### I.3.2 Calcul des grandeurs d'excès

Pour l'enthalpie libre  $G$ , l'identité des potentiels chimiques et des enthalpies libres molaires partielles permet d'écrire :

$$\bar{G}_i^L = \mu_i^L = \mu_i^{L,id} + RT \ln \gamma_i^L = \bar{G}_i^{L,id} + RT \ln \gamma_i^L$$

Le deuxième terme est donc l'enthalpie libre molaire partielle d'excès : Enthalpie libre molaire partielle d'excès :  $\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L \bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i^L$

À partir de l'enthalpie libre d'excès, toutes les autres grandeurs d'excès peuvent être calculées :

- ❖  $\bar{S}_i^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial T} \right)_{p,z}$ , entropie molaire partielle d'excès, calculée par l'une des équations d'état ;
- ❖  $\bar{H}_i^E = \bar{G}_i^E + T\bar{S}_i^E$ , enthalpie molaire partielle d'excès ;

❖  $\bar{V}_i^E = - \left( \frac{\partial \bar{G}_i^E}{\partial P} \right)_{T,z}$ , volume molaire partiel d'excès, calculé par l'une des équations d'état ;

- $\bar{U}_i^E = \bar{H}_i^E - P\bar{V}_i^E$  énergie interne molaire partielle d'excès ;
- énergie libre molaire partielle d'excès.

Le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes du premier ordre s'applique aux grandeurs d'excès puisque ce sont des grandeurs extensives, avec  $n_i^L$  nombre de moles et  $z_i^L$  fraction molaire de chacun des N corps i présents dans le mélange liquide :

Grandeur d'excès :  $X^E = \sum_{i=1}^N n_i^L \bar{X}_i^E$

Grandeur molaire d'excès :

$$\bar{X}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{X}_i^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{X}_i^E$$

L'enthalpie libre d'excès a donc une importance particulière dans le calcul des propriétés des phases condensées :

Enthalpie libre d'excès :

$$\bar{F}_i^E = \bar{G}_i^E - P\bar{V}_i^E$$

$$G^E = \sum_{i=1}^N n_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N n_i^L \ln \gamma_i^L$$

Enthalpie libre molaire d'excès :

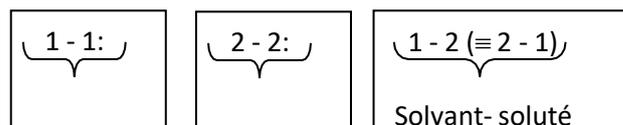
$$\bar{G}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N z_i^L \ln \gamma_i^L \bar{G}^E = \sum_{i=1}^N z_i^L \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^N z_i^L \ln \gamma_i^L$$

**Exemple**

Si on mélange 1 litre d'eau avec 1 litre d'éthanol, on obtient un volume total V d'environ 1,92 litre. Le volume idéal est de 2 litres et le volume d'excès  $V^E$  est de  $-0,08$  litre, il y a contraction du volume. Le mélange eau-éthanol n'est donc pas une solution idéale, il présente d'ailleurs un azéotrope que la loi de Raoult ne peut pas représenter.

**I.3.3 Modèles des solutions idéales**

Système binaire de 2 constituants: 1 + 2 = solution quelconque et il existe trois modes d'interactions entre des molécules:



**Figure I.2 :** Système binaire

- Si :  $1 - 1 \equiv 2 - 2 \Rightarrow 1 - 2$  : sera équivalente à ces deux modes d'interactions. ( $1 - 1 \equiv (2 - 2) \equiv (1 - 2)$ ): dans ce cas la solution est appelée **solution idéale**: cette solution existera lorsque les deux constituants 1 et 2 du mélange sont de structure chimique voisine. (**Exemple**: solution binaire Benzène + Toluène).

### I.3.4. Modèles des solutions diluées

Pour ces solutions à forte dilution du soluté 2 dans le solvant 1, les interactions 2-2 sont supprimées du fait de l'éloignement entre ces molécules 2.



Ce comportement obéit à des lois simples dites lois des solutions diluées: lorsque  $x_2 \ll 0$  et  $x_1 \gg 0$ : les interactions moléculaires sont dues seulement aux molécules du solvant  $\Rightarrow$  la solution se comporte une solution idéale.

**NB:** Si les interactions  $1 - 1 \neq 2 - 2$  (cas général), le comportement de la solution sera plus compliqué: cas des **solutions réelles**.

$\Rightarrow$  Donc la **solution idéale**, toute solution dont le potentiel chimique des constituants obéit à une loi analogue à celle du potentiel chimique des gaz parfaits en remplaçant  $P_i$  par  $x_i$  liq (ou sol) qui sera notée par  $x_i$  donc:  $d\mu_i = RT d \ln x_i$  ou bien  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$

Avec:  $x_i$ : fraction molaire de  $i$  dans la solution idéale, liquide ou solide.  $\mu_i^\circ$ : peut dépendre de  $T$  et de  $P$ , mais, indépendant de  $x_i$ . Parmi les solutions idéales, on distingue:

- **Solutions parfaites**: Elles se comportent de façon idéale dans tout le domaine de concentration: les lois des solutions idéales étant vérifiée pour toutes les valeurs de  $x_i$ .
- **Solutions diluées ou très diluées**: Toutes les solutions tendent à devenir idéales à hautes dilutions, mais la loi des solutions idéale cesse d'être vérifiée si la concentration des solutés n'est plus assez petite.

Une solution idéale est un mélange dont la variation de l'énergie libre de mélange ( $\Delta G_m$ ) est uniquement induite par l'entropie de système ( $\Delta S_m$ ). Les variations d'interactions entre les composants sont inexistantes entre les composants purs et mélangés (la contribution enthalpique est nulle,  $\Delta H_m = 0$ ).

Dans le cas de système avec de composants de faible masse molaire et de volumes molaires égaux, ( $\Delta S_m$ ) peut s'exprimer par:  $\Delta S_m = -k (n_1 + n_2) (x_1 \ln (x_1) + x_2 \ln (x_2))$  ou  $n_i$  et  $x_i$  sont respectivement le nombre de molécules et la fraction molaire du composant  $i$ .

Les grandeurs de mélange prennent une forme particulièrement simple dans le cas des solutions idéales. En particulier, il n'y a ni variation de volume, ni échange de chaleur avec l'extérieur lors de la formation d'une solution idéale.

$$\begin{array}{llll} \Delta v_i = 0 & \Delta_{\text{mix}} V = 0 & \Delta \mu_i = R T \ln x_i & \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} G = R T \sum n_i \ln x_i \\ \Delta h_i = 0 & \Delta_{\text{mix}} H = 0 & \Delta s_i = - R \ln x_i & \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = - R \sum n_i \ln x_i \end{array}$$

Gaz	Solution
<u>Mélange de G.P (<math>P_i</math>)</u> $d\mu_i = RT d \ln P_i$ (ou $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i / P_i^\circ$ )	$\equiv$ <b>Solution idéales (<math>x_i</math>)</b> ( $x_i^{\text{liq(ou sol)}}$ ) $d\mu_i = RT d \ln x_i$
<u>Mélange de G.R (<math>f_i</math>)</u> $d\mu_i = RT d \ln f_i$ avec $f_i = \gamma_i P_i$	$\equiv$ <b>Solutions réelles (<math>a_i</math>)</b> $d\mu_i = RT d \ln a_i^*$ avec $a_i = \gamma_i x_i$

### I.3.5 Solutions régulières

Le modèle de solution régulière est peut être le modèle de solution réelle le plus souvent employé pour les non-électrolytes.

Supposons que les enthalpies de mélange soit symétriques par rapport à la composition et qu'on puisse les représenter par l'équation:  $\Delta H_m = x (1-x) W$

Où  $W$  est un paramètre d'interaction qu'on ajustera de manière à reproduire les données expérimentales. Comme cas le plus favorable à la miscibilité, supposons enfin que l'entropie de mélange et celle de la solution parfaite. L'enthalpie libre de mélange a alors la forme:

$$\Delta G_m = x (1-x)W + RT \sum x_i \ln x_i. \text{ C'est celle d'une solution régulière.}$$

La notion de solution régulière a été premièrement introduite par Hildebrand et Scott. Ces auteurs ont établi que le  $\Delta G_m$  d'une solution régulière est égale au  $\Delta G_m$  d'une solution idéale ( $T \Delta S_m$ ) plus un terme enthalpique ( $\Delta H_m$ ). Ce dernier peut être exprimé en termes d'un échange d'énergie:

$$w = \frac{1}{2} \epsilon_{11} + \frac{1}{2} \epsilon_{22} - \epsilon_{12}$$

Où  $\epsilon_{ij}$  est l'énergie élémentaire d'interaction entre le composant  $i$  et  $j$ . A partir de cette équation, le  $\Delta H_m$  peu alors être calculé par :  $\Delta H_m = (n_1 + n_2) z_w (x_1 x_2)$ .

Où  $z$  est un paramètre de coordination. Dans le cas de liquide de faible masse molaire, la valeur de  $z_w$  est une fonction de la composition et de la température.

Les forces moléculaires qui contrôlent l'énergie d'interaction ( $w$ ) sont les interactions de type: dipôle - dipôle induit, dipôle - dipôle, Ion - dipôle, Acide - base et liaison hydrogène. A partir de là, nous pouvons définir le  $\Delta G_m$  d'une solution régulière comme:

$$\Delta G_m = (n_1 + n_2) z_w x_1 x_2 - kT(n_1 + n_2) (x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)).$$

#### I.4 Activité

L'activité est définie comme étant le rapport de la fugacité d'un constituant dans un état donné à la fugacité de ce constituant, à la même température et dans un état de référence quelconque.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

$a_i$  est l'activité du constituant  $i$  et  $f_i^0$ , la fugacité de ce constituant  $i$  pris dans le même état de référence à la même température. En considérant les équations, on aura :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln a_i$$

Ainsi, l'activité est une mesure de la différence des potentiels chimiques dans les états de référence donnés. Sa valeur numérique dépend entre autres, du choix de l'état de référence, car si  $f_i^0$  varie, alors  $a_i$  l'activité varie également. Il est donc nécessaire de bien choisir l'état de référence qui serait convenable à la solution d'un problème donné.

#### I.5 Modèles des solutions liquides non électrolytiques

Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité  $\gamma_i$ . L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$g(T, P, x) = g^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

Ou la quantité

$$g^{ex}(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

Correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux. Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

### I.5.1. Modèles de Van Laar et de Margules

Les modèles de *Van Laar* et de *Margules* permettent de décrire les systèmes binaires; une équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs est proposée à l'aide de deux paramètres  $A_{12}$  et  $A_{21}$  fonctions de la température et obtenus à partir de données expérimentales.

#### ➤ Modèle de Van Laar

$$g^{\text{ex}} = RT \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$$

$$\ln \gamma_i = A_{ij} \left( \frac{A_{ji}x_j}{A_{ij}x_i + A_{ji}x_j} \right)$$

#### ➤ Modèle de Margules

$$g^{\text{ex}} = RTx_1x_2(A_{12}x_1 + A_{21}x_2)$$

$$\ln \gamma_i = (2A_{ij} - A_{ji})x_j^2 + (2A_{ji} - A_{ij})x_j^3$$

Dans ces expressions, les coefficients  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont ajustables. Ils peuvent dépendre de la température, exceptionnellement de la pression (s'il faut représenter des données dans un très large domaine de pression), mais ils sont indépendants de la composition.

Ce type d'expression fonctionne en général assez bien pour représenter le comportement de systèmes binaires, mais leur généralisation aux systèmes multi. Des modèles thermodynamiques prédictives et semi décrits ci-après (Wilson, NRTL, UNIQUAC et surtout s'adaptent aux mélanges

### I.5.2. Modèle de Wilson

Le modèle semi-prédictive de Wilson est proposé par GM. Wilson, il fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory. Il tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Elles sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables par système binaire a été appliquée par Orye pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges des liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par Scatchard.

### I.5.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle fut proposé par Renon et Prausnitz. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales. L'expression de l'enthalpie libre d'excès repose donc sur le concept de composition locale. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule  $i$  sont réparties des molécules de même nature  $i$  mais également de nature différente  $j$ . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique. Le modèle thermodynamique NRTL présent l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

### I.5.4. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)

Le modèle UNIQUAC, développé par Abrams et Prausnitz, est comme le précédent (NRTL) fondé sur le concept de compositions locales. Les auteurs ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre  $ri$ ) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface  $qi$ ). Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux enthalpies libres d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (enthalpie libre d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (volume :  $ri$  et surface :  $qi$ ) de chaque constituant (enthalpie libre d'excès combinatoire).

Abrams et Prausnitz, ont constaté que pour les systèmes liquide- vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide- liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et à plusieurs constituants, de non électrolytes tel que les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, etc.

### **I.5.6. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)**

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund. L'idée fondamentale de son développement repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpies libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multi composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau. Les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275 à 400°K.

Les solutions d'électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts de l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ceci explique le grand nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dix dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non électrolytes (équations d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions. Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires, parmi lesquelles les phénomènes de solvation des ions par les molécules du solvant.

### **I.5 Mélanges gazeux réels et propriétés pseudo-critiques**

Le modèle du gaz parfait décrit les gaz réel lorsque leur pression est faible, c'est-à-dire lorsque leur densité est petite. Dans de telles conditions, les molécules constitutives du gaz interagissent peu entre elles. En fait, le modèle du gaz parfait suppose qu'il n'y a aucune interaction entre les molécules.

### I.5.1 Facteur de compressibilité

Le **facteur de compressibilité** est une quantité sans dimensions utilisée dans la description d'un **gaz réel** qui tient compte de la **dévi**ation de son comportement **par rapport** à celui d'un **gaz parfait**.

Le **facteur de compressibilité** est le rapport entre le volume molaire d'un gaz et le volume molaire d'un gaz parfait aux mêmes conditions de pression et de température.

Soit  $v_m$  le volume molaire d'un gaz réel et  $v_{m,GP}$  son volume molaire.

Le facteur de compression est donné par l'équation :

$$Z = \frac{v_m}{v_{m,GP}}$$

Puisque le volume molaire d'un gaz parfait étant :

$$v_{m,GP} = \frac{RT}{P}$$

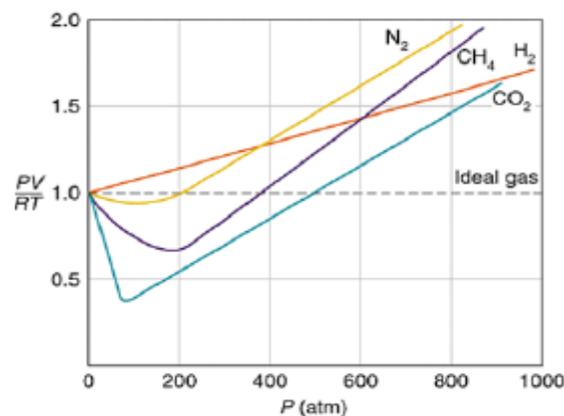
Alors le facteur de compressibilité peut être exprimé par :

$$Z = \frac{v_m P}{RT}$$

Pour un gaz parfait  $Z = 1$ . La différence  $(Z-1)$  représente la déviation du comportement du gaz en étude par rapport au comportement idéal.

La figure ci-contre montre la variation de  $Z$  avec la pression pour plusieurs gaz (couleurs).

À des basses pressions, quelques gaz comme le méthane ( $CH_4$ ) et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) ont des valeurs  $Z < 1$ . C'est-à-dire, leur volume molaire est inférieur à celui d'un gaz parfait ce qui suggère que leurs molécules (à la même pression et température) sont plus rapprochées que celles d'un gaz parfait. Alors pour ces gaz, les forces d'attractions sont dominantes.



**Figure I.3 :** Facteur de compressibilité  $Z$  en fonction de la pression pour plusieurs gaz à 273 K.

Les forces de répulsions sont dominantes pour tous les gaz à des pressions élevées :  $Z > 1$ . Cette valeur nous dit que le volume molaire est supérieur à celui attendu pour un gaz parfait à la même pression et température, c'est-à-dire, les molécules sont plus éloignées.

Dans le cas de l'hydrogène ( $H_2$ ), les forces d'attractions sont si faibles que les forces de répulsions sont dominantes à toutes pressions.

### I.5.2 Facteur de compressibilité critique $Z_c$ :

Le facteur de compressibilité critique est défini par :

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

Avec :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Les facteurs de compressibilité critiques de la grande majorité des substances sont compris entre 0,200 et 0,300.

Pour certains composés inorganiques, en particulier les métaux, ils sont souvent plus élevés et peuvent atteindre  $Z_c = 0,475$  pour le mercure.

$Z_c$  est relié à  $w$  par la relation :

$$Z_c = 0,291 - 0,080 w$$

Ou encore par :

$$Z_c = \frac{1}{1,28w + 3,41}$$

### I.5.3 Calculs des propriétés critiques des mélanges des corps purs

Par analogie avec les corps, le point critique vrai des mélanges est un point unique situé à la jonction de la courbe de bulle et de la courbe de rosée du mélange.

Ce point correspondant aussi à l'impossibilité d'un changement de phase, et en ce point particulier la phase vapeur et la phase liquide ont même densité et même composition, rendant la séparation du mélange impossible. Pour les corps purs, il a été montré que certaines propriétés pouvaient être corrélées à la pression et à la température réduites.

En utilisant le point critique vrai des mélanges, ces corrélations ne sont plus valables. Nous avons alors été amenés à établir une équivalence entre le mélange et un hydrocarbure fictif ayant une courbe de tension de vapeur comprise entre les courbes de bulle et de rosée du mélange. Cette courbe de tension de vapeur de l'hydrocarbure fictif est limitée en un point

critique' C' situé à l'intersection de la courbe de tension de vapeur et du lieu des points critiques des hydrocarbures paraffinés.

Ce nouveau point critique est appelé point pseudo-critique du mélange et à pour coordonnées  $T_{pc}$  et  $P_{pc}$  (figure I.4.) Ces deux paramètres sont utilisés pour calculer les coordonnées pseudo – réduites utilisées dans les corrélations des mélanges.

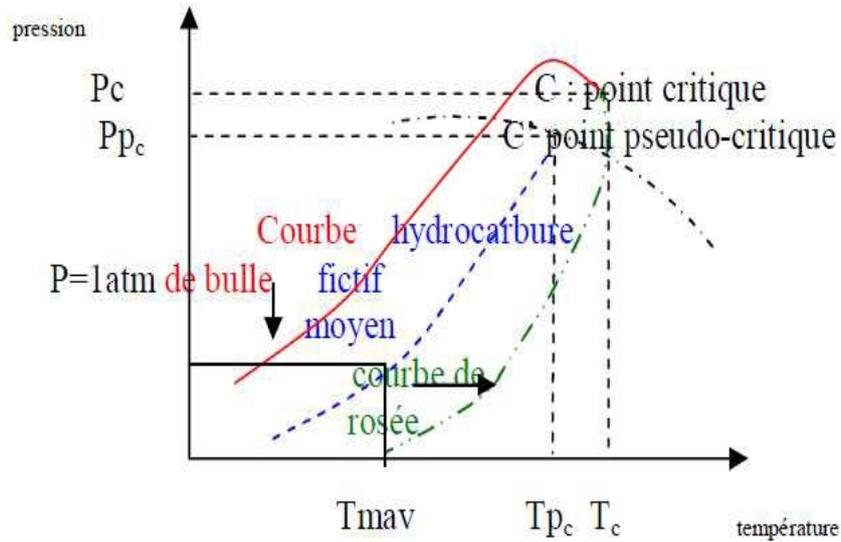


Figure (I.4) : Domaine d'équilibre liquide-vapeur des mélanges

**I.5.4 Calcul des propriétés pseudo - critiques des mélanges :**

➤ **règle de KAY**

Les propriétés pseudo critiques des mélanges sont obtenues généralement à partir de la règle de KAY.

$$T_{pc} = \sum Y_i * T_{ci}$$

$$P_{pc} = \sum Y_i * P_{ci}$$

$$Z_{cm} = \sum Y_i * Z_{ci}$$

$$w_m = \sum Y_i * w_i$$

Avec :

$T_{pc}$  et  $P_{pc}$  : température et pression pseudo-critiques du mélange,

$Z_{cm}$  et  $w_m$  : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique du mélange,

$T_{ci}$  et  $P_{ci}$  : température et pression critique de l'hydrocarbure  $i$ ,

$Z_{ci}$  et  $w_i$  : facteur de compressibilité critique et facteur acentrique de l'hydrocarbure  $i$

$Y_i$  : fraction molaire de l'hydrocarbure  $i$  dans le mélange.

**Exercices****Exercice 1**

- 1) On considère une solution idéale de deux liquides (1) et (2) en équilibre avec sa vapeur (assimilée à un gaz parfait) qui la surmonte. On désignera  $x_i$  la fraction molaire du constituant (i) dans le mélange liquide et  $\mu_i^\circ(T)$  et  $P_i^\circ$  respectivement le potentiel chimique de référence et la pression de vapeur saturante, à la température  $T$ , du constituant (i) à l'état pur.

Le potentiel chimique du constituant (i) dans la phase liquide (idéale) est :  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$

Montrer que la pression partielle du constituant (i) dans la phase vapeur est :  $P_i = x_i P_i^*$

- 2) On considère le mélange liquide de 900 g d'eau et 80 g de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) à la température uniforme de  $20^\circ\text{C}$ . Les pressions de vapeur saturantes de l'eau et du méthanol sont respectivement 18 et 94 mm de Hg à  $20^\circ\text{C}$ . Déterminer :
1. La pression totale du mélange gazeux qui surmonte la solution, supposée idéale.
  2. La fraction molaire des constituants dans la vapeur. Que peut-on conclure ?

On donne :  $M(\text{C}) = 12\text{g/mol}$  ;  $M(\text{H}) = 1\text{g/mol}$  ;  $M(\text{O}) = 16\text{g/mol}$

**Exercice 2**

Soit un mélange de très grand volume ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ ) de titre  $X_1=0.4$  en méthanol.

- Si on ajoute 1 mole de  $\text{H}_2\text{O}$  le volume s'accroît de 17.5 ml.
- Si on ajoute 1 mole de  $\text{CH}_3\text{OH}$  le volume s'accroît de 39 ml.

1/ Calculer le volume de la solution, renfermant 0.4 mole d'alcool et 0.6 mole d'eau.

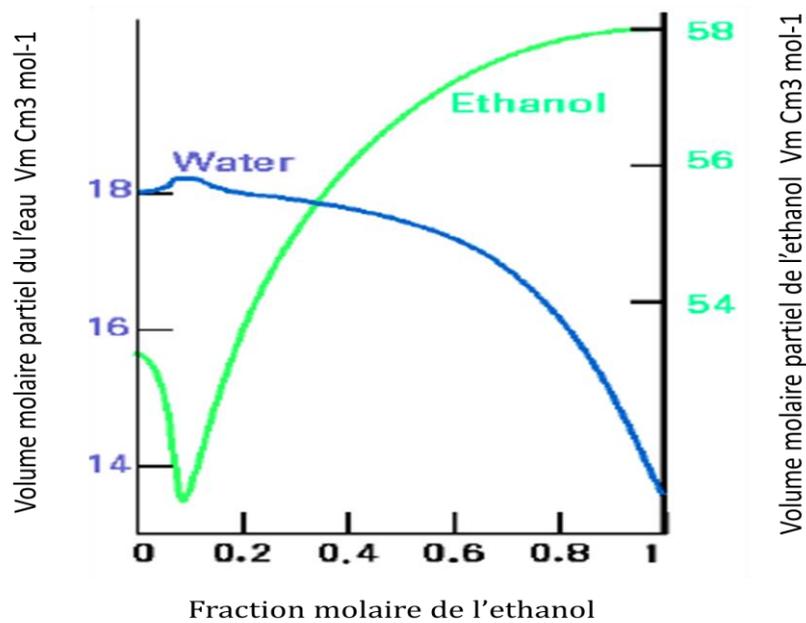
2/ Calculer le volume de mélange d'une telle solution. Que peut-on conclure ?

Données : -le volume molaire de méthanol pur :  $V_1^*=40.5 \text{ ml/mol}$

-le volume molaire de l'eau pur est  $V_2^*= 18 \text{ ml/mol}$

## Exercice 3

Calculer le volume total et la masse volumique d'un mélange de 20,0 g d'eau et de 100 g d'éthanol?



**Figure 1 :** La courbe de variation du volume de mélange eau-éthanol en fonction de fraction molaire de l'éthanol

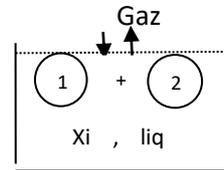
**Solutions**

**Exercice 1**

$\mu_i^\circ$  = potentiel chimique de référence.

$P_i^*$  = pression de vapeur saturante de (i) pur.

1/ pour montrer :  $P_i = x_i \times P_i^*$



à l'équilibre on a :  $\mu_i(T,P)_{liq} = \mu_i(T,P)_{gaz}$

$$\mu_i^\circ(T)_{gaz} + RT \ln P_i$$

Pour  $x_i=1$

On a :  $P_i = P_i^*$  = pression de vapeur saturante de (i) pur

$$\mu_i^\circ(T)_{liq} = \mu_i^\circ(T)_{gaz} + RT \ln P_i^*$$

Pour une solution idéale on a :

$$\begin{aligned} \mu_i(T,P)_{liq} &= \mu_i^\circ(T)_{liq} + RT \ln x_i(liq) \\ &= \mu_i^\circ(T)_{gaz} + RT \ln P_i^* + RT \ln x_i(liq) \end{aligned}$$

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T)_{gaz} + RT \ln x_i(liq) P_i^*$$

L'eq on a :

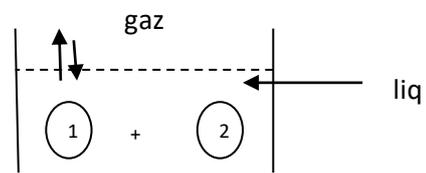
$$\mu_i(T,P)_{liq} = \mu_i(T,P)_{gaz}$$

$$\mu_i^\circ(T)_{gaz} + RT \ln x_i \times P_i^* = \mu_i^\circ(T)_{gaz} + RT \ln P_i$$

$$\ln x_i \times P_i^* = \ln P_i$$

$$P_i = x_i \times P_i^* \quad \text{la loi de Raoult}$$

$$\left. \begin{array}{l} 2/ \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{OH} \end{array} \right\} \begin{array}{l} m_1 = 900 \text{ g} \\ P_1^* = 18 \text{ mmHg} \\ m_2 = 80 \text{ g} \\ P_2^* = 94 \text{ mmHg} \end{array}$$



a/ calcul de la pression totale de mélange gaz :

$$P_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^n P_i = \sum x_i \times P_i^*$$

$$= x_1 \times P_1^* + x_2 \times P_2^*$$

$$x_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = (m_1/M_1) / (m_1/M_1 + m_2/M_2)$$

$$= (900/18) / (900/18 + 80/32)$$

$$X_1 = 0.95$$

$$X_2 = 1 - x_1$$

$$= 1 - 0.95 \implies x_2(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.048$$

$$P_{\text{totale}} = (0.952 \times 18) + (0.048 \times 94)$$

$$= 21.554$$

$$P_{\text{tot}} = 21.554 \text{ mmHg}$$

b/ calcul des fractions molaires de (1) et (2) dans la phase vapeur

$$P_i = x_i(\text{gaz}) \times P_{\text{tot}} \quad \text{loi de Dalton}$$

$$X_i = n_i(\text{gaz}) / n_i(\text{tot})$$

$$P_1 = x_1(\text{gaz}) \times P_{\text{tot}} \implies x_1(\text{gaz}) = P_1 / P_{\text{tot}}$$

$$X_1(\text{gaz}) = (x_1 \times P_1^*) / P_{\text{tot}}$$

$$= 17.136 / 21.554$$

$$X_1(\text{gaz}) = 0.795$$

$$P_2 = x_2(\text{gaz}) \times P_{\text{tot}} \quad x_2(\text{gaz}) = P_2 / P_{\text{tot}}$$

$$X_2(\text{gaz}) = 0.205 = x_{(\text{CH}_3\text{OH})\text{gaz}}$$

$$x_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{gaz})} = 4 \times x_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{liq})}$$

## Exercice 2

1/ calcul de vol de la solution soit  $V^*$  le vol total de la solution ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$ ) de titre  $x_1 = 0.4$  méthanol et  $x_2 = 0.6$  en eau

$$\text{CH}_3\text{OH } n_1 \qquad \text{H}_2\text{O } n_2$$

$$\bar{V}_1$$

$$\bar{V}_2 \text{ volume molaire partielle de H}_2\text{O}$$

$$V_1^*$$

$$V_2^* \text{ vol molaire de H}_2\text{O pur}$$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \text{ ml}$$

On ajoute une mole de  $\text{H}_2\text{O}$  le vol total devient  $V' = (V + 17.5) \text{ ml}$

$$V' = n_1 \bar{V}_1 + (n_2 + 1) \bar{V}_2'$$

$$X'_2 = n_2 + 1 / n_1 + (n_2 + 1) = n_2 / n_1 + n_2 = x_2 \quad x'_2 \text{ fraction molaire}$$

-

$$X_2' = x_2 \quad V_2 = V_2'$$

$$V' = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \bar{V}_2 = V + \bar{V}_2$$

$$\bar{V}_2 = 17 \text{ ml/mol}$$

$\bar{V}_2$  = volume molaire partiel de H<sub>2</sub>O

On ajoute 1 mol de CH<sub>3</sub>OH

Le vol total devient  $V'' = (V + 39)$  ml

$$V'' = (n_1 + 1) \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

$$X_1' = n_1 + 1 / (n_1 + 1) + n_2 = n_1 / n_1 + n_2 = x_1 = 0.4$$

$$\bar{V}_1' = \bar{V}_1$$

$$V'' = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \bar{V}_1 = V + 39 \quad \bar{V}_1 = 39 \text{ ml/mol volume molaire partiel de CH}_3\text{OH}$$

Pour une solution 0.4 mol de CH<sub>3</sub>OH et 0.6 mol d'eau

$$X_1 = 0.4 / 0.4 + 0.6 = 0.4 \quad \text{et} \quad X_2 = 0.6 / 0.4 + 0.6 = 0.6$$

Donc il s'agit de la même solution  $\bar{V}_1 = 39 \text{ ml/mol}$  et  $\bar{V}_2 = 17.5 \text{ ml/mol}$

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 = 0.4 \times 39 + 0.6 \times 17.5 \quad V = 26.1 \text{ ml}$$

2/calcul de volume du mélange d'une telle solution

Grandeur de mél :  $\Delta X_{\text{mél}} = X_{\text{solution}} - X_{\text{corps pur}}$

$$\Delta x = \sum_i n_i \times x_i \text{ (on a une solution réelle)} - \sum_i n_i \times x_i^*$$

Pour le volume et dans le cas d'un système binaire

$$\Delta V = \sum_{i=1} n_i \times \bar{V}_i - \sum_{i=1} n_i \times V_i^* = (n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2) - (n_1 V_1^* + n_2 V_2^*)$$

$$\text{Avec } n_1 V_1^* + n_2 V_2^* = 0.4 \times 40.5 + 0.6 \times 18 = 27$$

$$\Delta V_{\text{mél}} = 26.1 - 27 = -0.9 \text{ ml}$$

Le fait de mélanger l'eau avec l'alcool, on aura une diminution de volume global.

**Exercice 3**

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}} \cdot V_{\text{EtOH}}$$

Pour pouvoir utiliser cette équation, il faut connaître le nombre de moles et les fractions molaires de chaque corps ainsi que les volumes molaires partiels correspondants.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 20.0 \text{ g} / 18.02 \text{ g mol}^{-1} = 1.11 \text{ mol}$$

$$n_{\text{EtOH}} = 100.0 \text{ g} / 46.07 \text{ g mol}^{-1} = 2.17 \text{ mol}$$

$$x_{\text{EtOH}} = 2.17 \text{ mol} / (2.17 \text{ mol} + 1.11 \text{ mol}) = 0.66$$

À partir de la figure 1, on détermine les volumes molaires partiels de H<sub>2</sub>O et EtOH correspondant à une fraction molaire d'EtOH de 0.66:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 16.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{EtOH}} = 57.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Donc le volume total du mélange est :

$$V = (1.11 \text{ mol})(16.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}) + (2.17 \text{ mol})(57.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$$

$$V = 143.3 \text{ cm}^3 \text{ ou } 143.3 \text{ mL}$$

$$\text{La masse volumique} = 20.0 \text{ g H}_2\text{O} + 100 \text{ g EtOH} / 143.3 \text{ cm}^3 = 0.837 \text{ g cm}^{-3}$$

## **Chapitre II : Equilibre liquide-vapeur**

---

## II.1 Equilibre d'un mélange binaire idéale

Un **mélange idéal** est un mélange dans lequel, par hypothèse, les interactions intermoléculaires sont négligeables. Dans un mélange idéal, le volume molaire partiel  $V_m$  d'un constituant est égal au volume molaire  $V_m^*$  du corps pur.

**Dans un mélange idéal :  $V_m^* = V_m$**

### II.1.1 Définitions

- **Définition 1** : On appelle mélange binaire un mélange de deux corps purs A1 et A2 supposés non réactifs entre eux
- **Définition 2** : On appelle solution binaire un mélange de deux corps purs A1 et A2 qui sont totalement miscibles à l'état liquide

### II.1.2 Cas d'un mélange liquide idéal

#### II.1.2.1. Tracé des isothermes pour un mélange binaire à phase liquide idéale

Le *diagramme isotherme*, tracé à partir de données expérimentales pour un mélange binaire à **phase liquide idéale**, tel que le mélange hexane–heptane comporte deux courbes :

- un segment de droite pour  $p = f(x_2(l))$  ;
- une courbe pour  $p = g(x_2(v))$ .

Ces courbes définissent trois domaines dans le plan  $p(x_2)$  :

- pour  $p > f(x_2(l))$  , seule la phase liquide existe (  $\varphi = 1$  ;  $\nu = 2$  ) ;
- pour  $p < g(x_2(v))$  , seule la phase vapeur existe (  $\varphi = 1$  ;  $\nu = 2$  ) ;
- pour  $g(x_2(v)) \leq p \leq f(x_2(l))$  , les phases liquide et vapeur sont en équilibre (  $\varphi = 2$  ;  $\nu = 1$  ) : le domaine ainsi défini constitue un **fuseau**.

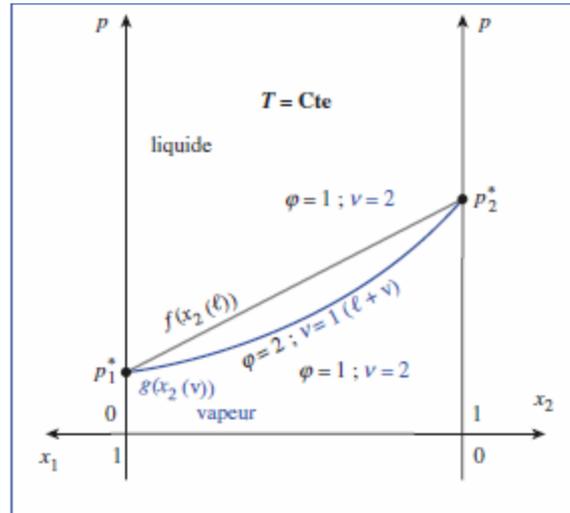


Figure II.1 : Diagramme isotherme dans le cas d'un mélange liquide idéal

### II.1.2.2 Lecture du diagramme isotherme

Considérons, à la température  $T$  constante, un système dont les constituants sont totalement miscibles en phase liquide. Soit  $M_0$ , le point représentatif de ce système dans le diagramme. En  $M_0$ , le système est entièrement liquide. Réalisons une détente isotherme ; le système étant fermé, sa *composition globale* reste constante et le point représentatif du système se déplace sur la verticale

passant par  $M_0$ . Lorsque la pression imposée par l'opérateur atteint  $p_{M_1}$ , une première bulle de vapeur apparaît : le liquide commence à bouillir. La variance du système passe alors de  $\nu = 2$  à  $\nu = 1$ , puisque la composition  $x_{2M_1(l)}$  est fixée. Il en résulte que la pression  $p_{M_1}$  a une valeur déterminée ; elle constitue la *pression d'ébullition commençante* pour le mélange considéré, à la température  $T$ . La composition de la phase vapeur, représentée par le point  $M_1''$ , d'abscisse  $x_{2M_1''(v)}$  est, elle aussi, imposée. La courbe  $p = f(x_2(l))$  donne la pression d'ébullition commençante pour tout mélange liquide ; elle est, pour cela, appelée **courbe d'ébullition**. Lorsque l'opérateur fait diminuer la pression, le point figuratif du système continue de décrire la verticale  $x_{2M_0}$ , les phases liquide et vapeur coexistant. En  $M_2$ ,

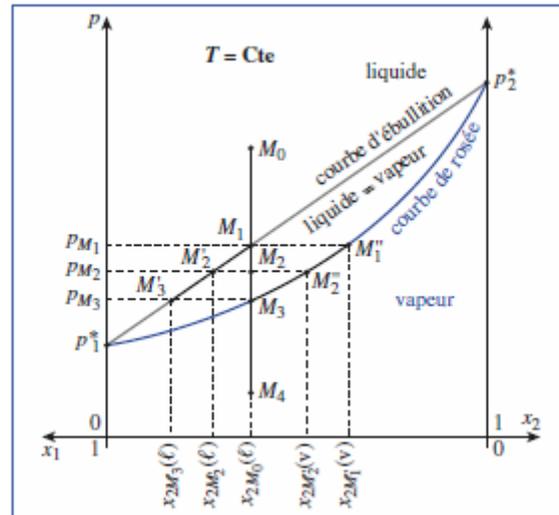


Figure II.2: Lecture d'un diagramme binaire isotherme.

La pression étant fixée, la composition des phases en équilibre est imposée : elle se lit à l'intersection de l'isobare  $p = p_{M2}$  avec les courbes  $p = f(x_2(l))$  et  $p = g(x_2(v))$ , soit  $x_{2M2}(l)$  et  $x_{2M2}(v)$ .

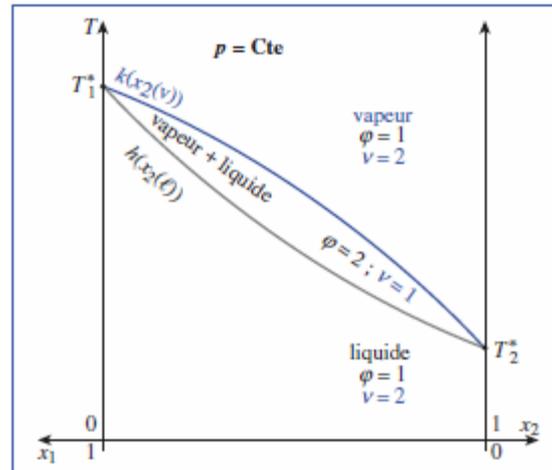
Lorsque le point représentatif du système arrive à  $M_3$ , à la pression  $p_{M3}$ , la dernière goutte de liquide de composition  $x_{2M3}(l)$  disparaît et le système redevient bivariant. La pression  $p_{M3}$  constitue la *pression d'ébullition finissante* pour le mélange considéré à la température  $T$ . En  $M_4$ , le système est entièrement gazeux ; la phase vapeur a alors la même composition que la phase liquide initiale.

Lors d'une compression isotherme du mélange représenté par le point  $M_4$ , le système repasse par les points  $M_3$ ,  $M_2$ ,  $M_1$  et  $M_0$ . En  $M_3$ , apparaît la première goutte de liquide ;  $p_{M3}$  est la *pression de liquéfaction commençante*. La courbe  $p = g(x_2(v))$  donne la pression de liquéfaction commençante pour tout mélange ; elle est, pour cela, appelée **courbe de rosée**.

### II.1.2.3 Tracé des isobares pour un mélange liquide idéal

Le *diagramme isobare*, tracé à partir de données expérimentales pour un mélange binaire à phase liquide idéale, comporte deux courbes :  $T = h(x_2(l))$  et  $T = k(x_2(v))$ .

Les courbes  $T = h(x_2(l))$  et  $T = k(x_2(v))$  définissent trois domaines dans le plan  $T(x_2)$  :



**Figure II.3 :** Diagramme isobare dans le cas d'un mélange liquide idéal.

- pour  $T > k(x_2(v))$ , seule la phase vapeur existe ( $\varphi = 1 ; \nu = 2$ ) ;
- pour  $T < h(x_2(l))$ , seule la phase liquide existe ( $\varphi = 1 ; \nu = 2$ ) ;
- pour  $h(x_2(l)) \leq T \leq k(x_2(v))$ , les phases liquide et vapeur sont en équilibre ( $\varphi = 2 ; \nu = 1$ ) : le domaine ainsi défini constitue un **fuseau**.

#### II.1.2.4 Lecture du diagramme isobare

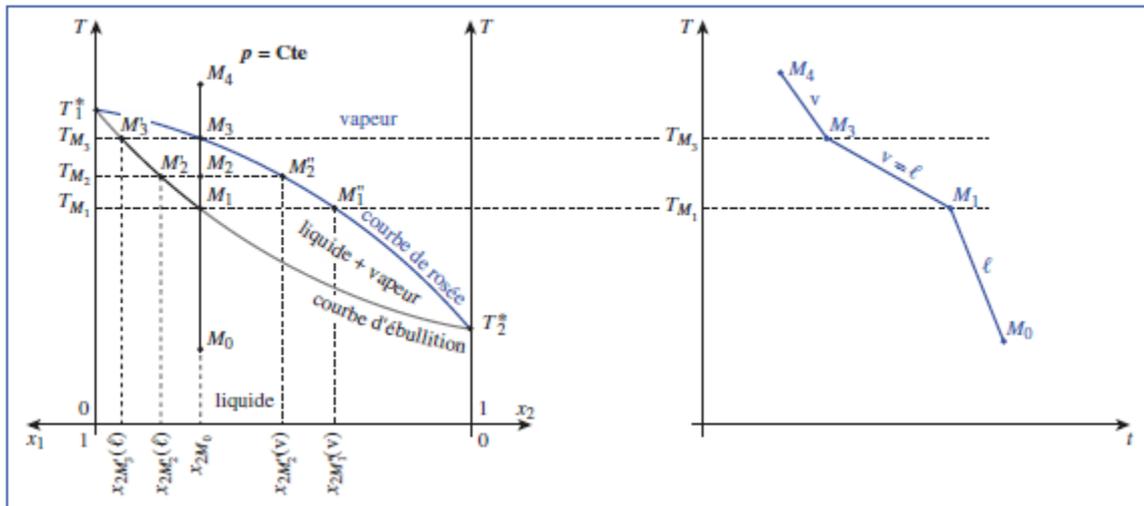
Considérons, à la pression  $p$  constante, un système dont les constituants sont totalement miscibles en phase liquide. Soit  $M_0$ , le point représentatif de ce système dans le diagramme. En  $M_0$ , le système est entièrement liquide. Réalisons un chauffage isobare ; le système étant fermé, sa composition globale reste constante : le point représentatif du système se déplace sur la verticale passant par  $M_0$ . Lorsque la température, imposée par l'opérateur, atteint la valeur  $T_{M_1}$ , la première bulle de vapeur apparaît : le liquide commence à bouillir.

La variance du système passe alors de  $\nu = 2$  à  $\nu = 1$ , puisque la composition  $x_{2M_1}(l) = x_{2M_0}$  est fixée. Il en résulte que la température  $T_{M_1}$  a une valeur déterminée ; elle constitue la *température d'ébullition commençante* pour le mélange considéré à la pression  $p$ . La composition de la phase vapeur, représentée par le point  $M''_1$ , d'abscisse  $x_{2M_1}''(v)$  est, elle aussi, imposée.

La courbe  $T = h(x_2(l))$  donne la température d'ébullition commençante pour tout mélange ; elle est, pour cela, appelée **courbe d'ébullition**.

Lorsque l'opérateur fait croître la température, le point figuratif du système continue à décrire la verticale  $x_{2M_0}$ , les phases liquide et vapeur coexistant.

En  $M_2$ , la température étant fixée, la composition des phases en équilibre est imposée : elle se lit à l'intersection de l'isotherme  $T = T_{M_2}$  avec les courbes  $T = h(x_2(l))$  et  $T = k(x_2(v))$ , soit  $x_{2M_2}(l)$  et  $x_{2M_2}''(v)$ .



**Figure III.4 :** a) Lecture d'un diagramme binaire isobare ; b) courbe de refroidissement d'un mélange binaire.

Lorsque le point représentatif du système arrive en  $M_3$ , à la température  $T_{M_3}$ , la dernière goutte de liquide de composition  $x_{2M_3}(l)$  disparaît et le système redevient bivariant.  $T_{M_3}$  est la *température d'ébullition finissante* pour le mélange considéré à la pression  $p$ .

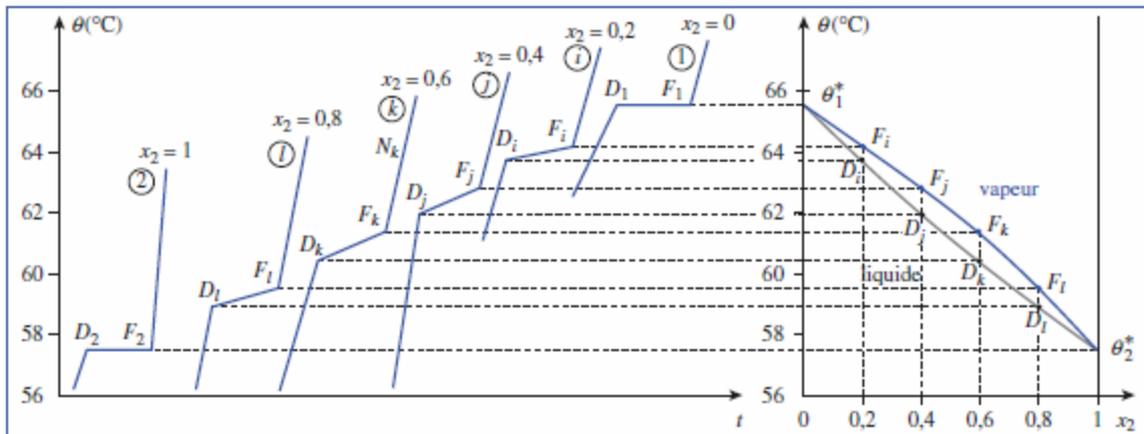
En  $M_4$ , le système est entièrement gazeux ; la phase vapeur a alors la même composition que la phase liquide initiale. Lors d'un refroidissement isobare du mélange représenté par le point  $M_4$ , le système repasse par les points  $M_3$ ,  $M_2$ ,  $M_1$  et  $M_0$ . En  $M_3$ , apparaît la première goutte de liquide ;  $T_{M_3}$  est la *température de liquéfaction commençante*. La courbe  $T = k(x_2(v))$  donne la température de liquéfaction commençante pour tout mélange, elle est, pour cela, appelée **courbe de rosée**.

### II.1.2.5 Courbes de refroidissement

Pour étudier expérimentalement l'évolution d'un mélange binaire, il est souvent intéressant de considérer les *courbes d'analyse thermique*, encore appelées *courbes de refroidissement*.

Ces courbes donnent l'évolution de la température  $T$  en fonction du temps  $t$  lors du refroidissement du mélange, à l'aide d'un dispositif assurant une évacuation de chaleur à vitesse constante. De  $M_4$  à  $M_3$ , le mélange gazeux, de composition constante, est refroidi de façon régulière. En  $M_3$ , apparaît la première goutte de liquide dont la formation est **exothermique** ; le refroidissement est alors moins rapide et la courbe de refroidissement présente une rupture de pente. En  $M_1$ , se condense la dernière bulle de gaz, puis de  $M_1$  à  $M_0$  le liquide de composition constante est refroidi de façon régulière. En  $M_1$ , cesse toute transformation exothermique ; le refroidissement devient plus rapide occasionnant ainsi une nouvelle rupture de pente de la courbe de refroidissement. C'est en étudiant le refroidissement

de la vapeur ou l'échauffement du mélange liquide que l'on accède au diagramme binaire isobare.



**Figure II.5 :** Tracé du diagramme isobare (sous  $p = 50 \text{ mm Hg}$ ) du binaire styrène 1-éthylbenzène 2 à l'aide des courbes d'échauffement. D : début d'ébullition ; F : fin d'ébullition.

## II.2 Equilibre de solutions quelconques à constituant miscible et non miscible

L'étude expérimentale de mélanges réels fait apparaître deux types de diagramme :

- des diagrammes présentant un seul fuseau ;
- des diagrammes présentant deux fuseaux correspondant à des mélanges appelés *azéotropes*.

### II.2.1 Miscibilité totale à l'état liquide -Azéotropie

Dans une solution réelle, les interactions entre les molécules différentes peuvent devenir fortes, ce qui se traduit par des écarts aux lois des mélanges parfaits.

- Le potentiel chimique de  $A_i$  dans une solution réelle se met sous la forme :

$$\mu_i^l = \mu_i^{0l}(T) + RT \ln \gamma_i x_i^l$$

- $a_i = \gamma_i x_i^l$ : l'activité du constituant  $A_i$  dans le mélange, et  $\gamma_i$  représente le coefficient d'activité.

#### ❖ Ecart aux lois de Raoult

Prenons l'exemple mélange l'eau+éthanol. L'étude expérimental des pressions partielles de vapeur en fonction de la composition de la phase liquide ( $x_2^l = x_{\text{éthanol}}^l$ ) donne le diagramme suivant :

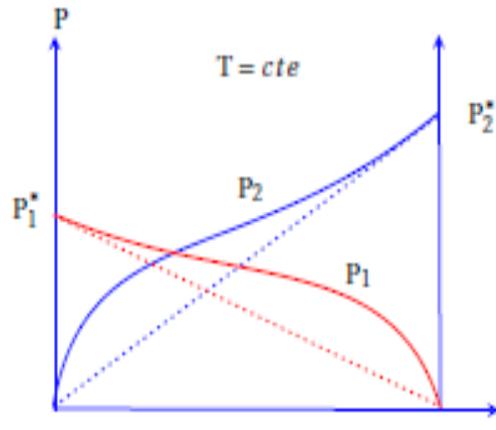


Figure II.6 : Diagramme du mélange eau-éthanol.

- le diagramme montre qu'il y a des  $P_i$  sont supérieures aux valeurs prévues par la loi de Raoult : on dit qu'il y a écart positif à la loi de Raoult
- dans ce cas les interactions  $A_1 \leftrightarrow A_2$  sont plus faibles que les interactions  $A_1 \leftrightarrow A_1$  et  $A_2 \leftrightarrow A_2$ .

### II.2.1.1 Diagrammes isothermes

Les courbes d'ébullition et de rosée passent par un extremum appelé azeotrope  $A_z$ .

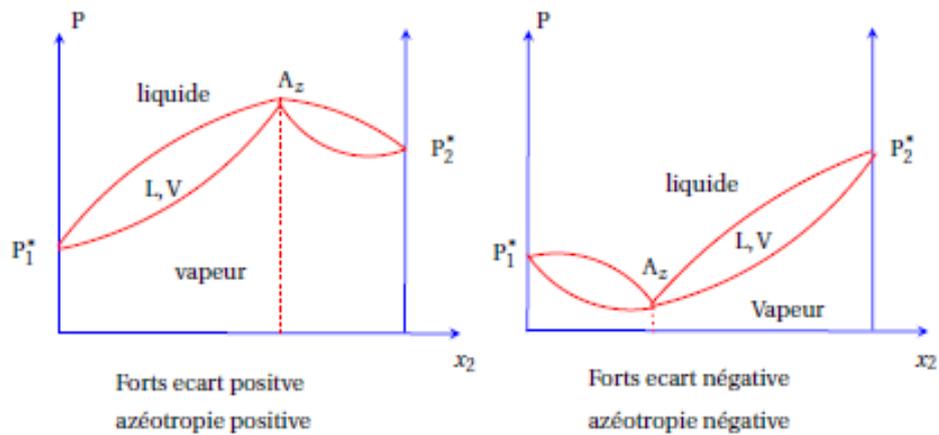
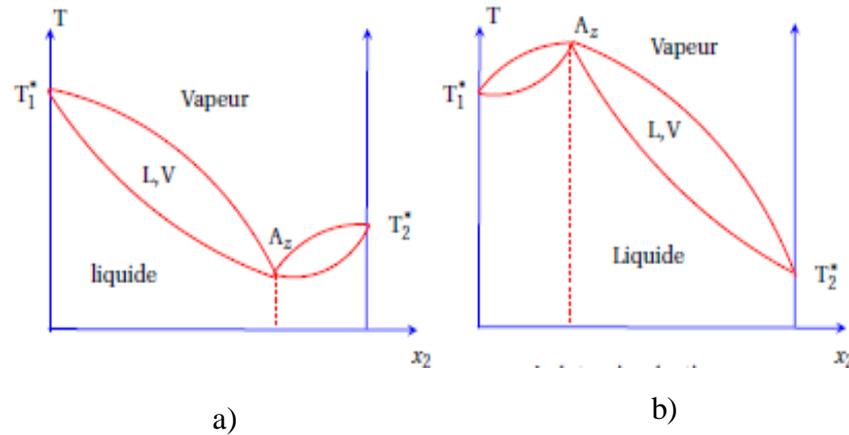


Figure II.7 : Diagrammes isothermes

### II.2.1.2 Diagrammes isobares

Les courbes d'ébullition et de rosée passent par un maximum  $A_z$



**Figure II.8 :** Diagrammes isobares. a) azéotropie positive, b) azéotropie négative

- **Théorème de Gibbs-Konovalov :** Aux points d'extremum de la pression de vapeur ou de la température d'ébullition, les compositions de la vapeur et de liquide sont identiques.
- **Azéotropie :** On appelle mélange azéotropique (azéotropie) un mélange binaire qui bout à température constante, la vapeur et le liquide ont alors la même composition
  - **azéotropie positive :** maximum de P (écart positif) = minimum de T
  - **azéotropie négative :** minimum de P (écart négatif) = maximum de T

Au contraire d'un corps pur la composition de l'azéotrope varie avec la pression

### II.2.1.3 Courbes d'analyses thermiques

Considérons les 3 mélanges : mélange  $M_1$  au point  $M_1$ , mélange  $M_2$  au point  $M_2$  et mélange  $M_3$  au point  $M_3$ , initialement les trois mélanges sont portés à la température  $T_0$  on augmente progressivement la température on obtient les courbes suivantes :

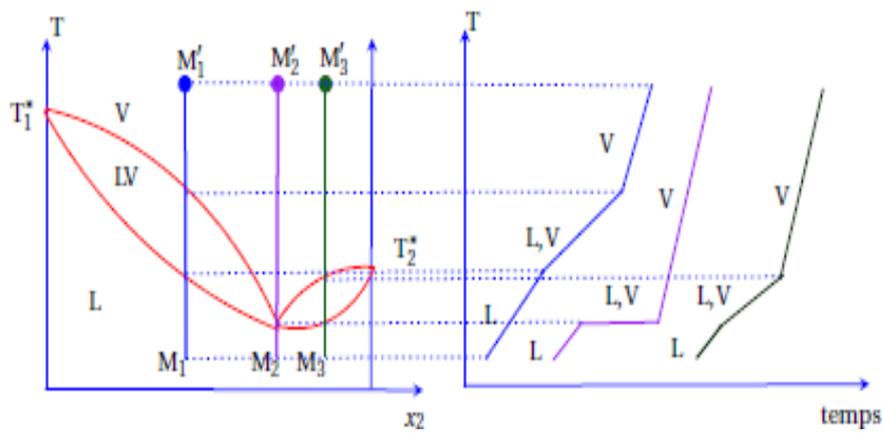


Figure II.9 : Les courbes d'analyses thermiques.

II.2.2 Miscibilité nulle à l'état liquide -Hétéroazéotropie

- **Mélange hétéroazéotropique** : un mélange hétéroazéotropique est un système hétérogène qui bout à température constante inférieure à celle de chacun des deux corps purs.

II.2.2.1 Diagramme isobare

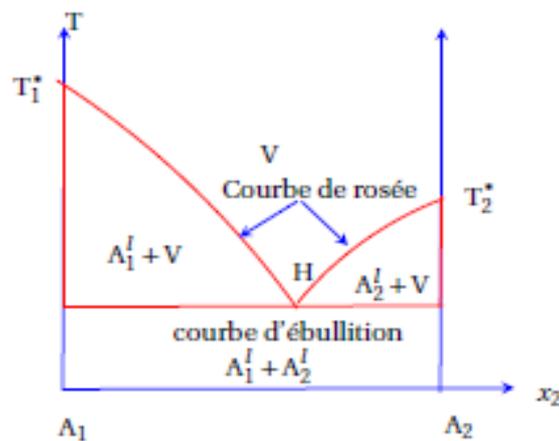


Figure II.10 : Diagramme isobare

- l'hétéroazéotrope H est le point triple du diagramme isobare.

### II.2.3.2 Courbes d'analyses thermiques

Un mélange hétéroazéotrope donne un palier horizontal au changement d'état, mais on ne peut pas le confondre avec un corps pur car la solution obtenue est hétérogène.

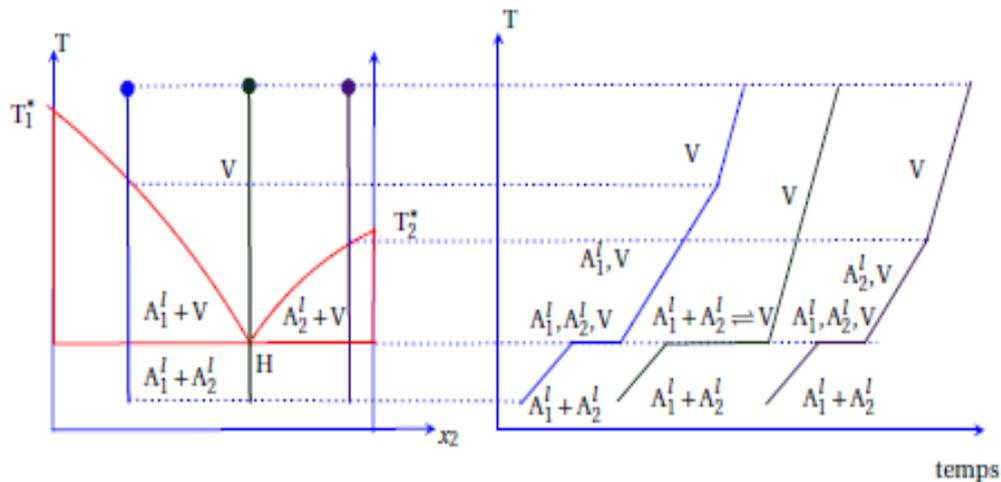


Figure II.11 : Les courbes d'analyses thermiques.

## II.3 Diagramme liquide-vapeur à pression et température constante

### II.3.1 Diagramme binaire à Température constante

A une certaine température on doit construire deux courbes :  $P=f(x_i)$  et  $P=f(y_i)$  sur un même diagramme ainsi qu'un deuxième diagramme donnant l'évolution de la composition vapeur en fonction de la composition dans la phase liquide  $y_i=f(x_i)$ . Les équations à considérer sont :

$$P_{tot} = P_i + P_j = P_{i,sat} \cdot x_i + P_{j,sat} \cdot x_j = (P_{i,sat} - P_{j,sat}) \cdot x_i + P_{j,sat} \quad (1)$$

$$P_{tot} = (P_{i,sat} - P_{j,sat}) \cdot \frac{P_{tot} P_{i,sat}}{P_{i,sat} - P_{j,sat}} \cdot y_i + P_{j,sat} \quad (2)$$

L'équation (1) donne l'évolution de la phase liquide en fonction de la pression totale.

L'équation (2) donne l'évolution de la phase vapeur en fonction de la pression totale.

Sur la figure suivante on représente le digramme isotherme du binaire Tétrafluométhane / Pentafluoroéthane.

Comme montré sur la figure le mélange suit convenablement la loi de Raoult, puisque les données expérimentales s'ajustent bien aux courbes théoriques.

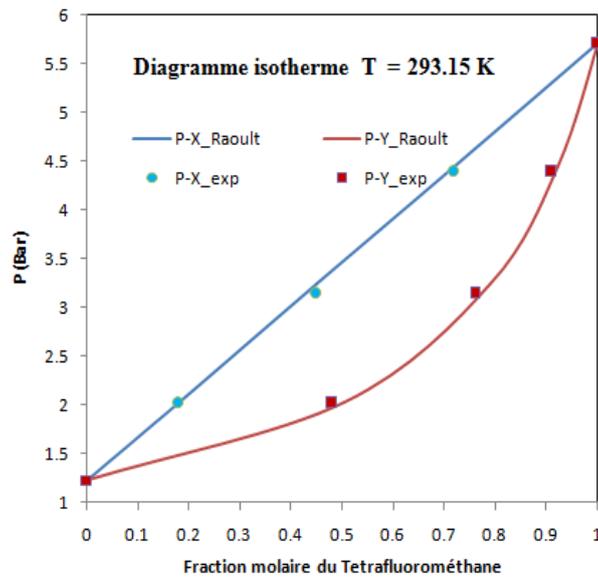


Figure II.12 : Diagramme isotherme d'un mélange binaire à comportement idéal.

### II .3.2 Diagramme binaire à pression constante

L'étude dans le cas isobare est plus courante que l'étude isotherme surtout dans la distillation, dans ce cas, pour une pression donnée, on utilise l'algorithme suivant:

Après identification de l'intervalle de température adéquat du binaire ( $T_{ébi}$ –  $T_{ébj}$ ) . On effectue un calcul par pas du composé le moins volatil au composé le plus volatil.

En supposant une composition liquide  $x_i$  variant de [0, 1].

Ainsi si le composé j est le moins volatil on aura:

$$(k+1) = T_{ébj} + \Delta T \quad (3)$$

A chaque température on calcule les valeurs de :  $P_{sat}$ ,  $t_{Ptot}$  et  $y_i$ , en définitive on obtient un profil :  $T=f(x_i)$  qui est la courbe d'ébullition et  $T=f(y_i)$  qui est la courbe de Rosée.

Comme dans le cas du diagramme isotherme, on représente sur un même graphique les deux courbes  $T=f(x_i)$  et  $T=f(y_i)$  .

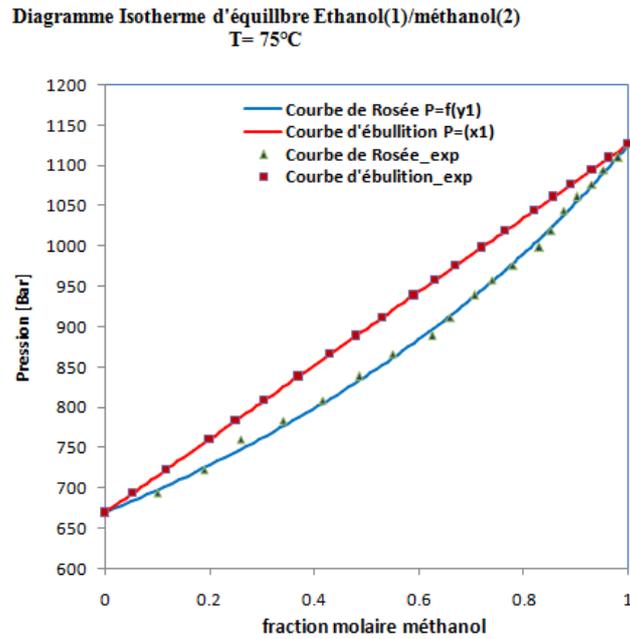
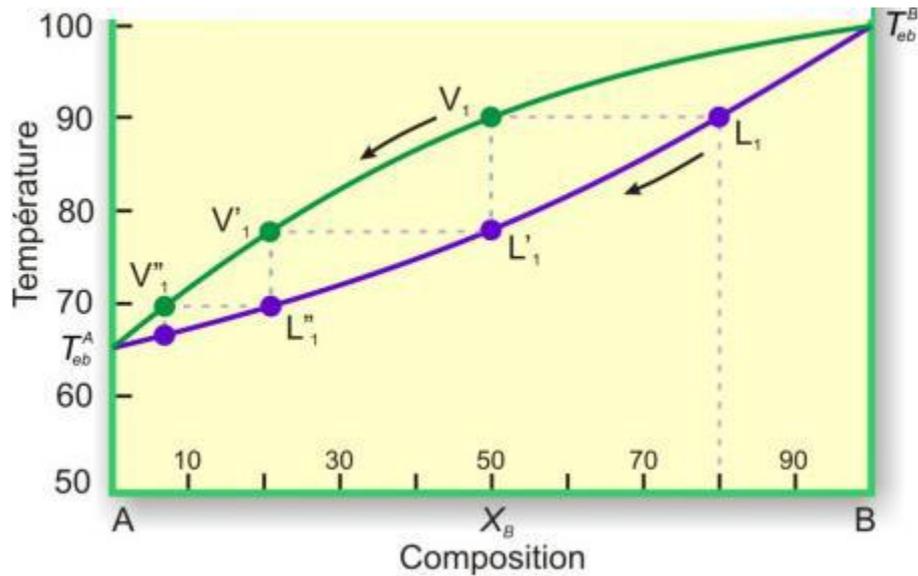


Figure II.13 : Diagramme isobare d'un mélange binaire idéal

## II.4 Application à la distillation fractionnée et à entrainement de vapeur

### II.4.1 Distillation fractionnée

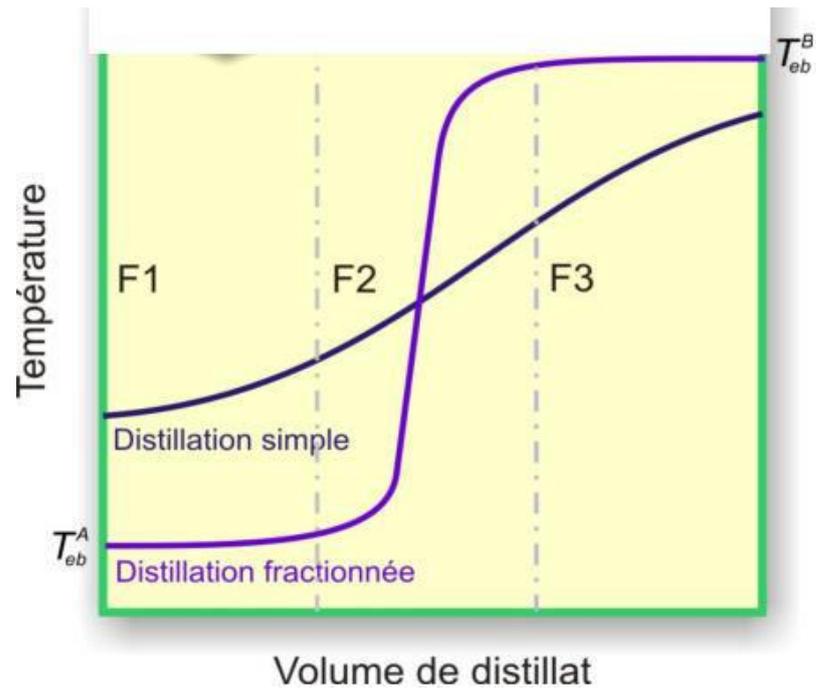
L'insertion d'une colonne de fractionnement (ou rectification) entre le bouilleur et la tête de distillation permet de réaliser une suite de distillations simples sur un seul montage (**Figure II.14**). C'est le principe de la distillation fractionnée. La grande surface offerte par la colonne de fractionnement permet au mélange d'être vaporisé et condensé continuellement. Avec une colonne de fractionnement elle a lieu dans sa partie inférieure. Cette condensation s'effectue, comme précédemment, par échange calorifique entre la vapeur et la surface froide de la colonne. Ensuite, la chaleur apportée par la vapeur chaude du reflux ( $V_l$ ) va vaporiser le liquide condensé ( $L'_l$ ) en ( $V'_l$ ), en passant elle-même en ( $L'_l$ ) par condensation. La vapeur ( $V'_l$ ) va à son tour se condenser un peu plus haut dans la colonne à une température inférieure ( $70^\circ\text{C}$ ). Ces échanges de chaleurs se poursuivent tant que l'apport calorifique du reflux est entretenu ; la vapeur monte ainsi sur toute la hauteur de la colonne et reste en équilibre avec sa phase liquide. La fraction A s'enrichit au fur et à mesure que les paliers ( $LiVi$ ) sont franchis, et un gradient décroissant de température peut être observé depuis le bas de la colonne. La température de la tête de colonne atteindra la valeur du point d'ébullition de A lorsqu'il distillera pur. La température reste constante à  $T_A$  tant que A distille puis passe rapidement à  $T_B$  lorsque B distille.



**Figure II.13 :** Evolution de la composition du mélange au cours d'une distillation fractionnée.

Si l'on trace cette fois la courbe de distillation (**Figure II.14**), on remarque cette fois que les fractions (F1) et (F2) contiennent les produits purs A et B. La distillation a été dans ce cas efficace. L'efficacité d'une distillation dépend à la fois de la composition initiale de la colonne, du mélange et de l'écart de température entre les composés.

- **Pouvoir séparateur de la colonne :** celle-ci est caractérisée par un nombre de plateaux théoriques qui correspond au nombre de paliers à franchir sur le diagramme de phase : plus elle comporte de plateaux, plus son pouvoir séparateur est grand. Les plus courantes possèdent entre 3 et 6 plateaux. Dans le cas de la distillation simple, la tête de colonne compte pour un plateau.



**Figure II.14 :** Courbe de distillation obtenue par distillation fractionnée comparée à celle d'une distillation simple.

#### II.4.2 Entraînement à la vapeur d'eau ou hydrodistillation

Lorsque la substance à isoler a une température d'ébullition élevée, sa purification par distillation fractionnée présente des risques de dégradation. Le choix d'un solvant non miscible permet de provoquer l'ébullition du mélange hétéroazéotrope à une température  $T_H$  inférieure à celle des deux corps purs, cette méthode s'appelle l'hydrodistillation.



Figure II.15 : Hydrodistillation

### II.5 Extension au système ternaire

Les mélanges binaires ont l'avantage de représentations graphiques simples dans le plan, puis qu'il suffit d'un seul axe gradué de 0 à 1 pour représenter les fractions molaires.

- Mais la nature est essentiellement constituée de mélanges multi constituants, et la connaissance des équilibres liquide-vapeur de ces mélanges est bien sûr essentielle dans les procédés classiques de la chimie ou de la pétrochimie : ce n'est en général que dans les étapes ultimes d'un procédé de séparation que l'on aboutit à des mélanges pouvant être assimilés à des binaires.

- Le comportement des mélanges ternaires peut encore faire l'objet de représentations graphiques, dans l'espace à trois dimensions (ou sous la forme de coupes planes ou projections des diagrammes en trois dimensions).

#### II.5.1. Exemple d'un mélange ternaire

- **Exemple d'un mélange idéal :**

On Considère, pour commencer le mélange **méthanol (1) - éthanol (2) - propanol (3)** : ce mélange, formé de trois alcools, se comporte à peu près comme un mélange idéal.

Les équilibres liquide-vapeur de ce mélange sont décrits par la température  $T$ , la pression  $P$ , la composition de la phase liquide ( $x_1, x_2, x_3$ ) et la composition de la phase vapeur ( $y_1, y_2, y_3$ ).

On note tout de suite que la composition de la phase liquide n'est en réalité décrite que par deux variables indépendantes, par exemple  $x_1, x_2$  puisque  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . Il en va de même pour la phase vapeur.

On peut définir la variance d'un tel équilibre par :  $v = c + 2 - \phi$

Où :  $c$  est le nombre de constituants et  $\phi$  le nombre de phases.

Un équilibre liquide - vapeur ternaire a donc une variance = 3.

On peut donc, par exemple, choisir indépendamment la température  $T$  et la composition de la phase liquide  $x_1, x_2$ . Mais une fois ce choix fait, il y aura une seule pression à laquelle un équilibre liquide - vapeur pourra avoir lieu (pression de bulle) et la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide sera aussi fixée.

Dans le cas de notre mélange liquide idéal, et si nous admettons que la phase vapeur peut être considérée comme un gaz parfait, les équations d'équilibre sont :

$$x_1 P_1^{(s)}(T) = y_1 P$$

$$x_2 P_2^{(s)}(T) = y_2 P$$

$$x_3 P_3^{(s)}(T) = y_3 P$$

On voit que si  $T, x_1$  et  $x_2$  sont fixés, on peut trouver analytiquement la pression d'équilibre :

$P = x_1 P_1^{(s)}(T) + x_2 P_2^{(s)}(T) + (1 - x_1 - x_2) P_3^{(s)}(T)$  et la composition de la vapeur s'en déduit immédiatement :

$$y_1 = P_1^{(s)}(T)/P, y_2 = P_2^{(s)}(T)/P$$

On peut ainsi tracer une surface de bulle :  $P$  en fonction de  $x_1$  et  $x_2$ , qui est ici un plan, et une surface de rosée :  $P$  en fonction de  $y_1$  et  $y_2$ , qui, pour un mélange idéal, est une hyperboloïde.

Mais si on prend une composition quelconque du liquide sur la surface de bulle, on ne peut pas, à partir de ce simple diagramme, trouver la composition de la vapeur en équilibre : tout ce qu'on sait, c'est qu'elle se trouve sur la surface de rosée à la même pression : le lieu des points possibles est donc une courbe. Ce diagramme devrait être complété par des segments de droite, reliant les points représentatifs du liquide (sur la surface de bulle) aux points représentatifs de la vapeur en équilibre (sur la surface de rosée). Il est clair qu'un tel schéma sera rapidement illisible.

C'est pourquoi on représente le plus souvent les mélanges ternaires par des coupes à différentes pressions de ces surfaces isothermes. Sur ces coupes à  $T$  et  $P$  fixés, on voit

apparaître une courbe de bulle qui sépare un domaine liquide homogène d'un domaine liquide-vapeur, et une courbe de rosée qui sépare les domaines liquide-vapeur et vapeur.

Sur ces diagrammes, on peut sans problème faire figurer les conodales : segments qui relient les points représentatifs des phases liquide et vapeur à l'équilibre.

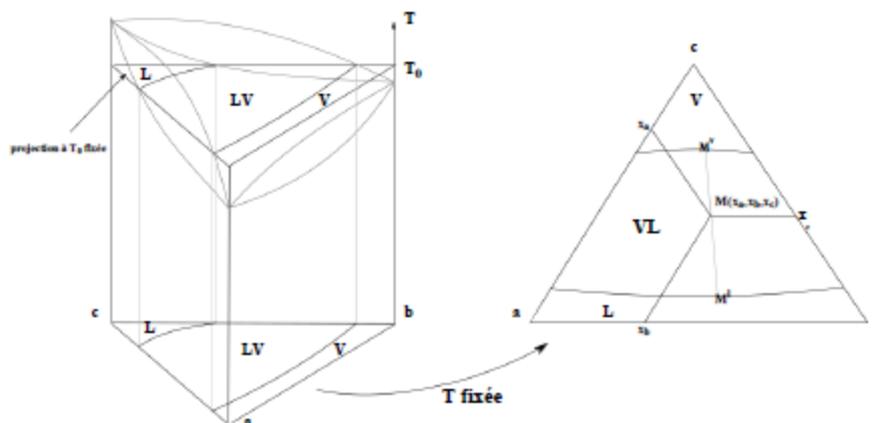
### Diagrammes triangulaires :

- Une coupe à pression constante, telle qu'ainsi décrite, du diagramme de phase isotherme d'un mélange aura la forme d'un triangle rectangle : diagramme à deux axes orthonormés en  $x_1$  et  $x_2$ , variant de 0 à 1, et limité par la droite (hypoténuse)  $x_1 + x_2 = 1$ : au delà de cette droite, la fraction molaire  $x_3$  serait négative.

- Chacun des points de ce domaine correspond à une composition, et chaque sommet à un corps pur. Les fractions molaires  $x_1$  et  $x_2$  se lisent directement par projection sur les axes. On a une lecture de la fraction molaire  $x_3$  en abaissant, depuis le point représentatif du mélange, la hauteur MH sur l'hypoténuse : on montre facilement que  $M = \sqrt{2} x_a$ .

Cette représentation à partir de deux axes de composition orthogonaux introduit une dissymétrie entre les constituants et les façons de lire les fractions molaires.

- On préfère souvent utiliser un triangle équilatéral, c'est à dire partir d'axes faisant un angle de  $\pi/3$  entre eux. On norme à l'unité la hauteur de ce triangle. Un mélange est représenté par un point à l'intérieur du triangle, et la fraction molaire d'un constituant est donnée par la hauteur abaissée depuis ce point sur le côté du triangle opposé au sommet correspondant au constituant concerné.



**Figure II.16 :** Illustration d'un équilibre liquide-vapeur en mélange ternaire.

**Exercices****Exercice 1**

Un système contient 1,0 mole d'acide nitrique et 12,0 moles d'eau. À 110 °C sous 1 bar, la fraction massique de la phase gaz en HNO<sub>3</sub> vaut 0,10 alors que celle de la phase liquide vaut 0,45.

Quelle est la masse de chacune des phases ?

$$M(\text{HNO}_3) = 63 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

**Exercice 2**

Soit le mélange binaire chloroforme (1)-acétone (2). On a relevé sous  $P = 1$  bar les points anguleux  $T_E$  et  $T_R$  en °C) sur la courbe d'analyse thermique.

$x_2$	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,36	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$T_E$	61,7	62	62,3	63,8	64,2	64,4	64,1	63,5	62	60,4	58,5	57	56,2
$T_R$	61,7	63	63,3	64,1	64,3	64,4	64,3	64,1	63,2	62	60	58,2	56,2

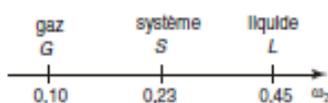
- 1) Tracer l'allure du diagramme binaire isobare.
- 2) Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines.

**Solutions****Exercice 1**

On donne la composition des phases en fraction massique, il nous faut calculer la fraction massique en HNO<sub>3</sub> du mélange réactionnel :

$$\left. \begin{array}{l} \text{eau : } n_1 = 12,0 \text{ mol} \Rightarrow m_1 = 216 \text{ g} \\ \text{HNO}_3 : n_2 = 1,0 \text{ mol} \Rightarrow m_2 = 63 \text{ g} \end{array} \right\} \omega_2 = \frac{m(\text{HNO}_3)}{m(\text{HNO}_3) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{63}{63 + 216} \approx 0,23.$$

On applique ensuite le théorème des moments chimiques. Le point *S*, représentatif du système est le barycentre des points *G* et *L* représentatifs des phases gaz et liquide affectés de coefficients égaux aux masses des phases.



Alors :

$$\frac{m(\text{gaz})}{m(\text{totale})} = \frac{\overline{SL}}{\overline{GL}} = \frac{0,45 - 0,23}{0,45 - 0,10} \approx 0,63 \Rightarrow m(\text{gaz}) = 0,63 \times 279 \approx 176 \text{ g.}$$

On a alors  $279 - 176 = 103$  g de liquide.

On a donc 176 g de gaz et 103 g de liquide

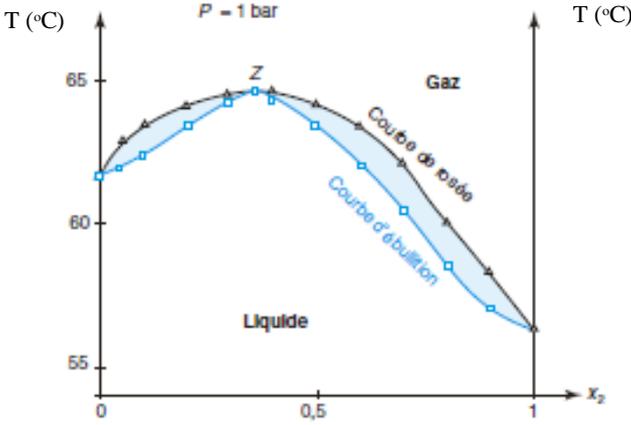
**Exercice 2**

Les points anguleux d'abscisse  $T_E$  correspondent à l'apparition de la première goutte de vapeur lorsque l'on chauffe le liquide (ou à la disparition de la dernière goutte de gaz lorsque l'on refroidit ce dernier). Ces points appartiennent à la courbe d'ébullition. Les points anguleux d'abscisse  $T_R$  correspondent à l'apparition de la première goutte de liquide lors du refroidissement du gaz (ou à la disparition de la dernière goutte de liquide lorsque l'on chauffe ce dernier). Ces points appartiennent à la courbe de rosée.

Le système chloroforme – acétone présente un azéotrope à maximum de température :

$$Z (x_2=0.36, T= 64.4^\circ)$$

Entre les courbes d'ébullition et de rosée se trouve le domaine d'équilibre liquide-vapeur.



## **Chapitre III : Thermodynamique des équilibres liquide- liquide et liquide-solide**

---

### III.1 Mélange binaire liquide-liquide

#### III.1.1 Diagramme isothermes de liquides non miscibles

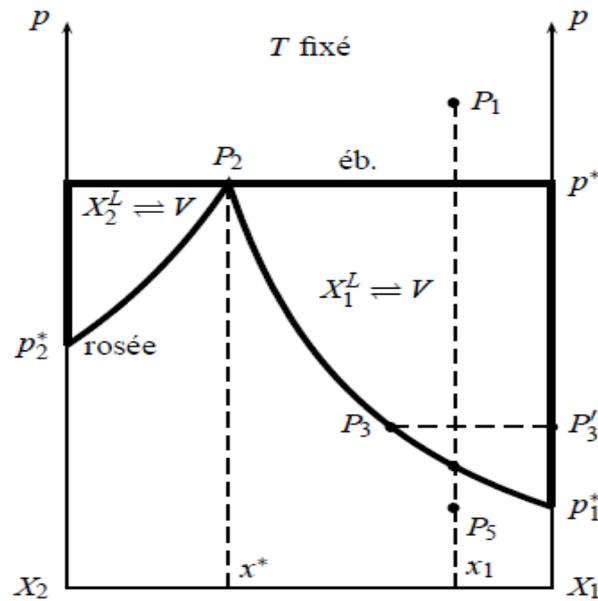
Le cas présenté ci-dessus correspond à un mélange complètement idéal, lorsque les deux composants  $X_1$  et  $X_2$  ont une structure moléculaire suffisamment voisine. Nous allons maintenant décrire le cas exactement opposé, lorsque les deux composés ont des structures moléculaires totalement différentes, empêchant la formation d'un mélange dans la phase liquide. Lorsque la vapeur est présente en même temps que les deux phases, la pression est fixée par la donnée de la température à une certaine valeur que nous noterons  $p^*$ . Elle est bien sûr différente de  $p^*_1$  et  $p^*_2$  ; nous allons montrer qu'elle est plus élevée que la plus grande de ces deux valeurs. Par contre, la présence simultanée de la phase vapeur et d'une seule des deux phases liquides donne en général un système divariant ; on peut donc espérer à nouveau tracer une courbe d'équilibre. Considérons par exemple un système à l'équilibre formé de  $X_1$  et  $X_2$  dans la phase vapeur, et de  $X_1$  seulement dans la phase liquide. Ce système est caractérisé par :

$$\mu_1^{0L}(T) = \mu_1^V = \mu_1^{0V}(T) + RT \ln \frac{x_1^V p}{p_0} \quad (1)$$

Notons alors que :

$$\ln \frac{x_1^V p}{p_0} = \frac{\mu_1^{0L}(T) - \mu_1^{0V}(T)}{RT} = \ln \frac{p_1^*(T)}{p_0} \quad (2)$$

est une constante ; la courbe donnant  $p$  en fonction de  $x_1^V$  (branche de la courbe de rosée) est encore une portion d'hyperbole. Comme  $x_1^V < 1$ ,  $p > p^*_1$  sur cette courbe.



**Figure III.1 :** Diagramme binaire isotherme, cas de non-miscibilité

Le tracé de deux branches de la courbe de rosée, tel qu'il est présenté sur le diagramme de la, montre une intersection pour le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister ; c'est le point de pression  $p^*$  déjà cité.

- **Interprétation d'un diagramme sans miscibilité**

- L'ébullition d'un mélange liquide de composition  $x_1$  commence à la pression  $p^*$  ; la pression restera égale à cette valeur aussi longtemps qu'il le faudra, pendant que la composition de la phase liquide change par ébullition d'une quantité croissante de vapeur à la composition  $x^*$ .
- Comme  $x_1 > x^*$ , le mélange liquide contenait  $X_1$  en excès par rapport à cette composition particulière; le liquide finit ainsi par contenir  $X_1$  seul, et la pression peut alors diminuer.

**Par exemple,**

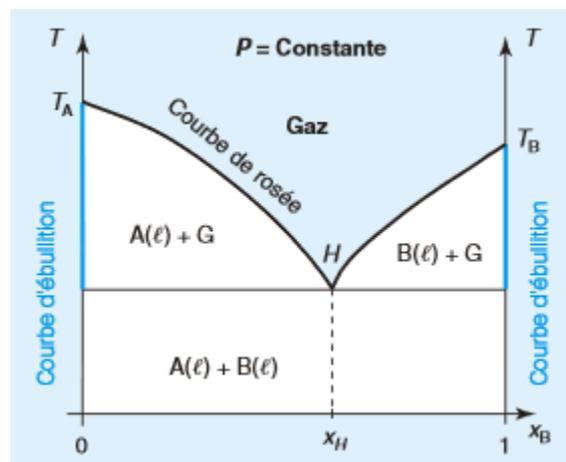
lorsque le mélange atteint la pression des points  $P_3$  et  $P'_3$ , la composition de la phase vapeur est donnée par le point  $P_3$ , tandis que le liquide est un corps pur ( $P'_3$ ).

- Lorsque l'ébullition est terminée, la vapeur reprend bien sûr au point  $P_5$  la composition du mélange initial.

On retrouve donc l'interprétation générale proposée ci-dessus pour les diagrammes idéaux, à condition de remplacer la courbe d'ébullition par la réunion de trois segments de droite. Le point de coordonnées  $(x^*, p^*)$  est, dans le cas particulier de la non-miscibilité, un *point azéotrope*.

### III.1.2 Diagramme isobare de liquides non miscibles

Lorsque les liquides sont non miscibles, chaque liquide est pur dans sa phase. Un hétéroazéotrope est un système hétérogène liquide (2 phases) en équilibre avec sa vapeur. On peut aussi considérer que la courbe d'ébullition correspond à la droite horizontale pour la température puisqu'elle sépare le domaine d'équilibre liquide =vapeur du domaine liquide (ici, deux liquides non miscibles). En dessous de la température se trouve le domaine biphasé du constituant A liquide et du constituant B liquide.



**Figure III.2 :** Diagramme binaire isobare, cas de non-miscibilité

Le seul domaine monophasé est le domaine du gaz (au-dessus de la courbe de rosée). Deux domaines d'équilibre liquide = gaz apparaissent sur le diagramme :

- à gauche : le constituant A liquide pur et la phase gaz ;
- à droite : le constituant B liquide pur et la phase gaz.

Les points sur la droite horizontale caractérisent un système triphasé contenant A liquide pur d'une part, B liquide pur d'autre part et la vapeur. La courbe d'ébullition est scindée en deux et se superpose aux axes verticaux des corps purs.

### III.1.3 Diagramme liquide -liquide (les liquides ne sont pas tous miscibles)

Quand il y a une miscibilité partielle, le diagramme isobare ( $T, x_B$ ) montre la courbe de démixtion isobare (ou miscibilité réciproque) qui sépare deux zones. Si on prend un mélange  $M$  à la température  $T_m$ , il va se séparer en deux phases: une phase de composition  $x_A$  et une autre de composition  $x_B$ .

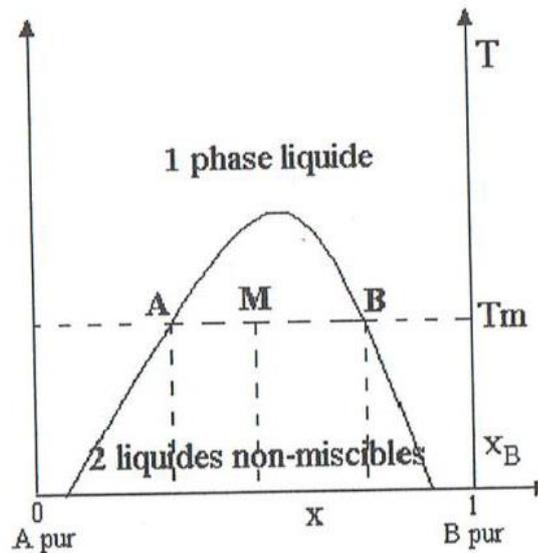


Figure III.3 : Diagramme liquide-liquide non miscibles

## III.2 Application à l'extraction liquide-liquide

### III.2.1 Extraction à un seul étage

Les équilibres liquide-liquide peuvent être mis à profit pour concevoir des opérations de séparation. Considérons un mélange de deux constituants A et B, qui forme une seule phase liquide ; on choisit un troisième corps, appelé solvant S qui a la propriété d'être totalement soluble avec A, mais fortement insoluble avec B. Si on rajoute à un mélange A-B du solvant en quantité suffisante, nous pouvons faire apparaître deux phases :

- une phase formée principalement par le solvant et le constituant A : on peut dire que le solvant a extrait le constituant A du mélange initial, et on appelle cette phase l'extrait.
- une phase qui contient essentiellement du constituant B, qu'on appelle le **raffinat**.

La mise en œuvre pratique d'une extraction liquide-liquide est sensiblement plus complexe que celle de son homologue en matière d'équilibres liquide-vapeur, le flash liquide vapeur, à cause de la faible différence de densité des phases qui rend leur séparation difficile.

1. On peut procéder de façon discontinue : dans ce cas, le mélange charge + solvant est d'abord agité de façon à former une émulsion qui présente suffisamment d'aire interfaciale pour permettre un bon échange de matière entre les phases et approcher l'équilibre thermodynamique. Il faut ensuite laisser décanter l'émulsion en deux phases distinctes qui peuvent être récupérées séparément. La décantation demande généralement beaucoup plus de temps que la mise à l'équilibre.

2. Pour un fonctionnement continu, la charge et le solvant sont alimentées dans un mélangeur agité qui forme l'émulsion. Cette émulsion se déverse dans un décanteur de grand volume, non agité, et dans lequel elle passe un temps de séjour suffisant pour permettre une séparation des phases. D'une façon générale, le volume nécessaire pour le décanteur est largement supérieur au volume du mélangeur.

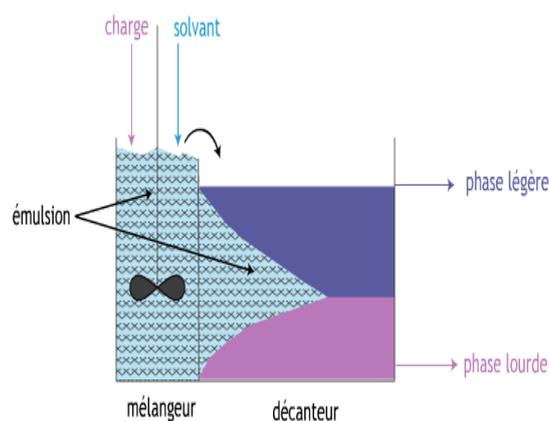
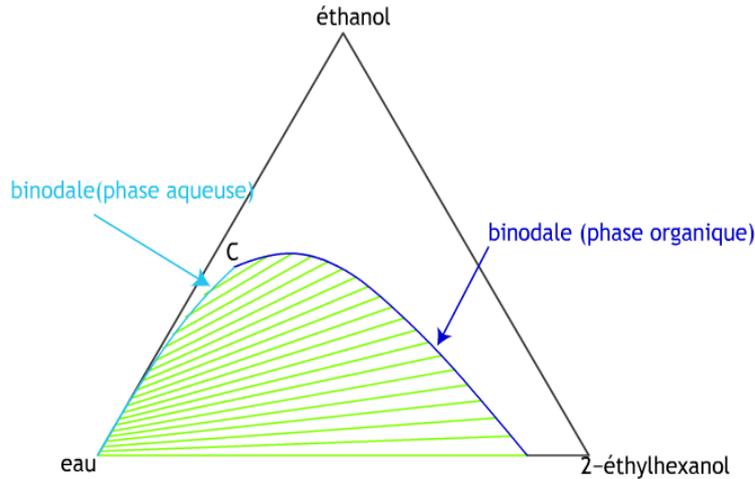


Figure III.4 : Mélangeur -Décanteur

Il est préférable de ne pas produire une émulsion trop fine lors de l'étape de mélange, ce qui rendrait sa décantation extrêmement lente, et donc coûteuse (en temps pour un processus discontinu, en volume d'équipement et donc en investissement pour un processus continu).

### III.2.2 Étage d'extraction

À un mélange d'éthanol et d'eau titrant 40% d'éthanol en fraction molaire, on rajoute de l'éthylhexanol à raison d'une mole par mole de mélange initial (on dit que le taux de solvant est égal à 1).



**Figure III.5 :** Diagramme de phase du ternaire éthanol-eau-éthylhexanol à 25°C.

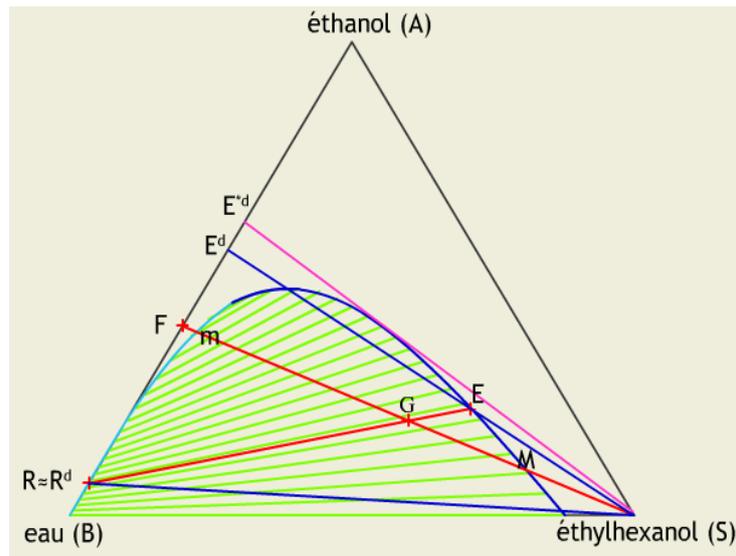
#### ❖ Exemple d'application

Pour qu'on puisse effectuer une séparation, il faut que la quantité de solvant rajoutée conduise le mélange global dans le domaine diphasique. Déterminez la composition des phases à l'équilibre, ainsi que la sélectivité de l'étage de séparation et le taux de récupération de l'éthanol dans l'extrait. Estimez le taux minimum et le taux maximum de solvant pour pouvoir faire une séparation. **Solution** Il faut bien sûr utiliser le diagramme d'équilibre. Il faut commencer par placer le point représentatif du mélange global (mélange à séparer + solvant), déterminé comme le barycentre des points représentatifs de la charge et du solvant, affectés des nombres de moles correspondants.

Une fois placée la composition globale, on "interpole" une conodale pour déterminer les points représentatifs des phases à l'équilibre. On peut ensuite chercher la composition de ces phases une fois débarrassées du solvant. On rappelle que la sélectivité d'une séparation de deux constituants 1 et 2 entre deux phases (I) et (II) est :

$$\alpha_{12}^{(I)-(II)} = \frac{x_1^{(I)}/x_1^{(II)}}{x_2^{(I)}/x_2^{(II)}}$$

Pour déterminer un taux de récupération, il faut réaliser un bilan matière.



**Figure III.6 :** Détermination graphique d'un étage d'extraction liquide-liquide

#### ❖ Composition des phases à l'équilibre

Le point représentatif de la charge (F) se place sans difficulté sur le côté éthanol (A)- eau(B) du triangle ; il est tel que  $BF=0,4 BA$ .

Le point représentatif du mélange charge-solvant est le barycentre des points F et S affectés des quantités respectives de charge et de solvant. Ici, on travaille avec un taux de solvant égal à 1 (on introduit une mole de solvant par mole de charge), et le point G est donc simplement le milieu du segment SF.

Le point G se trouve bien dans le domaine diphasique, et le mélange charge-solvant se sépare en deux phases. Pour les déterminer, on "interpole" la conodale passant par G. Cela conduit au tracé des points E et R correspondant respectivement à l'extrait (phase riche en solvant, ici phase organique) et raffinat (ici, phase aqueuse). On peut lire sur le diagramme les compositions de ces deux phases ; on trouve :

- pour l'extrait :

$$\bar{x}_A^{(E)} = 0,226, \bar{x}_B^{(E)} = 0,177, \bar{x}_S^{(E)} = 0,597$$

- pour le raffinat :

$$\bar{x}_A^{(R)} = 0,068, \bar{x}_B^{(R)} = 0,932, \bar{x}_S^{(R)} = 4 \cdot 10^{-4}$$

## ❖ Calcul de la sélectivité

La détermination de ces compositions nous permet de calculer la sélectivité. Cependant, on "visualise" bien mieux la séparation entre l'eau et l'éthanol en considérant l'extrait et le raffinat débarrassés du solvant (nous parlerons de phases "désolvantées"). L'extrait étant un mélange de l'extrait désolvanté" et de solvant, il est clair que le point représentatif de l'extrait désolvanté ( $E_d$ ) se trouve à l'intersection de la droite SE (reliant le solvant et l'extrait) et du côté éthanol-eau (AB) du triangle.

On peut tracer de même le raffinat désolvanté ( $R_d$ ) qui est dans la pratique indiscernable du raffinat R, celui-ci contenant très peu de solvant. Les positions des deux points  $E_d$  et  $R_d$  par rapport à la charge F permettent de visualiser l'étendue de la séparation au moyen d'un seul étage. On lit assez aisément, sur le segment AB :

$$x_A^{(E^d)} = 0,561$$

Et

$$x_A^{(R^d)} = 0,068$$

La sélectivité de la séparation s'exprime par

$$\begin{aligned} Q_{A-B}^{(E-R)} &= \frac{x_A^{(E^d)} / x_A^{(R^d)}}{x_B^{(E^d)} / x_B^{(R^d)}} \\ &= \frac{0,561 / 0,068}{(1 - 0,561) / (1 - 0,068)} \\ &= 17,6 \end{aligned}$$

On obtient pour un seul étage une sélectivité assez élevée. Cela est dû au fait que le raffinat est fortement appauvri en éthanol ; par contre, l'extrait n'est pas fortement enrichi en éthanol par rapport à la charge (en d'autres termes, il contient encore beaucoup d'eau). L'extrait désolvanté le plus riche en éthanol que l'on puisse obtenir est obtenu en tirant, à partir du sommet solvant, une droite tangente à la binodale côté extrait : l'intersection avec le côté AB permet de construire le point  $E^{*d}$ , qui correspond à une fraction molaire maximale en éthanol dans l'extrait désolvanté :

$$x_A^{(E^{*d})} = 0,618$$

On voit que les facteurs influant sur la sélectivité sont l'orientation des conodales (la sélectivité est 1 si le sommet solvant est dans le prolongement d'une conodale) et l'étendue de pénétration de la zone diphasique dans le diagramme.

#### ❖ Taux de récupération

Réalisons un bilan matière entre la charge d'une part, l'extrait et le raffinat désolvantés d'autre part. Si on appelle  $\beta_d$  le nombre de moles d'extrait désolvanté obtenu à partir d'une mole de charge, on a par bilan sur l'éthanol :

$$x_A^{(F)} = \beta_d x_A^{(E')} + (1 - \beta_d) x_A^{(R')}$$

ce qui permet de déterminer

$$\beta_d = \frac{x_A^{(F)} - x_A^{(R')}}{x_A^{(E')} - x_A^{(R')}} = 0,674$$

On en déduit enfin le taux de récupération de l'éthanol dans l'extrait désolvanté :

$$\tau_A^{(E')} = \frac{\beta_d x_A^{(E')}}{x_A^{(F)}} = 0,945$$

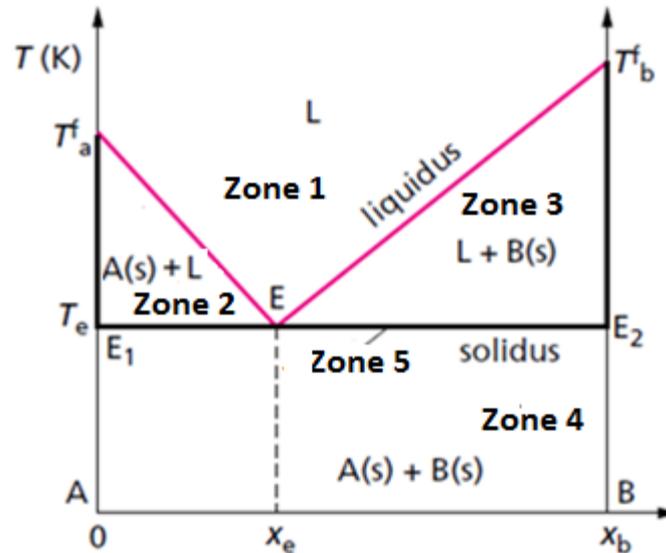
Le taux de récupération de l'éthanol dans l'extrait est le même que celui dans l'extrait désolvanté (puisque en enlevant le solvant de l'extrait, on conserve la quantité d'éthanol qu'il contient). Pour qu'on puisse effectuer une séparation, il faut que la quantité de solvant rajoutée conduise le mélange global dans le domaine diphasique.

### III.3 Mélange liquide-solide

#### III.3.1 Diagramme binaire solide-liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

Sur le diagramme de la figure **ci-dessous**, les différentes zones sont :

- ✓ **zone 1** : liquide (1 phase) ;
- ✓ **zone 2** : liquide + solide A (2 phases) ;
- ✓ **zone 3** : liquide + solide B (2 phases) ;
- ✓ **zone 4** : solide A + solide B (2 phases) : alliages hétérogènes en toute proportion ;
- ✓ **zone 5** : liquide + A solide + B solide (3 phases).



**Figure III.7 :** Diagramme binaire solide liquide avec miscibilité nulle ou partielle à l'état solide

La ligne horizontale est un invariant. La traversée de l'invariant, lors du chauffage ou du refroidissement se fait à température constante. Tant que l'on est en présence des trois phases, la température reste fixe à la valeur  $T_e$ . Dès que l'une des trois phases a disparue, la température varie à nouveau (zones 2, 3 ou 4). Le point de rencontre des deux branches du liquidus avec le solidus, le point E, est un point particulier du diagramme. Un mélange de composition change d'état physique à température constante  $T_e$ . Le mélange de composition  $x_e$  est appelé mélange eutectique, et le point est appelé point eutectique. Il correspond à l'équilibre :



### III.4 Diagramme des activités et solubilités

#### III.4.1 Diagramme des activités

##### III.4.1.1 L'activité des éléments en solution:

###### ➤ Définition de l'activité:

Les éléments qui constituent une solution liquide ou solide ont une tension de vapeur qui à l'état pur est fonction de la température nous l'appellerons  $P_i^\circ$  et lorsque un élément contient un autre élément en solution sa tension de vapeur n'est plus  $P_i^\circ$  mais  $P_i$  et plus petit que  $P_i^\circ$ .

Dans la plus part des cas on peut considérer la vapeur comme un gaz parfait, car les pressions mises en jeux sont très faibles. Dans ces conditions on définit l'activité de l'élément  $i$  comme :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

#### III.4.1.2 L'activité d'une solution régulière " loi de Raoult":

La clé de cette expression de l'activité d'une espèce en solution a été apportée par le chimiste français François Raoult, qui a mesuré les pressions de vapeur de mélanges binaires de liquides volatiles. Plus précisément, il a mesuré la pression de la vapeur de chaque composant en équilibre avec la solution.

Raoult a démontré que la pression de vapeur partielle d'une espèce  $i$  dans un mélange est proportionnelle à sa fraction molaire dans la solution et à sa pression de vapeur quand elle est pure:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0}$$

Où  $P_i$  : la pression de vapeur partielle de  $i$  au-dessus de la pression de la solution

$x_i$  : la fraction molaire de l'espèce  $i$  en solution

$P_i^0$  : la pression de vapeur de l'espèce pure.

Une solution hypothétique régulière qui, sur l'éventail des compositions allant de l'espèce  $A$  pure à l'espèce  $B$  pure, respecte la loi de Raoult, est appelée une solution idéale (Fig I.4).

#### III.4.1.3 L'activité d'une solution diluée " loi Henry" :

Toutefois, la loi de Raoult ne décrit pas bien la pression de vapeur du soluté car dans une solution diluée, le soluté est loin de se trouver dans sa forme pure. Dans une solution diluée, chaque molécule de soluté est entourée d'un solvant presque pur, de sorte que son environnement est tout à fait différent de celui du soluté pur et il est fort improbable que sa pression de vapeur puisse être rapportée à celle du soluté pur.

Le chimiste anglais William Henry a découvert qu'une relation linéaire différente existe entre la pression de vapeur d'un soluté volatil  $B$  et sa fraction molaire dans une solution:

$$P_i = \alpha x_i$$

Où  $\alpha$  est une constante caractéristique du soluté. Alors l'activité s'écrit:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Avec le coefficient de l'activité qui peut être supérieur ou inférieur à 1, et il exprime les déviations de l'activité d'un constituant  $i$  par rapport à l'idéalité.

Au niveau moléculaire, la loi de Henry dit que la vitesse à laquelle les molécules de soluté s'échappent est proportionnelle à leur concentration.

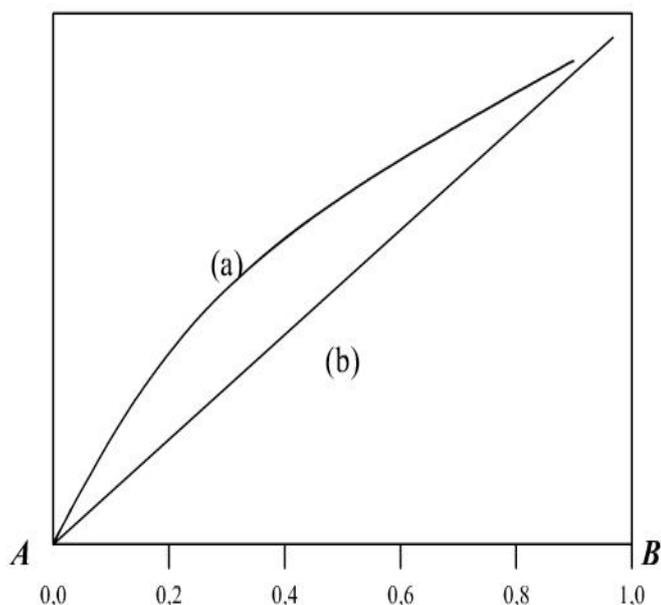


Figure III.8 : Courbe d'activité de l'élément (B)

(a) Lois de Henry

(b) Lois de Raoult

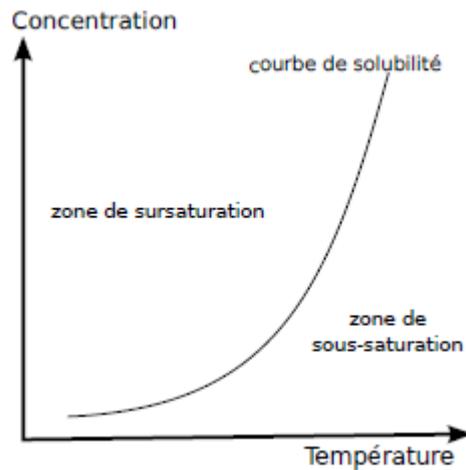
### III.4.2 Diagramme des solubilités

#### ➤ Définition de la solubilité

Il s'agit de la quantité maximale d'un composé qu'une phase peut supporter dans les conditions de température, de pression et de composition chimique. Ce n'est qu'une propriété de ce qui est soluble ou de ce qui peut se dissoudre dans un liquide ou dans un solvant. C'est également la faculté que possède une substance à passer en solution.

On appelle l'équilibre liquide-solide la *solubilité* (figure III.9). La modélisation de la solubilité est généralement complexe, d'où une avancée moins importante dans ce domaine que dans celui des équilibres entre fluides. Cette difficulté provient de la complexité des molécules impliquées (molécules pharmaceutiques par exemple). En effet, ces

dernières sont de tailles importantes et sont beaucoup plus riches structurellement .De plus, une unique molécule peut présenter plusieurs formes cristallines. On parle alors de *polymorphisme*.



**Figure III.9:** Courbe de solubilité classique d'un soluté dans un solvant ou un mélange de solvants.

**a) Système à deux composants**

➤ **Solubilité complète**

Ex. : Ni - Cu

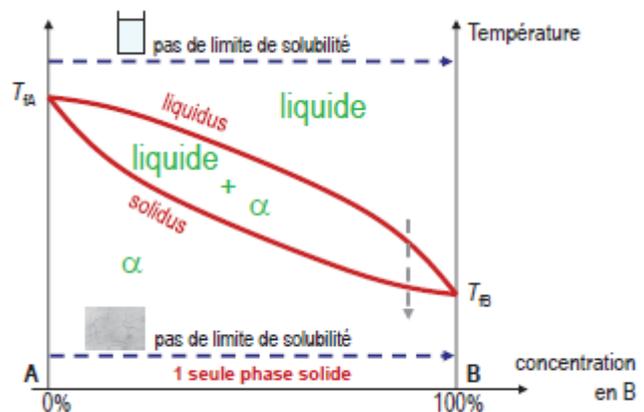
Au – Ag (électrum)

MgO - NiO

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

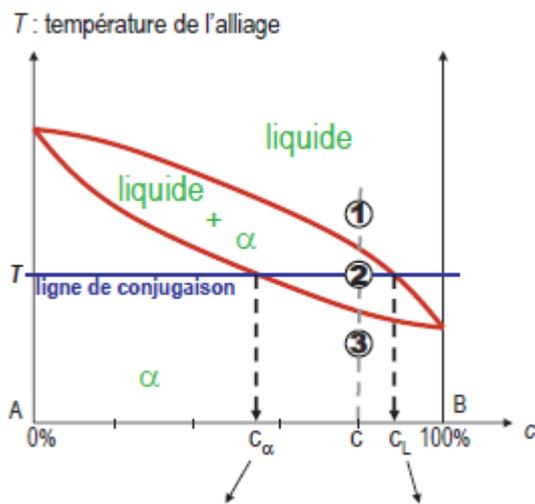
Très rare pour polymères

$\alpha$  : solution solide

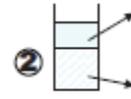


**b) Compositions des phases**

➤ **Ligne de conjugaison**



Liquide de concentration  $c$



Liquide de concentration  $c_L$   
(qui augmente lors du refroidissement)

Solution solide  $\alpha$  de concentration  $c_\alpha$   
(qui augmente lors du refroidissement)



Solution solide  $\alpha$  de concentration  $c$

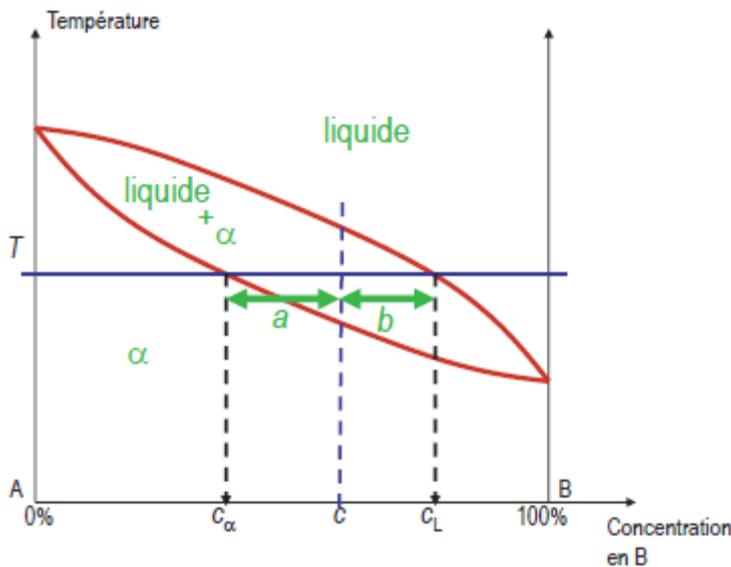
Concentration de B dans la phase  $\alpha$

Concentration de B dans la phase liquide

$C$  : la concentration moyenne de B dans l'alliage

c) Proportion des phases

➤ Règle des segments inverses

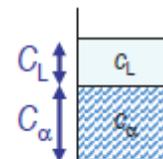


Proportion de liquide :

$$C_L = \frac{a}{a+b} = \frac{c - c_\alpha}{c_L - c_\alpha}$$

Proportion de solide  $\alpha$  :

$$C_\alpha = \frac{b}{a+b} = \frac{c_L - c}{c_L - c_\alpha}$$



$$C_L + C_\alpha = 1 = 100\%$$

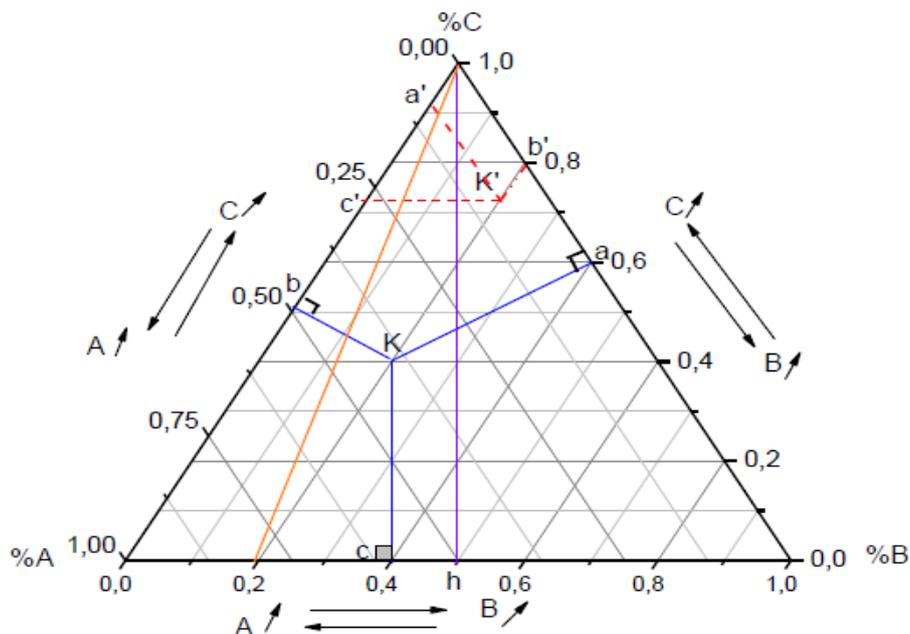
### III.5 Application aux mélanges ternaires

#### III.5.1 Représentation d'équilibre :

De tels systèmes ternaires sont représentés par des triangles, soit équilatéraux, dont les côtés sont gradués en fraction massique/ou molaire des constituants, soit par des triangles isocèles dont les côtés de l'angle droit sont gradués en fraction massique des constituants. Les sommets du triangle correspondant au corps pur, les points se trouvant sur les côtes correspondant aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondant au mélange ternaire.

#### III.5.2 Lecture des diagrammes ternaires :

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle, on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100%) A-B, B-C, A-C chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C s'agit donc de positionner le point représentatif de la proportion de chaque constituant sachant que  $\% A + \% B + \% C = 100 \%$ . La figure (III.10) rappelle les règles de lecture du diagramme.



**Figure III.10 :** Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières :

1- Pour un mélange ternaire (K, la somme des distances perpendiculaires aux cotés  $K_a + K_b + K_c$  est égale à la longueur de la hauteur  $Ch$  du triangle ABC. La hauteur  $Ch$  représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100% de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\%A = K_a = 40\% \text{ A}, \%B = K_b = 20\% \text{ B},$$

$$\%C = K_c = 40\% \text{ C}$$

$$\text{Soit } Ch = 100\% = K_a + K_b + K_c = 1.$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2-On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire  $K'$  en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle  $Ca' + Cb' + Ac'$  est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

$CA = Ca' + a'c' + c'A$ , soit  $CA = CB = AB = 100\% = Ca' + Cb' + Ac'$  et les fractions de Chaque constituants sont :  $\%A = Ka' = 10\% \text{ A}$ ,  $\%B = Kb' = 20\% \text{ B}$ ,  $\%C = Ac' = 70\% \text{ C}$ .

3-Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20% de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...etc.

#### ➤ Méthode 1 :

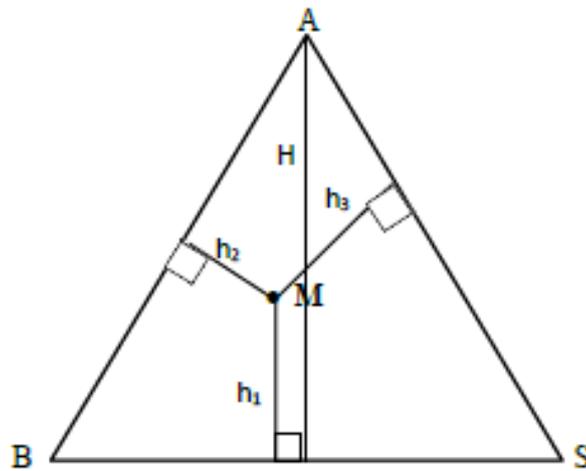
**Par définition** : La somme des hauteurs perpendiculaires issues d'un point M vers les trois cotés du triangle est égale à la hauteur du triangle ;  $H = h_1 + h_2 + h_3$

Soit un triangle équilatéral dont la hauteur est supposée unitaire H ( $H=1$ ), à partir du point M on trace des segments perpendiculaires aux trois cotés du triangle on trouve :

- La composition en A :  $x_A = h_1/H$  ;

- La composition en B :  $x_B = h_3/H$  ;

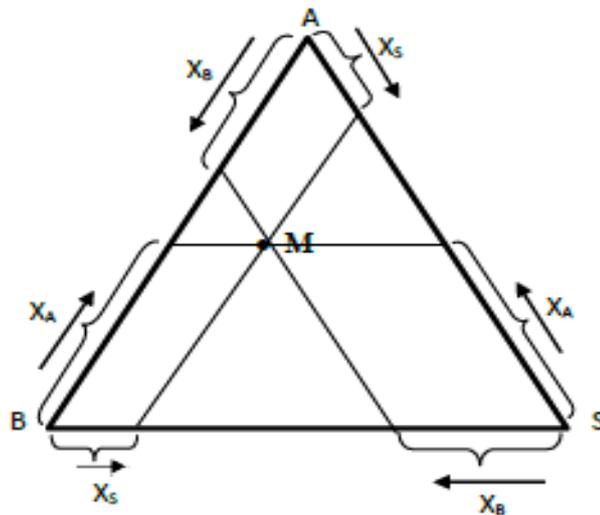
- La composition en S :  $x_S = h_2/H$ , avec  $x_A + x_B + x_S = 1$  ou 100%.



➤ **Méthode 2 :**

- Cette méthode consiste à tracer des parallèles aux trois cotés du triangle passant par le point M.

**Avec :**  $x_A + x_B + x_S = 1$  ou 100%.



**III.5.2.1 Détermination de la composition d'un mélange ternaire**

• **Méthode analytique**

Considérant un mélange ternaire (A+B+S) de masse R qui est mélangé à une solution ternaire (A+B+S) de masse E de compositions distinctes.

**Solution 1 :** masse E de composition  $x_{AE}$ ,  $x_{BE}$  et  $x_{SE}$

**Solution 2 :** masse R de composition  $x_{AR}$ ,  $x_{BR}$  et  $x_{SR}$

Si on mélange E et R on obtient un mélange ternaire de masse M de composition intermédiaire entre E et R tel que :  $M = E+R$ .

Comment déterminer dans ce cas la composition du mélange M ?

• **Bilan massique global**

$$E+R= M$$

• **Bilan massique sur le soluté**

$$E. x_{AE}+R. x_{AR} = M. x_{AM}$$

• **Bilan massique sur le solvant**

$$E. x_{SE}+R. x_{SR} = M. x_{SM}$$

• **Bilan massique sur le diluant**

$$E. x_{BE}+R. x_{BR} = M. x_{BM}$$

On résous ce système d'équations pour déterminer la composition du mélange M.

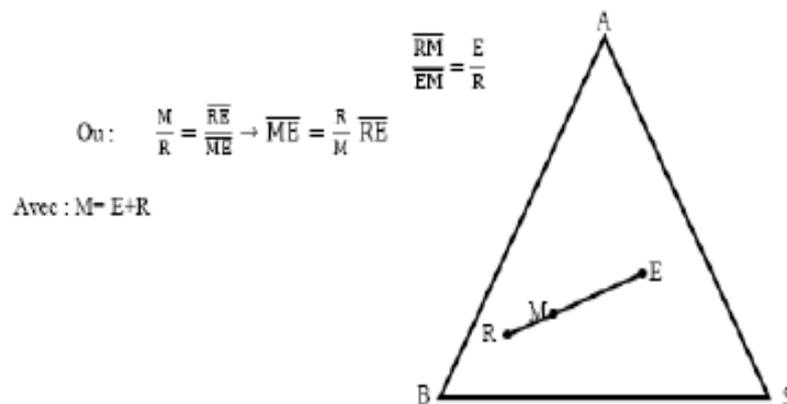
✓ **Méthode graphique (Règle du bras de Levier)**

Si on connaît la composition de E et de R, on peut les positionner à l'intérieur du triangle.

Le mélange de E et R donne une solution M qui se trouve sur le segment qui relie les points ternaires E et R.

Comment dans ce cas trouver la position du point M sur ce segment pour lire sa composition ?

La position du point M sur la droite ER est donnée par le rapport des longueurs :



### III.5.3 Types de diagrammes :

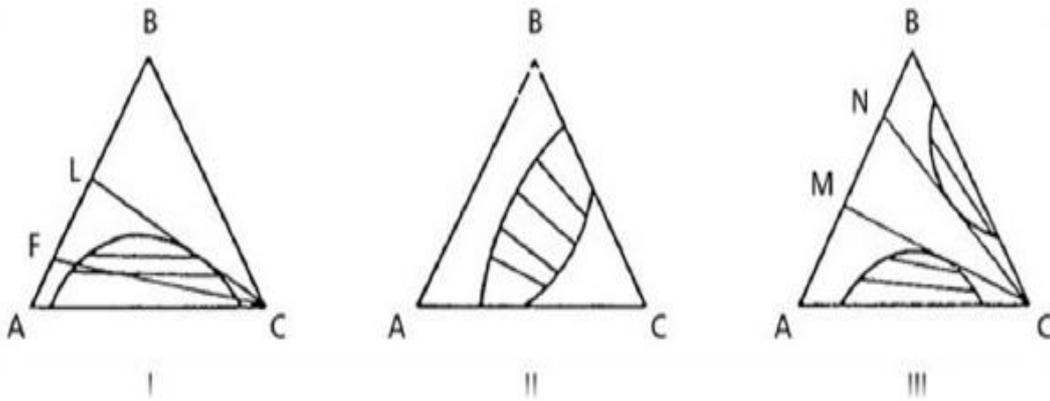
À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivants, figure (III.11).

-Les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions ;

- L'un des mélanges binaires présente une lacune (solubilité partielle) de miscibilité

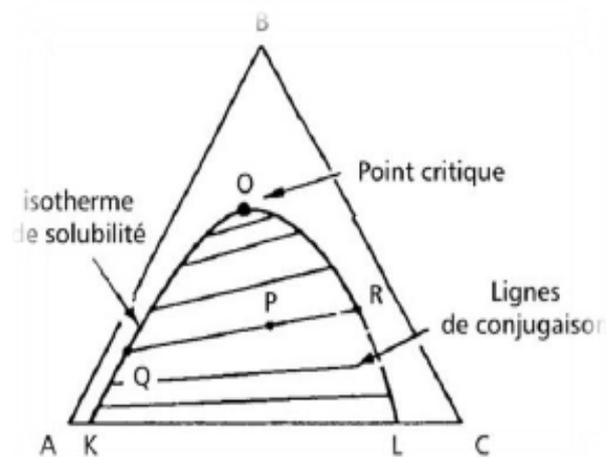
(type I) ;

- Deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (type II) ;
- Les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (type III) ;



**Figure III.11 :** Types de systèmes ternaires.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide. Le cas le plus fréquent, c'est le diagramme du type I, sera considéré dans ce qui suit. Pour représenter le système, on utilise un diagramme isotherme étant donné que la solubilité varie avec la température et très peu avec la pression. Sur le diagramme de la figure (III.12), B est miscible en toutes proportions avec A et C, mais A et C ne sont pas totalement miscibles.



**Figure III.12 :** Diagramme isotherme.

La courbe binodale (ou l'isotherme de solubilité) partage le diagramme en

deux régions; en dessous de la courbe il y a un système ternaire à deux phases, en dessus le système est homogène.

Dans la zone d'immiscibilité, si P est le point représentatif d'un système, les points Q et R représentant les compositions des deux phases sont fixés. La droite qui joint Q et R passe par P ; on l'appelle ligne de conjugaison ou ligne d'équilibre. Les points Q et R sont dits points conjugués. Il existe un point limite O qui est à lui-même son propre conjugué et que l'on appelle point critique.

Le tronçon KO, relatif à des phases riches en diluant, constitue en extraction liquide-liquide, le lieu des compositions des raffinats, alors que le tronçon OL, se rapportant à des phases riches en solvant, est le lieu des compositions des extraits.

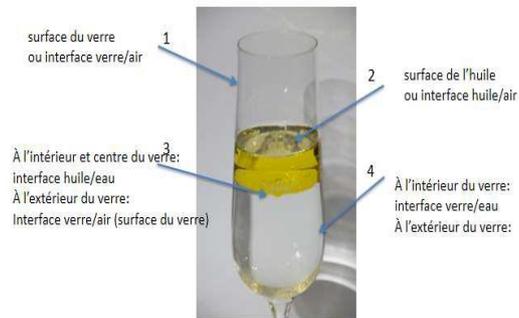
La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. Pour les systèmes à plus de quatre constituants, une représentation graphique complète devient très difficile. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires.

### III.6 Surfaces et Interfaces

Deux phases A et B coexistent, elles sont nécessairement séparées par une zone, qu'on peut définir comme la portion de l'espace qui sépare les deux phases homogènes et dans laquelle les propriétés du milieu sont différentes de celle de la phase homogène A et de celles de la phase homogène B. L'épaisseur de cette zone peut varier de 1 à plusieurs nanomètres, d'une couche monomoléculaire à plusieurs couches. On appelle ainsi cette zone une surface ou bien une interface. Ces deux termes sont souvent confondus, cette ambiguïté sera vite levée en définissant ces deux notions en disant que :

- **Une surface** : Partie extérieure (d'un corps), qui le limite en tous sens et qui est directement accessible. C'est donc la frontière physique entre une phase liquide ou solide et sa propre vapeur, ou un vide (l'air). A l'échelle microscopique c'est un nombre de couches atomiques dans lesquelles les propriétés sont différentes de celles des couches internes.

- **Une interface:** C'est la frontière physique entre deux phases condensées (ex. solide-solide, liquide-liquide). Ou entre une phase condensée et une vapeur autre que la sienne.



**Figure III.13 :** Surfaces et interfaces

**Exercices****Exercice 1**

Le mélange binaire LiCl-KCl donne un eutectique à  $T = 625$  K, sous la pression standard, pour une composition de 55 % (en masse) en KCl. On supposera les deux solides non miscibles et le mélange liquide idéal.

- Donner la composition en fraction molaire de KCl du mélange eutectique.
- Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange de composition de l'eutectique ?
- Donner l'allure « approximative » du diagramme binaire liquide-solide isobare en fonction de la fraction molaire de KCl. Nommer les courbes.
- Quelles sont les espèces et leur état physique dans les différents domaines du diagramme ainsi que sur l'isotherme  $T = 625$  K?
- Comment ces diagrammes binaires sont-ils tracés expérimentalement ?

Détailler succinctement.

Masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

$$M_{\text{Cl}} = 35,5 \quad M_{\text{K}} = 39,1 \quad M_{\text{Li}} = 6,9$$

Températures de fusion sous 1 bar :

$$T_{\text{fus}(\text{LiCl})} = 883 \text{ K} \quad T_{\text{fus}(\text{KCl})} = 1043 \text{ K}$$

## Solutions

## Exercice 1

a. Nous allons transformer la fraction massique de KCl  $w_1$  en fraction molaire  $x_1$ .

$$w_1 = m_{\text{KCl}} / (m_{\text{KCl}} + m_{\text{LiCl}}) = n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}} / (n_{\text{KCl}} M_{\text{KCl}} + n_{\text{LiCl}} M_{\text{LiCl}}) = 74,6 n_{\text{KCl}} / (74,6 n_{\text{KCl}} + (42,4 n_{\text{LiCl}})) = 0,55$$

$$\text{Soit } n_{\text{LiCl}} = 1,44 n_{\text{KCl}}$$

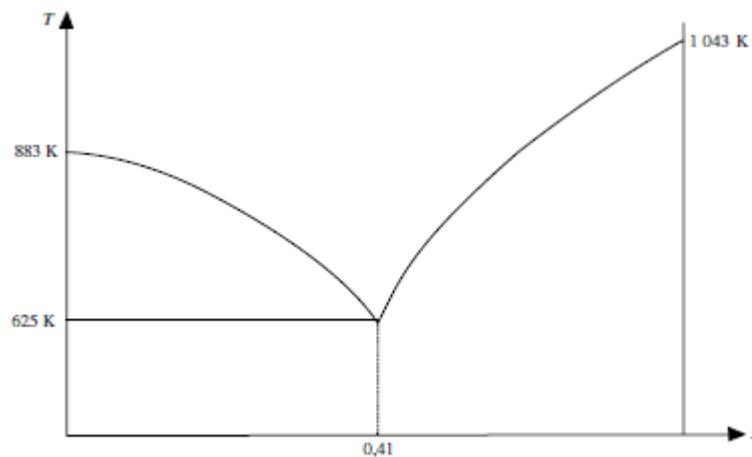
$$x_1 = n_{\text{KCl}} / (n_{\text{KCl}} + n_{\text{LiCl}}) = n_{\text{KCl}} / (n_{\text{KCl}} + 1,44 n_{\text{KCl}}) = 1 / 2,44 = 0,41$$

La fraction molaire en KCl du mélange eutectique est donc de 41 %.

b. Le mélange correspondant à l'eutectique est le mélange possédant la température de solidification la plus faible. C'est également le seul mélange qui se comporte comme un corps pur.

De plus, la composition de l'eutectique ainsi que sa température de cristallisation sont parfaitement définies.

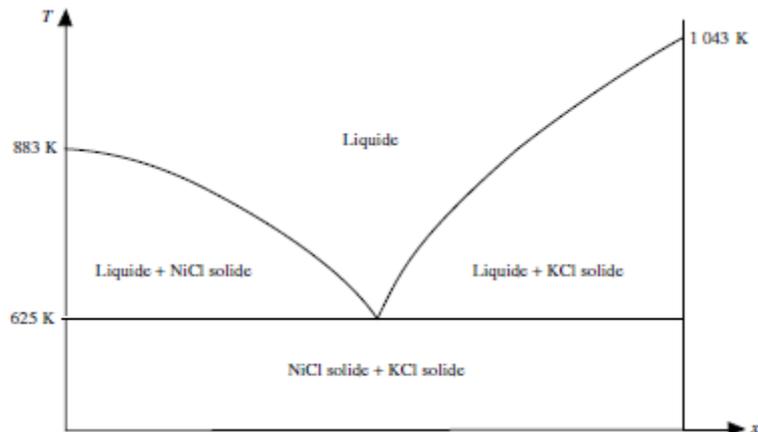
c. Le diagramme a l'allure classique d'un binaire de deux solides non miscibles en équilibre avec une phase liquide.



La courbe supérieure est la courbe de liquidus, c'est-à-dire la courbe qui indique la composition de la phase liquide.

Les deux droites verticales à gauche et à droite correspondent aux droites de solidus et s'arrêtent aux températures de fusion des deux solides (respectivement LiCl à gauche et KCl à droite).

d. La composition des différents domaines ainsi que leur nature physique sont données sur le diagramme ci-dessous :



e. Pour déterminer les diagrammes binaires, on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges. Ces courbes de refroidissement changent de pente lors du passage de liquide à solide, puis présentent un palier à la température de l'eutectique, pour continuer à refroidir ensuite. Chaque courbe permet donc de déterminer le diagramme point par point.

## **Chapitre IV : Thermodynamique des équilibres chimiques**

## IV.1 Affinité chimique et équilibres chimiques

### IV.1.1. Affinité chimique

Pour une transformation élémentaire d'un système ouvert, on a :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Si le système n'évolue que par transformation physico-chimique, les variations des quantités de matière sont liées à l'avancement  $d\xi$  de la réaction :

$$dG = VdP - SdT + (\sum_j \nu_j \mu_j) d\xi$$

Comme  $G$  est fonction d'état, on a

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  est noté  $\Delta_r G$  et appelé enthalpie libre de la réaction. Il en résulte une autre façon d'écrire  $dG$  :

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

L'affinité chimique  $\mathcal{A}(\xi)$  d'un système pour réaction chimique  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_i B_i$  est :

$$\mathcal{A}(\xi) = -\Delta_r G(\xi) = - \sum_{\text{tous les constituants}} \nu_j \mu_j(\xi) = - \left( \frac{\partial G(\xi)}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$\nu_j$  : Coefficient stœchiométrique algébrique.

L'affinité chimique standard  $\mathcal{A}^\circ$  est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de la température :

$$\mathcal{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ = - \sum \nu_j \mu_j^\circ$$

### Lien avec l'entropie produite par irréversibilité

Soit un système fermé quelconque éventuellement siège de la réaction chimique :  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ . Au cours d'une transformation élémentaire du système, à  $T$  et  $P$  constants :

$$dG_{T,P} = d(U + PV - TS) = dU + PdV - TdS = \delta Q - TdS = -T\delta S_p \text{ car } dS = \delta S_r + \delta S_p = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_p$$

Comparons avec l'expression de  $dG_{T,P}$  découlant de la définition de l'affinité chimique :  $dG_{T,P} = -\mathcal{A}d\xi$ . On obtient la relation dite « de De Donder » :  $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_p$ .

### Condition d'équilibre

L'équilibre chimique  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$  est réalisé lorsque  $G_{T,P}$  est minimum (vis-à-vis de l'avancement), par exemple, lorsque  $dG_{T,P}$  est nul ou encore lorsqu'il n'y a plus production d'entropie par réaction chimique ( $\delta S_p = 0$ ). Les égalités ci-dessus montrent qu'alors, l'affinité chimique du système pour la réaction  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$  est nulle.

« Équilibre chimique  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$  réalisé »  $\Leftrightarrow$  l'affinité chimique du système pour cette réaction est nulle :  $A = 0$ .

### Critère thermodynamique d'évolution spontanée

Soit un système hors équilibre, susceptible de réagir selon  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ . Son affinité chimique pour cette réaction est donc non nulle.

Ce système peut donc évoluer. Cette évolution, nécessairement irréversible (second principe), s'accompagne d'une création d'entropie :  $\delta S_p > 0$ . D'après la relation de De Donder, le produit  $A d\xi$  est donc positif :

Le sens d'évolution spontanée est tel que  $\delta S_p > 0$  i.e.  $A d\xi > 0$

- si  $A > 0$ , alors le sens d'évolution spontanée est tel que  $d\xi > 0$  : sens  $\rightarrow$
- si  $A < 0$ , alors le sens d'évolution spontanée est tel que  $d\xi < 0$  : sens  $\leftarrow$

**Remarque:** Ceci est conforme au sens français du mot « affinité » : si le système a une affinité chimique positive, il va réagir dans le sens  $\rightarrow$ , inversement, si le système a une affinité chimique négative, il va réagir dans le sens  $\leftarrow$ . En effet,  $A$  est algébrique, par convention c'est l'affinité du système pour la réaction écrite de gauche à droite, par exemple dans le sens direct  $\sum \alpha_i A_i \rightleftharpoons \sum \beta_k B_k$ .

**Conséquence:** quand une réaction chimique se déroule de façon spontanée, dans des conditions monothermes et monobares, l'affinité chimique du système évolue depuis sa valeur initiale jusqu'à la valeur 0 si l'équilibre est atteint.

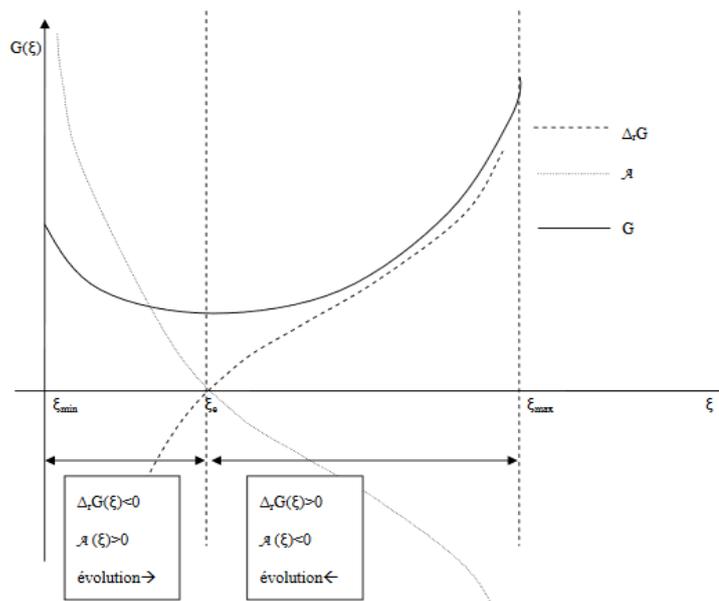


Figure IV.1 : L'évolution thermique

**Remarque:** il se peut que le système n'évolue plus par pénurie d'un des constituants ou parce que la cinétique de la réaction est infiniment lente; on a alors  $\delta S_p=0$  car  $d\xi=0$ , mais l'affinité chimique elle,  $A$ , n'est pas nulle et l'équilibre chimique n'est pas réalisé. Il y a seulement « non évolution », mais pas " équilibre chimique".

Pour le système physico-chimique, nous allons voir que l'on peut également exprimer l'affinité chimique en fonction de l'état du système, le paramètre qui caractérise l'état du système étant ce qu'on appelle le « quotient réactionnel  $Q$  », lequel s'exprime en fonction des activités des constituants.

### Expression de l'affinité

En explicitant les potentiels chimiques des différents constituants du système, l'affinité chimique s'écrit :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\sum v_j \mu_j = -\sum v_j (\mu_j^\circ + RT \ln a_j) = -\sum v_j \mu_j^\circ - RT \sum \ln a_j^{v_j} = -\sum v_j \mu_j^\circ - RT \ln \left( \prod a_j^{v_j} \right)$$

1.  $-\sum v_j \mu_j^\circ$  est la valeur de l'affinité quand tous les constituants sont dans leur état standard (activité 1) : c'est l'affinité chimique standard  $A^\circ$ , opposée de l'enthalpie libre standard de réaction.
2. Le produit  $(\prod a_j^{v_j})$  des activités de tous les constituants  $C_j$  à la puissance le coefficient stœchiométrique algébrique  $v_j$ , caractérise l'état du système à l'instant

$$Q = \frac{\prod_{\text{produits}} a_k^{\beta_k}}{\prod_{\text{réactifs}} a_i^{\alpha_i}}$$

considéré, il est appelé *quotient de réaction* ou *quotient réactionnel*, il est noté  $Q$  (ou parfois  $\Pi$ ).  $Q$  s'écrit aussi (d'où le nom de quotient) :

Finalement, l'affinité s'écrit :

$A = A^\circ - RT \ln Q$  avec  $A^\circ = -\gamma_j \mu_j^\circ = -\Delta G^\circ$  affinité chimique standard et  $Q_j = \prod a_j^{v_j}$  quotient de réaction.

□ **Rappel** : Pour un gaz parfait  $a_j = P_j/P^\circ$  où  $P_j = (n_j/n) P = x_j P$ ,  $n = \sum n_j$  nombre totale de moles gazeuses et  $P = \sum P_j$  pression totale.

1. Pour une phase condensée seule ou le solvant d'une solution idéale,  $a_j = 1$ .
2. Pour tout soluté d'une solution idéale,  $a_j = c_j/c^\circ$ .

## Les types des équilibres chimiques

### Equilibre vrai

C'est un état d'équilibre pour lequel toutes les variables d'état restent constantes au cours du temps. Mais, tous les flux, y compris celui d'énergie doivent être nuls => l'uniformité de la température sur le système.

Le système ne doit pas être bloqué par les frottements (faux équilibre) => sa tendance à l'évolution doit être compensé uniquement par la valeur déterminée des actions qu'il subit à l'extérieur.

L'équilibre vrai doit être bien distingué des états stationnaires, qui impliquent des flux, bien que les valeurs des variables d'état y restent aussi constantes au cours du temps. La notion équilibre vrai est elle même étroitement liée à celle de transformation

réversible.

### Equilibre Thermique

Un système est en équilibre thermique lorsque les variables macroscopiques qui le caractérisent ( $P$ ,  $T$ , ...) ne varient plus au cours du temps. Un système est dans un état d'équilibre s'il ne présente aucune tendance non compensée à un changement d'état.

Un système n'est pas dans un état d'équilibre si un changement d'état peut survenir spontanément, soit par des perturbations finies ou infinitésimales imposées au système soit par des perturbations internes au système (fluctuations de la densité par exemple).

On peut faire une analogie avec la mécanique. En mécanique, on étudie la fonction énergie potentielle qui doit être minimum à l'équilibre et en thermodynamique, on étudie l'équilibre *via* des considérations sur les potentiels thermodynamiques. Si l'on poursuit cette analogie, on voit qu'il existe différents types d'équilibre :

- ❑ **stables**, c'est-à-dire correspondant à *minimum global* d'énergie (point A de la figure ci-dessous);
- ❑ **instables**, c'est-à-dire tels que pour toute perturbation infinitésimale autour de la position d'équilibre le système a tendance à s'éloigner de celle-ci (point B);
- ❑ **métastables**, c'est-à-dire localement stables mais globalement instables (point C), ce qui signifie que si la perturbation autour de la position d'équilibre n'est pas trop importante, le système retourne vers cet état d'équilibre, mais que si la perturbation est trop importante, le système évolue vers un autre état d'équilibre plus stable (point A);
- ❑ **stables contraints**, c'est-à-dire que le système est stable grâce à l'application d'une contrainte extérieure, mais qu'il devient instable si cette contrainte est relaxée (point D)

Les perturbations dont on parle pour écarter le système de son état d'équilibre initial peuvent correspondre soit à des forces extérieures (pression par exemple liée à des vibrations), soit à des variations locales.

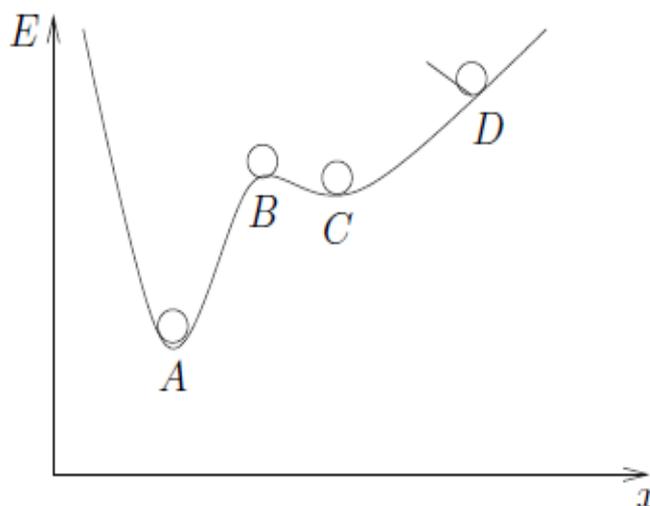


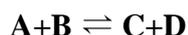
Figure IV.2 : Différents états d'équilibre mécanique

La condition de stabilité s'écrit :  $\Delta S < 0$ .

Puisque, d'après le second principe, l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître, cette condition traduit l'impossibilité d'évolution thermodynamique du système, ce qui signifie bien que cet état d'équilibre est stable.

#### IV.1.2 Equilibre d'un système en réaction chimique

Considérons un système fermé qui est le siège de la réaction chimique suivante :



Lorsqu'on part d'un état initial quelconque du système, la thermodynamique chimique indique que ce système va évoluer de façon à minimiser son enthalpie libre  $G$ . Selon l'état de départ, cette évolution pourra se faire soit dans le sens 1 (sens direct), soit dans le sens 2 (sens indirect).

Un système physico-chimique évoluera de manière irréversible jusqu'à ce qu'il atteigne un état dans lequel l'équilibre thermique et mécanique est atteint et dont la composition des espèces (réactifs et produits) ne varie plus. Cet état est appelé état d'équilibre du système physico-chimique.

On peut distinguer deux cas :

- Le mélange à l'équilibre a des concentrations significatives tant en produits qu'en réactifs.

On parlera de réaction limitée.

• Le mélange à l'équilibre a des concentrations en produits très largement supérieures à celles en réactifs. On parlera dans ce cas de réaction totale.

*Un équilibre chimique est un état de non évolution d'un système qui résulte d'une réaction chimique limitée dans les deux sens. Il est réversible, il peut être déplacé dans un sens ou dans l'autre si on modifie l'une de ses variables d'état (P, T, C).*

#### IV.1.1 Notion de phase, équilibre homogène et hétérogène

##### 1. Phase

La notion de **phase** recoupe en partie la notion plus familière d'état de la matière. Les trois états usuels de la matière que sont le gaz, le liquide et le solide constituent en effet trois phases distinctes. Les deux notions ne se confondent pas pour autant : un système composé de deux liquides non miscibles comme l'eau et l'huile est bien composé de deux phases différentes, bien qu'il soit dans un seul état (liquide).

Tout ensemble homogène sera désigné par le terme : *phase*.

On caractérisera un équilibre par son nombre de parties homogènes ou nombres de phases  $\phi$ .

- Un mélange de gaz forme toujours une seule phase.
- Un mélange de solides forme autant de phases que de solides.
- Pour les liquides, tout dépend de leurs miscibilités.

L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect homogène ou d'aspect hétérogène.

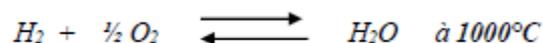
Selon le cas, on distingue deux types d'équilibres :

##### 2. Équilibre homogène

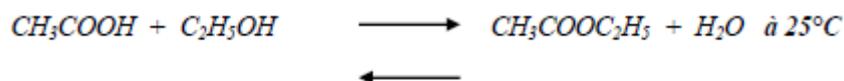
Les substances sont toutes à l'état gazeux, ou toutes à l'état liquides entièrement miscibles, ou encore à l'état dissout dans un même solvant.

*Exemples :*

*Gazeux :*



*Liquide:*



*Solution:*



### 3. Équilibre hétérogène

Un équilibre hétérogène est un équilibre dans lequel coexistent des espèces n'appartenant pas à une même phase. On trouve un mélange d'espèces, solides, liquides ou gazeuses.

. Exemples :

Les changements d'état physique, ou de structure sont des équilibres hétérogènes

#### IV.1.2 Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

La formule de la constante d'équilibre a pu être mise en évidence sur base de résultats expérimentaux.



**A,B** = réactifs

**C,D** = produits

- **a,b,c,d** : coefficients stoechiométriques.
- **[A],[B],[C], [D]** : les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits.
- **P<sub>A</sub>, P<sub>B</sub>, P<sub>C</sub> et P<sub>D</sub>** les pressions respectives des réactifs et des produits.
- **X<sub>A</sub>, X<sub>B</sub>, X<sub>C</sub> et X<sub>D</sub>** les fractions molaires des réactifs et des produits.

K<sub>c</sub> = notation de la constante d'équilibre exprimée en fonction des concentrations.

La loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_c = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

K<sub>c</sub> ne dépend que de la température.

- Si K<sub>c</sub> est grand on tend vers la réaction complète.
- Si K<sub>c</sub> est très petit on tend vers une réaction impossible.

La loi d'action de masse relative aux pressions partielle s'écrit :

$$K_p = (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b$$

K<sub>p</sub> ne dépend que de la température.

La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_x = (X_C)^c \cdot (X_D)^d / (X_A)^a \cdot (X_B)^b$$

K<sub>p</sub> ne dépend que de la température.

#### IV.1.3 Relation entre les trois constantes K<sub>p</sub>, K<sub>c</sub> et K<sub>x</sub> :

D'après l'équation des gaz parfaits que :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \quad \Longrightarrow \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

Remplaçons les pressions partielles par leurs valeurs en fonction des concentrations :

$$K_p = \frac{(P_{B1})^{b_1} \cdot (P_{B2})^{b_2}}{(P_{A1})^{a_1} \cdot (P_{A2})^{a_2}} = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}} (RT)^{(b_1 + b_2) - (a_1 + a_2)}$$

$$\implies K_p = K_c (RT)^\Delta \quad \Delta = (b_1 + b_2) - (a_1 + a_2)$$

D'autre part, on sait que selon la loi des gaz parfaits la pression totale P est donnée par la relation :

$$P = \sum n_i RT/V$$

$P_i = n_i/V RT$  on également que  $X_i$ , la fraction molaire relative à un constituant i est :

$$X_i = n_i/\sum n_i \quad \rightarrow \quad X_i = P_i/P \quad \rightarrow \quad P_i = X_i P$$

En remplaçant les pressions partielles par leurs valeurs en fonctions des fractions molaires dans l'expression de  $K_p$ , on obtient :

$$K_p = \frac{(P_{B1})^{b_1} \cdot [P_{B2}]^{b_2}}{(P_{A1})^{a_1} \cdot (P_{A2})^{a_2}} = \frac{(X_{B1})^{b_1} \cdot (X_{B2})^{b_2}}{(X_{A1})^{a_1} \cdot (X_{A2})^{a_2}} P^{(b_1 + b_2) - (a_1 + a_2)}$$

$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta}$$

$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta = K_c (RT)^\Delta}$$

#### Remarque :

Si le système est en phase gazeuse, les trois constantes sont applicables, par contre, si le système est en phase liquide, on ne peut appliquer que  $K_x$  et  $K_c$ .

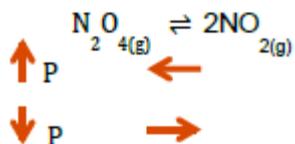
#### IV.1.4 Déplacement de l'équilibre (effet de différents facteurs sur l'équilibre)

- Puisqu'à l'équilibre les vitesses des réactions directes et inverses sont égales, les facteurs qui modifient les vitesses de réaction auront un effet sur l'équilibre.
- Si  $V$  réaction directe  $>$   $V$  réaction inverse :
- La formation de produit sera favorisée



Changement imposé	Schématisation
Augmentation de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$
Diminution de la température	$\text{Réactifs} \rightleftharpoons \text{Produits} + \text{Énergie}$
	$\text{Réactifs} + \text{Énergie} \rightleftharpoons \text{Produits}$

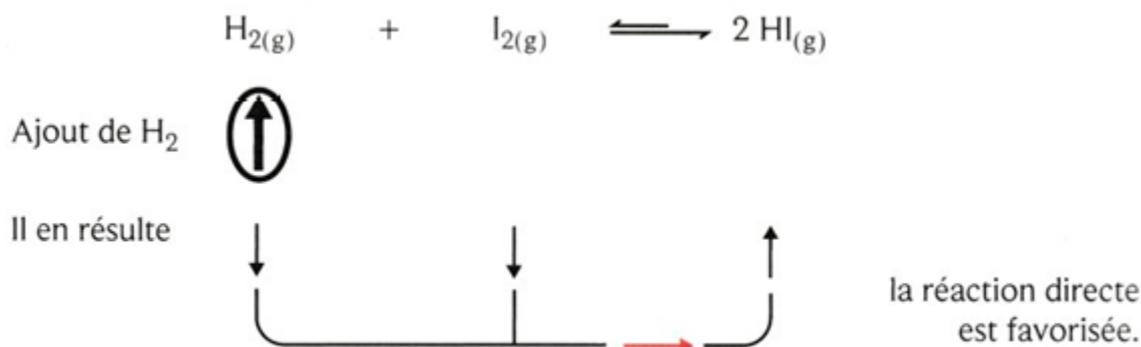
**b) Variation de la pression totale.** Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.



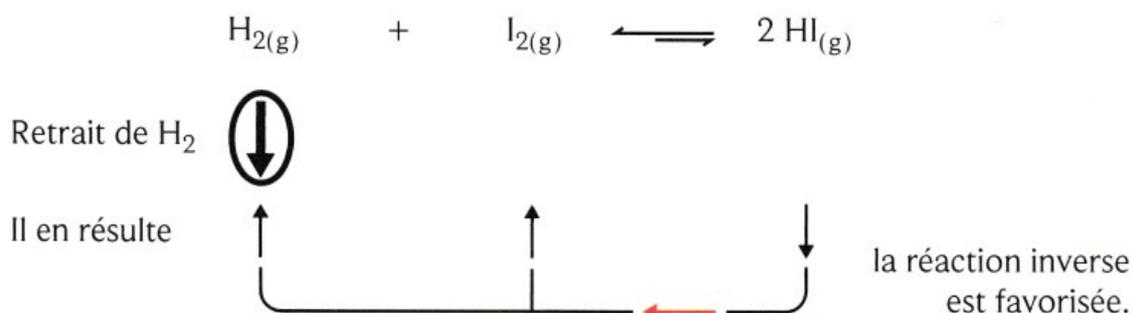
De même, si on diminue la pression, l'équilibre se déplacera du côté où il y a le plus grand nombre de moles afin de ré-augmenter cette pression.

**c) Effet des variations de concentration (ou de pression partielle).** Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.

- Il favorise alors la réaction directe, donc la formation de produits.



- En réalité, l'augmentation de la concentration d'un réactif augmente la vitesse de la réaction directe.
- À l'inverse, lorsqu'on diminue la concentration d'un des réactifs, le système cherche à l'augmenter et favorise ainsi la réaction inverse (formation de réactifs).



- En réalité, la vitesse de la réaction directe diminue et la réaction inverse devient donc plus rapide ce qui favorise la formation de réactifs.

#### IV.2 Réactions chimiques homogènes et hétérogènes

Il est important, tant d'un point de vue fondamental que d'un point de vue industriel, de savoir quelle est la *localisation* de la réaction chimique.

En cinétique chimique, on distingue ainsi deux grandes catégories de réactions :

- **les réactions homogènes** où la transformation a lieu au sein d'une seule phase, gazeuse ou liquide
- **les réactions hétérogènes** où la transformation a lieu à l'interface entre deux phases. Cette catégorie se subdivise en deux classes :

- les *réactions hétérogènes catalytiques* où le processus réactionnel se produit au contact entre la phase fluide (gazeuse ou liquide) et un solide réactif (catalyseur) qui participe à la réaction sans y être consommé, d'où le nom de *catalyse de contact* donné à ce type de transformation
- les *réactions hétérogènes proprement dites*, non catalytiques, où les réactifs appartiennent à des phases différentes. La combustion du carbone, l'attaque des métaux par les acides, l'oxydation des métaux... relèvent de cette catégorie. Notons que certaines réactions hétérogènes peuvent, toutefois, être accélérées par l'ajout de substances catalytiques : on a alors affaire à des *réactions hétérogènes catalysées*.

En fait, il n'est pas toujours facile de savoir si, dans des conditions déterminées, une réaction est homogène ou, au contraire, hétérogène au sens de la cinétique chimique, c'est-à-dire si les actes chimiques proprement dits de la réaction ont lieu au sein d'une phase ou, au contraire, à la surface de séparation de deux phases. De plus, certaines réactions impliquent, à la fois, des processus chimiques homogènes et des processus chimiques hétérogènes. Les exemples ci-dessous illustrent ces difficultés.

- a) A priori, une réaction se produisant dans un *système polyphasé*, soit une réaction hétérogène. Ce n'est pas toujours le cas ; elle peut relever, parfois, de la *cinétique homogène*.

Exemples :

- L'oxydation industrielle de substances organiques liquides fait intervenir les deux phases liquide et gazeuse, mais, en réalité, la réaction est purement *homogène*, entre le réactif liquide et l'oxygène dissous.
  - La décomposition thermique de l'éthanal en phase vapeur en présence d'un fil de platine chauffé vers 1000 °C ne relève pas de la catalyse hétérogène, contrairement à ce que l'on pourrait penser (le platine étant un catalyseur pour beaucoup de réactions chimiques). C'est une réaction *homogène*, thermique, qui se produit au voisinage du filament chauffé, celui-ci n'agissant que comme moyen de chauffage et n'ayant aucun rôle catalytique.
- b) A l'opposé du cas précédent, dans certaines *réactions hétérogènes catalytiques*, la transformation chimique ne serait pas localisée intégralement à la surface du catalyseur. Par exemple, dans la "dimérisation" oxydante du méthane l en présence de catalyseur, on pense que l'amorçage de la réaction se fait à la paroi du solide et que les

radicaux libres ainsi créés propagent des chaînes en phase homogène gazeuse. On a affaire, ici, à une *réaction mixte "hétéro-homogène"*.

- c) Assez fréquemment une réaction se produisant au sein d'une phase unique (essentiellement gazeuse) se révèle ne pas être une véritable réaction homogène, par suite de l'existence "*d'effets de parois*". La vitesse est alors fonction de la *nature de la paroi* et/ou du *rapport surface/volume* (S/V) du réacteur. Il est facile d'étudier l'influence de ces facteurs ; pour faire varier le rapport S/V, on modifie les dimensions du réacteur ou, mieux, on remplit ce dernier de fragments de la matière dont est constituée la paroi. On peut ainsi multiplier par un facteur de l'ordre de 10 ce rapport S/V.

Dans certains cas, on constate que la vitesse de réaction diminue lorsque le rapport S/V augmente. C'est ainsi, par exemple, que l'oxydation lente du méthane dans un réacteur en pyrex ou en silice se trouve ralentie par une augmentation du rapport S/V. De même, l'explosion que l'on peut produire dans des mélanges d'hydrocarbure et d'oxygène, ne se transmet pas à travers des tubes de diamètre inférieur à quelques millimètres. C'est d'ailleurs sur ce principe que reposent les mesures de sécurité prises pour prévenir les explosions dans les mines (lampes de mineur, empilages de sécurité).

Dans d'autres cas, on observe, au contraire, une augmentation de la vitesse de réaction avec le rapport S/V.

Ces "effets de parois" peuvent être dus :

- à une *réaction catalytique hétérogène*, indépendante de la réaction homogène et qui se produit en parallèle avec celle-ci ou à des *processus hétérogènes* étroitement liés aux processus homogènes : processus *d'amorçage hétérogènes* conduisant à une accélération de la réaction globale (si la termination reste homogène) ou, réciproquement, processus de *terminaison hétérogènes* dont la conséquence est une inhibition de la réaction (si l'amorçage reste homogène).

### IV.3 Equilibres de phase associé à une réaction chimique

#### IV.3.1 Grandeurs molaires standards de réaction :

##### 1) Définition :

L'enthalpie libre molaire standard de réaction :

$$\Delta_r G^o = \sum_{i,p.r.} \nu_i \mu_{i,mol}^o - \sum_{i,r.} \nu_i \mu_{i,mol}^o$$

De manière plus générale, on peut définir, pour toute variable d'état extensive X, une grandeur molaire standard de réaction.

#### IV.3.2 Bilan associé à une réaction chimique :

Dans cette partie, nous ferons le bilan des variations des différentes grandeurs d'états lors d'une réaction chimique et nous établirons le lien existant avec les grandeurs standards de réaction.

##### 1) Chaleur de réaction :

Le terme de chaleur de réaction est couramment employé pour la raison suivante. Les réactions chimiques sont faites dans des réacteurs, soit à volume constant, soit à pression constante. Expérimentalement, on réalise alors une mesure calorimétrique : Le mélange réactif est placé dans un calorimètre. Le cas le plus courant est le **calorimètre adiabatique** de Berthelot. Ce dispositif est supposé thermiquement isolé (en pratique, il y a toujours des fuites thermiques que l'on mesure avant d'utiliser le calorimètre). Une mesure de la température avant et après la réaction permet de faire un bilan énergétique. Ainsi, la quantité de chaleur mise en jeu (appelée **chaleur de réaction**) est directement reliée à la variation d'une fonction d'état du mélange réactif :

$$Q_V = \Delta U \quad \text{si la réaction est effectuée à volume constant,}$$

$$Q_P = \Delta H \quad \text{si la réaction est effectuée à pression constante.}$$

On mesure ainsi, soit la variation d'énergie interne, soit la variation d'enthalpie, associée à la réaction chimique. Il est donc intéressant d'estimer la variation des différentes grandeurs d'état du mélange réactif du fait de la réaction chimique.

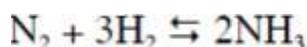
Le système étudié est ici le mélange réactif. Rappelons que  $Q$  est positif si de l'énergie est effectivement reçue par le système, et donc fournie par le milieu extérieur. Ici, le milieu extérieur est le calorimètre si l'ensemble milieu réactionnel +

calorimètre constitue un système isolé. On dit alors que la réaction est **endothermique**. Une réaction endothermique correspond donc à  $\Delta U > 0$  si elle s'effectue à volume constant et à  $\Delta H > 0$  si elle s'effectue à pression constante.

Si  $Q$  est négatif, de l'énergie est libérée par la réaction et fournie au milieu extérieur. On dit que la réaction est **exothermique**. Une réaction exothermique correspond donc à  $\Delta U < 0$  si elle s'effectue à volume constant et à  $\Delta H < 0$  si elle s'effectue à pression constante.

## 2) Variations des grandeurs d'état :

### a) Un premier exemple :



Prenons un exemple. On considère la synthèse de l'ammoniac :

Pour poursuivre la discussion, il faut alors préciser les conditions de l'expérience.

#### i) *La température et la pression sont fixées :*

On se place dans un premier temps à  $p^0 = 1$  bar et l'on suppose le système thermostaté à une température  $T$  où les trois corps purs intervenant dans la réaction sont des gaz. On suppose par exemple que l'état initial est un mélange de 1 mole de  $\text{N}_2$  et de 3 moles de  $\text{H}_2$ . Notons  $X_i$  les grandeurs d'état (telles que  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $G$ ) pour ce mélange initial. De même, notons  $X_f$  les grandeurs d'état pour le système ne contenant que les produits de réaction (donc ici 2 moles de  $\text{NH}_3$ ).

- Si la réaction était totale dans le sens 1, la variation de la grandeur d'état  $X$  serait :

$$\Delta X = X_f - X_i$$

- En fait la réaction est équilibrée. Notons  $\varepsilon_{eq}$  la valeur de l'avancement à l'équilibre. Même si l'état initial du système reste le même, l'état final est différent. C'est maintenant un mélange constitué de  $2\varepsilon_{eq}$  moles de  $\text{NH}_3$ ,  $1 - \varepsilon_{eq}$  moles de  $\text{N}_2$  et de  $3 - 3\varepsilon_{eq}$  moles de  $\text{H}_2$ .

Même si la réaction est effectuée à la pression standard, le fait nouveau est que l'on doit décrire des mélanges. En définissant les grandeurs molaires standards de réaction, nous n'avons fait intervenir que des grandeurs d'état relatives aux corps purs.

Le problème a cependant une solution simple si l'on cherche à calculer  $\Delta H$  (qui donne l'énergie consommée ou libérée par la réaction à pression constante). Les mélanges initial et final sont tous les deux des mélanges idéaux (puisque ce sont des mélanges de gaz parfaits) et l'enthalpie de mélange est alors nulle. Donc, la réaction étant effectuée à 1 bar

:

$$H_i = H_{N_2(gaz)}^\ominus + 3H_{H_2(gaz)}^\ominus$$

La seule connaissance de l'enthalpie standard de réaction et de l'avancement à l'équilibre permet d'estimer  $\Delta H$ . On notera encore qu'il suffit de faire de bilan pour la réaction supposée complète, puis de multiplier par  $\xi_{eq}$ .

$$H_f = 2\xi_{eq} H_{NH_3(gaz)}^\ominus + (1 - \xi_{eq})(H_{N_2(gaz)}^\ominus + 3H_{H_2(gaz)}^\ominus)$$

$$\Delta H = \xi_{eq} (2H_{NH_3(gaz)}^\ominus - H_{N_2(gaz)}^\ominus - 3H_{H_2(gaz)}^\ominus) = \xi_{eq} \Delta_r H^\ominus$$

Ainsi, on peut imaginer effectuer la réaction à une pression fixée mais différente de 1 bar. L'enthalpie molaire d'un gaz parfait étant indépendante de la pression, le bilan est inchangé.

i) La température et le volume sont fixés :

Si l'on effectue la réaction à volume constant,  $\Delta v$  étant non nul pour l'exemple choisi, la pression finale est nécessairement différente de la pression initiale. Cependant, pour un mélange de gaz parfaits, cela n'affecte pas le bilan énergétique. Cette fois, l'énergie mise en jeu par la réaction correspond à  $\Delta U$ . L'énergie interne de mélange est nulle pour un mélange idéal et l'énergie interne d'une mole de gaz parfait ne dépend que de  $T$ . On trouve donc :

$$\Delta U = \xi_{eq} \Delta_r U^\ominus$$

Il faut cependant noter que l'argument donné ci-dessus repose sur le fait que les enthalpies ou énergies internes de mélange sont nulles. Ainsi, l'entropie de mélange n'est pas nulle, même pour un mélange de gaz parfaits. Pour calculer la variation d'entropie,  $\Delta S$ , associée à la réaction chimique, il faut prendre en compte l'entropie de mélange. Le résultat n'est donc plussimplement proportionnel à  $\varepsilon_{eq}$ .

Généralisons :

Toutes les réactions ne sont pas effectuées en phase gazeuse. Supposons maintenant que l'on s'intéresse à un équilibre en phase liquide. Si le mélange est idéal, nous savons que l'énergie interne de mélange et l'enthalpie de mélange sont nulles.

En conclusion, les données des tables thermodynamiques qui permettent de calculer les énergies internes et les enthalpies standards de réaction suffisent pour faire le bilan énergétique des réactions chimiques supposées totales. Si les réactions sont équilibrées, il faut en outre connaître la valeur de la composition à l'équilibre pour faire ce bilan. Rappelons encore une fois que cet argument n'est pas valable pour calculer  $\Delta S$  et donc, par extension,  $\Delta F$  ou  $\Delta G$ .

Pour une réaction supposée totale, il reste bien sûr la possibilité de considérer comme état initial les réactifs **non mélangés** et comme état final les produits de réaction **non mélangés**. Dans ce cas, les termes de mélange n'interviennent plus.

## Exercices

## Exercice 1

Les molécules comportant une liaison C-H sur le carbone voisin d'un groupe carbonyle donnent lieu à l'équilibre suivant :



Dans le cas de la propanone, l'enthalpie libre molaire standard relative à cette réaction en phase aqueuse est  $\Delta_r G^\circ = 40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Calculer la constante d'équilibre et le pourcentage de forme énoil présente à l'équilibre, à 25 °C.

On donne constante du gaz parfait :  $R = 8,314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Exercice 2

La dissociation du peroxyde de baryum a servi à l'obtention de dioxygène avant la mise au point de la liquéfaction de l'air. On étudie ici la réaction chimique :



- Calculer la variance pour un système à l'équilibre contenant  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{O}_2$  ; Commenter le résultat obtenu.
- Donner l'expression littérale de la constante thermodynamique  $K^\circ$  de l'équilibre chimique écrit ci-dessus.

Diverses expériences ont fourni les résultats suivants, pour la pression en dioxygène à l'équilibre dans un système contenant  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{BaO}$  et  $\text{O}_2$  :

$T$ (°C)	727	794	835	927
$P$ (bar)	0,166	0,497	0,945	1,245

Dans un récipient indilatable, vide d'air, d'un volume de 2,40 l on introduit 8.45 g de  $\text{BaO}_2(\text{s})$ . La température est portée à 727 °C. Les gaz sont supposés parfaits. On donne la constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- Quelles sont la pression de dioxygène, en bar, et les quantités de  $\text{BaO}_2(\text{s})$  et de

BaO(s), en mol, quand le système est en équilibre ?

Au système précédent, on ajoute du dioxygène gazeux.

d. Se produit-il une réaction ? si oui, laquelle ?

e. Même question si l'on introduit de l'oxyde de baryum BaO en petite quantité.

f. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Justifier.

g. Que peut-on dire de l'évolution de l'équilibre si la pression dans le récipient est maintenue inférieure à la pression d'équilibre ? Quelle est la variance dans ces conditions ?

h. Mêmes questions si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre.

Masses molaires (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) Oxygène : 16 Baryum : 137

## Solutions

## Exercice 1

À l'équilibre, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  est nulle, soit :

$$\Delta_r G^0 + RT \ln K^0 = 0 \text{ avec } K^0 = \prod_i a_{ieq}^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

donc

$$K^0 = \exp\left(\frac{\Delta_r G^0}{-RT}\right) = \exp\left(-\frac{40,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right) = 7,96 \cdot 10^{-8}$$

Puisque  $K^0 = [\text{énol}]/[\text{céto}]$ , nous en déduisons que le pourcentage de forme énol n'est que de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-6} \%$ , ce qui est bien évidemment négligeable.

## Exercice 2

a. Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation :

$$V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

- Nombre de constituants  $n = 3$  ;
- Nombre de relations entre ces constituants  $k = 1$ , puisqu'ils ne sont liés que par un seul équilibre chimique ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur  $r = 0$  ;
- Nombre de phases  $\varphi = 3$ , deux phases solides et une seule phase gazeuse. La variance vaut donc  $V = 1$ .

La connaissance d'un seul paramètre intensif, la température, permet donc de définir le système.

b. L'équilibre chimique étudié permet de trouver l'expression de la constante associée (puisque le seul composé gazeux est le dioxygène):  $K^0 = p_{O_2} = P$

c. L'énoncé indique que le récipient dans lequel se déroule la réaction est porté à une température  $T$  égale à  $727 \text{ }^\circ\text{C}$ . À cette température, la pression totale  $P$  est de  $0,166 \text{ bar}$ , ce qui correspond également à la pression partielle en dioxygène  $p_{O_2}$ .

En appliquant la loi des gaz parfaits, nous pouvons déterminer la quantité

$$PV = n_{O_2} RT \Rightarrow n_{O_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,166 \cdot 10^5 \times 2,40 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 1000} = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

de dioxygène correspondant, soit :

À l'équilibre, la quantité de dioxygène formée est égale à la moitié de la quantité de BaO formé, soit :  $n_{\text{BaO}} = 2n_{\text{O}_2} = 9,58 \cdot 10^{-3}$  mol

Pour BaO<sub>2</sub>, nous calculons d'abord la quantité initiale introduite dans le récipient :  
 $n_{\text{BaO}_2} = m_{\text{BaO}_2} / M_{\text{BaO}_2} = 8,45 / 169 = 5,00 \cdot 10^{-2}$  mol

Le tableau d'avancement nous permet d'exprimer la quantité de BaO<sub>2</sub> à l'équilibre.

	2 BaO <sub>2</sub>	=	2BaO	+	O
EI	$5,00 \cdot 10^{-2}$		0		0
Eq	$5,00 \cdot 10^{-2} - 2\xi_f$		$2\xi_f = 9,58 \cdot 10^{-3}$		$\xi_f = 4,79 \cdot 10^{-3}$

Nous en déduisons la quantité de BaO<sub>2</sub> à l'équilibre :

$$n_{\text{BaO}_2} = 5,00 \cdot 10^{-2} - 9,58 \cdot 10^{-3} = 4,04 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

d. Donnons l'expression de l'affinité  $A$  du système :  $A = RT \ln K^\circ / Q = RT \ln K^\circ / p_{\text{O}_2}$  Suite à l'introduction de dioxygène gazeux, la pression va augmenter, donc le facteur  $\ln(K^\circ / p_{\text{O}_2})$  va diminuer.

Le critère d'évolution du système est donc que  $dA \cdot d\xi < 0$ , donc que  $d\xi < 0$ . L'équilibre est donc déplacé dans le sens 2, c'est-à-dire vers la production de BaO<sub>2</sub>.

e. L'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  ne faisant pas intervenir BaO, ce dernier étant à l'état solide, nous en déduisons que l'ajout de ce composé ne modifie pas l'état d'équilibre.

f. Nous savons que la constante d'équilibre  $K^\circ$  est liée à la température par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

L'ensemble des différentes expériences menées, dont les résultats sont consignés dans le tableau fourni avec l'énoncé, indique qu'une élévation de la température entraîne une élévation de la pression totale  $P$ , donc de la pression partielle en dioxygène.

D'après l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$ , nous observons que toute augmentation de la pression partielle en dioxygène entraîne une augmentation de la constante  $K^\circ$ , donc le facteur  $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$ .

La variation d'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  est donc positive, la réaction est donc endothermique.

g. Si la pression est maintenue inférieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la production de dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 1. Nous obtenons le même résultat en utilisant l'évolution de l'affinité  $A$  :

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}}$$

Puisque  $p_{O_2} < p_{O_2(\text{éq})}$ , alors  $RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}} > 0$ . L'affinité  $A$  est donc positive et le système évolue dans le sens 1.

Pour le calcul de la variance, nous utilisons la relation:  $V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$

- Nombre de constituants  $n = 2$ , car  $BaO_2$  a entièrement réagi ;
- Nombre de relations entre ces constituants  $k = 0$ , puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur  $r = 0$  ;
- Nombre de phases  $\varphi = 2$ , une phase solide et une phase gazeuse. La variance vaut donc  $V = 2$ .

h. Nous répondons à cette question de la même manière que précédemment. Si la pression est maintenue supérieure à la pression d'équilibre, le système évoluera constamment vers la consommation du dioxygène. La réaction devient alors totale dans le sens 2.

En utilisant la variance  $V$ , nous obtenons que  $p_{O_2} > p_{O_2(\text{éq})}$ , alors

$$RT \ln \frac{p_{O_2(\text{éq})}}{p_{O_2}} < 0. \text{ L'affinité } A \text{ est donc négative et le système}$$

évolue dans le sens 2.

Calcul de la variance :  $V = C + 2 - \varphi = (n - k - r) + 2 - \varphi$ .

- Nombre de constituants  $n = 2$ ,  $BaO_2$  et le dioxygène en excès ;
- Nombre de relations entre ces constituants  $k = 0$ , puisque la réaction est totale ;
- Nombre de relations imposées par l'expérimentateur  $r = 0$  ;
- Nombre de phases  $\varphi = 2$ , une phase solide et une phase gazeuse. La variance vaut donc ici encore  $V = 2$ .

## Exercices

### Thermodynamique des solutions

---

#### Exercice 1

Dans le cas d'une solution diluée, plusieurs choix sont possibles pour l'expression du potentiel chimique d'un soluté  $i$ . Parmi ceux-ci, choisissons soit la référence soluté infiniment dilué et l'échelle des fractions molaires, soit la référence soluté infiniment dilué et l'échelle des concentrations volumiques.

1. En se plaçant dans le cas particulier d'une solution très diluée, écrire les deux expressions du potentiel chimique d'un soluté résultant du choix proposé en faisant clairement apparaître les potentiels chimiques standard.
2. Le solvant étant de masse molaire  $M$  et de masse volumique  $\rho$  (pour le solvant pur), montrer qu'il existe une relation entre les potentiels standard apparaissant dans les expressions des potentiels chimiques.
3. Application numérique dans le cas du solvant eau à la température  $T = 298$  K. Calculer la différence :

$$\mu_{i,c}^{\text{molaire}}(T, P^{\circ}) - \mu_{i,c}^{\text{volumique}}(T, P^{\circ})$$

Données :  $M = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\rho = 998 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

#### Exercice 2

Le volume d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl dans un kilogramme d'eau, de molalité  $m$ , a été mesuré à 25 °C et sous la pression de 1 bar, fournissant l'équation empirique :

$$V = 1001,38 + 16,62 m + 1,77 m^{3/2} + 0,12 m^2$$

où le volume est ainsi calculé en mL pour une molalité exprimée en  $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La masse molaire de l'eau sera prise à  $M_1 = 18,015 \cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (l'indice 1 repère l'eau, tandis que l'indice 2 repère le chlorure de sodium).

1. Donner l'expression du volume molaire partiel du chlorure de sodium, noté  $V_2$ .  
Quelle est sa valeur pour  $m = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pour  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  et pour une solution infiniment diluée ? Comparer ces valeurs au volume molaire du chlorure

de sodium solide qui est de  $V_{m,2} = 30,0 \text{ mL}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Proposer une interprétation à l'échelle microscopique.

2. Montrer la relation :

$$V_1 - V_{m,1} = -M_1 \int_{V_2(0)}^{V_2} m dV_2'$$

où  $V_{m,1}$  est le volume molaire de l'eau pure.

3. En déduire l'expression du volume molaire partiel de l'eau dans ce mélange.

Quelle est sa valeur pour  $m = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pour  $m = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  et pour une solution infiniment diluée ?

### Thermodynamique des équilibres des mélanges

---

#### Exercice 3

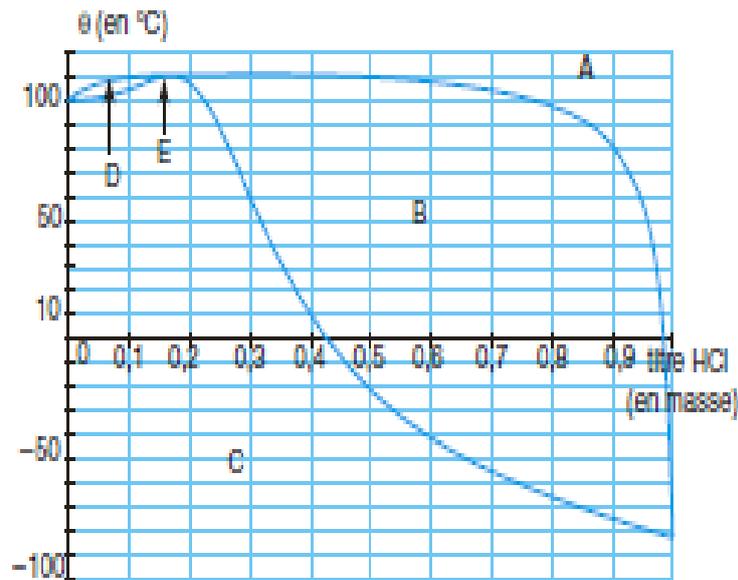
On cherche à construire le diagramme d'équilibre isotherme du mélange binaire idéal. On note :

- $P$  la pression totale en phase gaz ;
- $P_1^*$  et  $P_2^*$  les pressions de vapeur saturante des constituants 1 et 2 ;
- $x_2$  et  $y_2$  les fractions molaires du constituant 2 en phase liquide et gaz respectivement.

1. Montrer que l'expression de  $P$  en fonction de  $x_2$ ,  $P_1^*$  et  $P_2^*$  est une droite dont on donnera l'équation.
2. Montrer que l'expression de  $P$  en fonction de  $y_2$ ,  $P_1^*$  et  $P_2^*$  est un arc d'hyperbole dont on donnera l'équation.
3. Tracer l'allure du diagramme dans le cas où 1 est moins volatil que 2. Identifier les différents domaines.
4. Soit un système gazeux de composition  $x_2=g_0$  à la pression  $P_0$ . On comprime le système, que se passe-t-il ? On prendra soin de préciser pour chaque pression la nature et la composition des phases présentes à l'équilibre.

#### Exercice 4

Pour ajuster le pH d'une eau trop basique, on peut ajouter de l'acide chlorhydrique, solution aqueuse de chlorure d'hydrogène. Le diagramme binaire liquide vapeur du mélange H<sub>2</sub>O/HCl sous une pression de 1 bar est représenté ci-dessous. En abscisse est porté le pourcentage en masse en chlorure d'hydrogène, en ordonnée la température en °C.



1. Préciser la nature des domaines A, B, C, D. Indiquer le nom des courbes frontières entre D, B et A ; entre D, B et C. Quelle est la particularité du point E ?
2. Déterminer à 25 °C sous une pression de 1 bar, la composition de la phase liquide, en équilibre avec la phase vapeur. En déduire la solubilité du chlorure d'hydrogène, en litres pour 1 kg d'eau.
3. La solution commerciale a un titre massique en HCl égal à 33 %.
  - a. Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.
  - b. Un kilogramme de cette solution commerciale est porté à 90 °C, sous une pression de 1 bar. Déterminer :
    - la masse de la phase liquide ;
    - la masse de la phase vapeur ;
    - la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase vapeur ;
    - la masse de chlorure d'hydrogène contenu dans la phase liquide.

**Données :**

Masse molaire atomique du chlore :

$$35.5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Masse molaire atomique de l'hydrogène :

$$1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

### Exercice 5

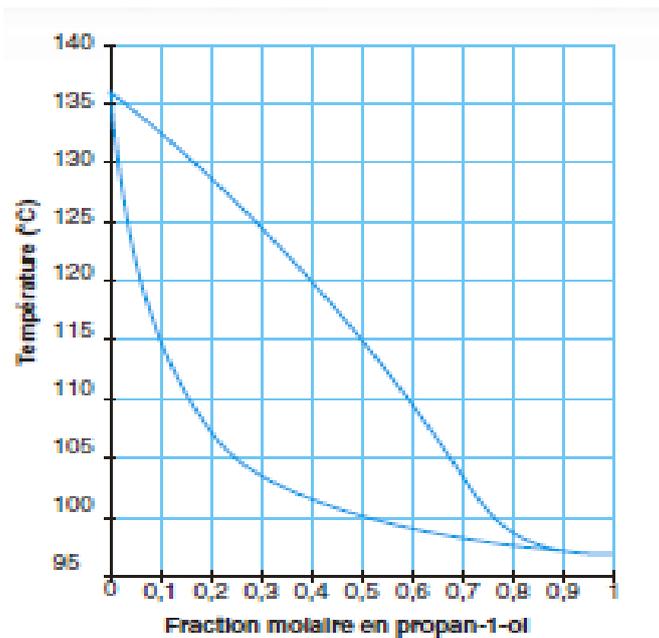
Nous nous intéresserons ici à un mélange binaire constitué par du propan-1-ol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  composé 1) et de l'éthylbenzène ( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , composé 2). Le diagramme d'équilibre liquide = vapeur de ce mélange est tracé sur la figure suivante pour une pression égale à 1 bar.

On donne les masses molaires :

$$\text{H} : 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{C} : 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$\text{O} : 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$



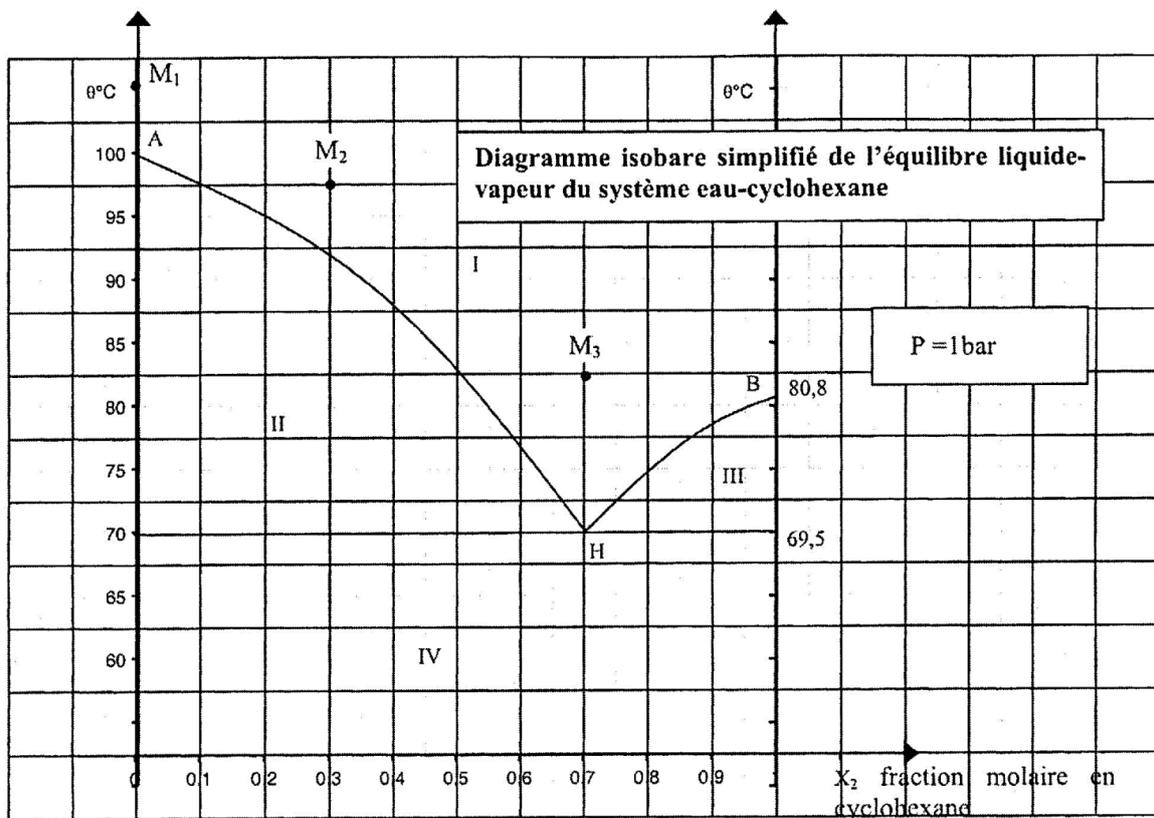
1. Déterminer la température d'ébullition de l'éthylbenzène à  $P=1$  bar. Quel est du propan-1-ol et de l'éthylbenzène le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.
2. Quelle est, sous  $P=1$  bar, la température de rosée d'un mélange contenant 40 % en mole d'éthylbenzène ? Une phase vapeur contenant 40 % en mole d'éthylbenzène est refroidie, sous bar. Quelle est la composition molaire en éthylbenzène de la première goutte de liquide obtenue ?

3. On souhaite que le refroidissement, sous  $P=1\text{bar}$ , de 100 moles d'une phase vapeur contenant 40 % en mole d'éthylbenzène conduite à une phase liquide ayant une fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,75. À quelle température doit-on opérer ? Calculer dans ces conditions la quantité de matière d'éthylbenzène contenu dans la phase liquide obtenue.

4. On porte à  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , sous bar, 10,0 kg d'un mélange contenant 70 % en masse d'éthylbenzène. Déterminer la composition molaire de la phase liquide et de la phase vapeur obtenue. Calculer la masse totale de la phase liquide à l'équilibre.

### Exercice 6

Le diagramme binaire isobare simplifié de l'équilibre liquide-vapeur, pour le système eau-cyclohexane, est donné ci-dessous. On note B1 l'eau, et B2 le cyclohexane.



1/ Indiquer la nature des phases en présence dans chacun des domaines du diagramme. A quel type de mélange a-t-on ici affaire ?

2/ Quel est le nom de la courbe constituée des branches AH et HB ? Que représente-t-elle ?

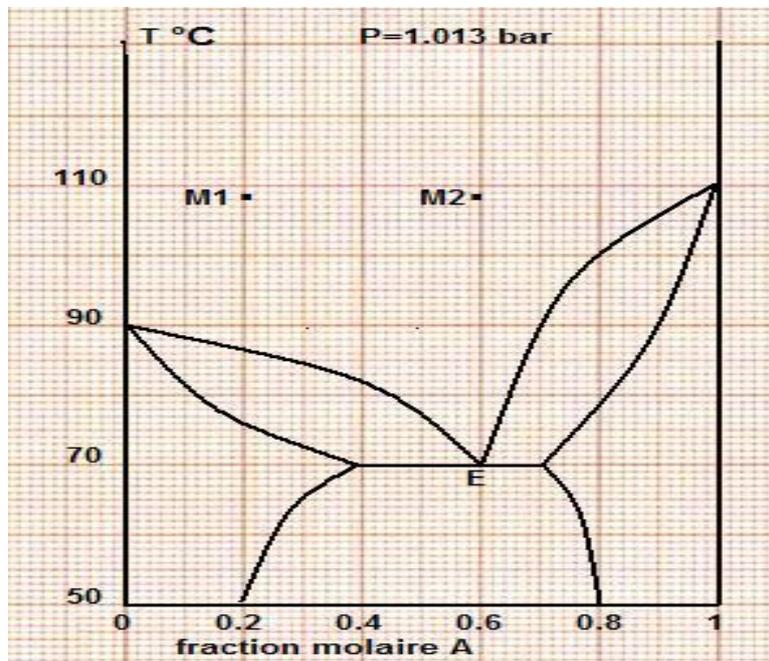
3/ Comment appelle-t-on le point H sur le diagramme ? Combien le système binaire représenté par ce point, que l'on décrira, possède-t-il de degrés de liberté ? Interpréter la valeur trouvée.

4/ Tracer l'allure des courbes d'analyse thermique par refroidissement, jusqu'à 60 °C, des systèmes physicochimiques représentés par les points M2 et M3. Y indiquer les phases en présence.

5/ Sous quel(s) état(s) physique(s) se trouve 11 mol d'un mélange de fraction molaire globale en cyclohexane  $x\% = 0,30$  à 80°C ? Quelles sont les quantités de matière des différents constituants présents ?

### Exercice 7

1/ Quelle est la température d'ébullition normale des liquides A et B purs ?



2/ les deux liquides A et B sont-ils miscibles en toutes proportions?

3/ A quelle température commence l'ébullition d'un mélange de fraction molaire  $x_A = 0.2$ , sous 1 atm ?

4/ Indexer le diagramme liquide-liquide. (sur le diagramme)

5/ Quelles sont, à 98°C et sous 1 atm, les compositions du liquide et de la vapeur en équilibre ?

6/ A Quelle température se termine l'ébullition d'un liquide de fraction molaire  $X_A = 0.40$  sous 1 atm ?

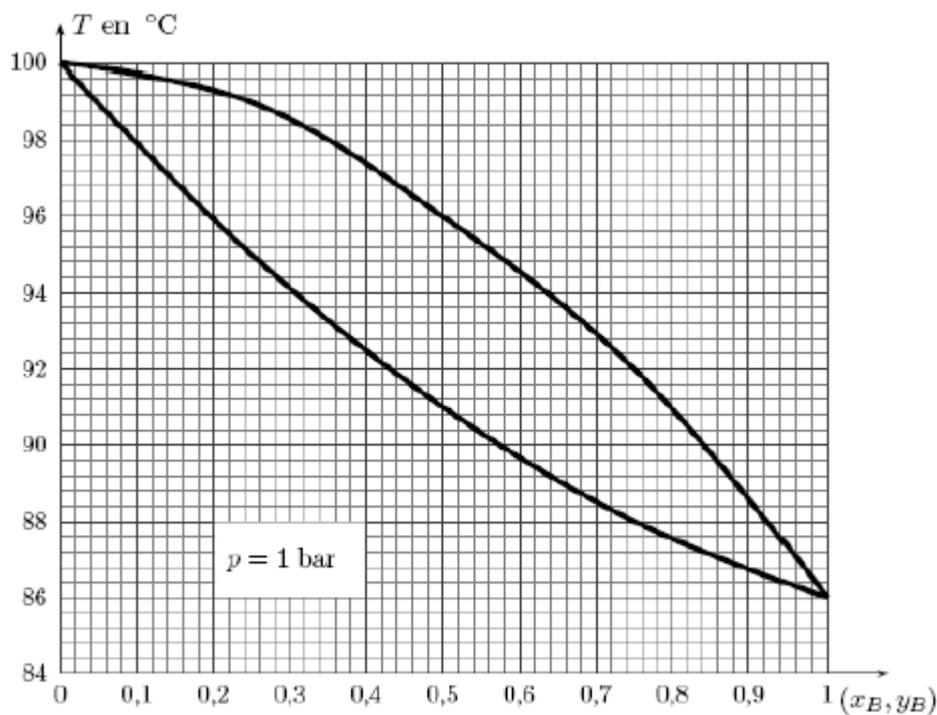
7/ A quelle température commence à se condenser une vapeur de fraction molaire  $X_{AV} = 0.5$  sous 1 atm ?

8/Quelle est la composition de la première goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) formée lors de la condensation d'une vapeur de fraction molaire  $X_B = 0.5$  sous 1 atm ?

9/Quelle est la composition de la dernière goutte de liquide (en équilibre avec la vapeur) restant lors de la vaporisation d'un mélange de composition  $X_A = 0.20$  sous 1 atm ?

### Exercice 8

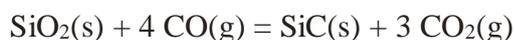
Déterminer les quantités de matière de chaque constituant dans chaque phase, à 90 °C, sachant que l'on est parti d'un mélange liquide de 1,0 mol de A et 3,5 mol de B.



## Thermodynamique des équilibres chimiques

### Exercice 9

Calculer la variance, éventuellement la variance réduite, de l'équilibre :



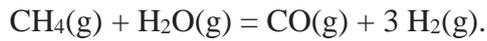
Dans les cas suivants :

- mélange initial quelconque de réactifs et des produits ;
- mélange initial quelconque des seuls réactifs;
- mélange stoechiométrique des seuls réactifs.

### Exercice 10

On considère la conversion du méthane gazeux  $\text{CH}_4$  par la vapeur d'eau à 900 K.

La transformation chimique est modélisée par l'équation de réaction :



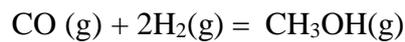
On donne, à 900 K,

$$\Delta_r G_0(900) = -2,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. Calculer l'affinité chimique standard de cette réaction à 900 K.
2. Dans un enceinte maintenue à la température de 900 K et à une pression de 2 bar, on introduit 1 mole de méthane, 1 mole d'eau, 1 mole de dihydrogène et 1 mole de monoxyde de carbone. Le système est homogène gazeux.
  - a. Calculer la pression partielle de chacun des gaz à l'état initial.
  - b. Calculer l'affinité chimique du système.
  - c. En déduire le sens d'évolution du système.

### Exercice 11

On étudie l'équilibre de synthèse du méthanol selon l'équation-bilan :



- 1) Calculer  $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$  et  $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K})$  pour cet équilibre.
- 2) En déduire  $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ . Le signe était-il prévisible ?
- 3) En supposant que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  soient, pour cette réaction, indépendantes de la température, calculer la température pour laquelle la constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 8,0 \cdot 10^{-3}$ .
- 4) On étudie l'équilibre ci-dessus à la température pour laquelle  $K^\circ = 8,0 \cdot 10^{-3}$ . Dans un réacteur, on introduit 3 moles de monoxyde de carbone et 5 moles de dihydrogène. Quelle doit-être la pression du système pour que le taux de conversion du monoxyde de carbone soit de 80 % ?
- 5) En opérant à la même température, on introduit, dans un réacteur de volume constant  $V = 5,0 \text{ dm}^3$ , 2 moles de dihydrogène et  $a$  mole de monoxyde de carbone. Soit  $x$  la quantité de méthanol à l'équilibre.
  - a) Montrer que  $x$  croît lorsque  $a$  augmente.
  - b) Déterminer  $a$  lorsque  $x = 0,90$ .

*Données à 298 K (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :*

Composé	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
CO (g)	-110.5	-137.3
CH <sub>3</sub> OH (g)	-201.2	-161.9

### Exercice 12

1. Lorsqu'on chauffe 1 g de diiode gazeux à 1273°C, dans un récipient hermétique de 1 litre, le mélange à l'équilibre contient 0,83 g de diiode.

Calculer la constante d'équilibre pour la réaction suivante :  $I_2(g) \rightleftharpoons 2 I(g)$ .

2. Soit la réaction suivante :  $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2 HCl(g)$ .

Quelle est la concentration à l'équilibre de l'acide chlorhydrique si les concentrations H<sub>2</sub> et de Cl<sub>2</sub> valent toutes les deux 10<sup>-16</sup> mol/L, sachant que  $K_c = 4 \cdot 10^3$  ?

3. On met 25 g de carbamate d'ammonium solide dans un récipient vide de 250 mL et on le maintient à 25°C. A l'équilibre, il s'est formé 17,4 mg de gaz carbonique.

Quelle est la valeur de  $K_c$  pour la réaction suivante ?



### Exercice 13

1. Prenons la réaction suivante, à équilibrer :



Au départ, on a 4,3 moles d'acide et 2.4 mole de dioxygène. A l'équilibre, on a 1.2 moles de dichlore.

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction, sachant qu'elle a lieu dans un récipient de cinq litres.

2. Soit l'équilibre  $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g)$  avec  $K_c = 7,0$  à 400 K.

On introduit 0,060 mol Br<sub>2</sub> et 0,060 mol Cl<sub>2</sub> dans un récipient de 3 litres étanche et on attend l'établissement de l'équilibre.

Calculer alors le nombre de moles de BrCl présent.

## **Références bibliographiques**

---

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

[http://pascal.sca.uqam.ca/~phy2001/NotesDeCours/Chap7\\_Gaz\\_reel.pdf](http://pascal.sca.uqam.ca/~phy2001/NotesDeCours/Chap7_Gaz_reel.pdf)

[http://staff.univbatna2.dz/sites/default/files/khama\\_reda/files/resume\\_cours\\_partieb\\_thermodynamique\\_chimique.pdf](http://staff.univbatna2.dz/sites/default/files/khama_reda/files/resume_cours_partieb_thermodynamique_chimique.pdf)

[http://sites/default/files/khama\\_reda/files/chapitre\\_3\\_seance\\_2\\_thermodynamique\\_chimique.pdf](http://sites/default/files/khama_reda/files/chapitre_3_seance_2_thermodynamique_chimique.pdf)

<http://thesis.univ-biskra.dz/id/eprint/4466>

<http://dspace.univ-eloued.dz/bitstream/123456789/2124/1/665.5-035.pdf>

<https://123dok.net/document/ky6o8kgy-application-simulation-moleculaire-equilibresliquide-nitriles-prediction-azeotropes.html>

<http://dspace.univ-eloued.dz/bitstream/123456789/9538/1/660-159.pdf>

<http://cpgemaroc.byethost12.com/pdf13/equ.pdf?i=1>

<https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/handle/123456789/11691>

<http://www.univ-oeb.dz/fsesnv/wp-content/uploads/2020/04/cours-thermo-et-cin%C3%A9tique-partie-2.pdf>

<https://lab1.univ-batna.dz/lepcm/images/magister/mourad.pdf>

<https://repository.usthb.dz/xmlui/handle/123456789/2580?show=full>

<https://clarolineconnect.univ-lyon1.fr/clarolinepdfplayerbundle/pdf/3276414>

<http://archives.univ>

[biskra.dz/bitstream/123456789/14645/1/Etude%20exprimentale%20de%201%27%C3%A9quilibre.....pdf](http://biskra.dz/bitstream/123456789/14645/1/Etude%20exprimentale%20de%201%27%C3%A9quilibre.....pdf)

<https://www.chercheinfo.com/uploads/1956-6ed3bfea9e.pdf>

[https://fac.umc.edu.dz/vet/Cours\\_Ligne/documents/Cours%20et%20Td/Thermo\\_Equilibres\\_chimiques.pdf](https://fac.umc.edu.dz/vet/Cours_Ligne/documents/Cours%20et%20Td/Thermo_Equilibres_chimiques.pdf)

[https://complements.lavoisier.net/9782743013929\\_cinetique-et-catalyse-2-ed-collection-genie-des-procedes-de-l-ecole-de-nancy\\_Sommaire.pdf](https://complements.lavoisier.net/9782743013929_cinetique-et-catalyse-2-ed-collection-genie-des-procedes-de-l-ecole-de-nancy_Sommaire.pdf)