

Cours de Chimie

Professeur : M. G. Charpy

1^{re} Leçon

Etude de quelques applications de la Physique à la Chimie

La prévision des réactions chimiques. Le problème de la prévision des réactions a constitué de tout temps l'une des principales préoccupations des Chimistes. On a d'abord cherché à le résoudre en établissant des « Tables d'affinités » dans lesquelles les corps étaient classés d'après leur tendance, plus ou moins accentuée à se combiner les uns avec les autres. Aucun des nombreux essais effectués dans ce sens n'a donné des résultats satisfaisants.

L'impossibilité d'obtenir pour un corps un coefficient unique exprimant son affinité pour tous les autres corps fut soulignée principalement par Berthollet qui mit en évidence l'influence sur le développement des réactions de l'insolubilité ou de la volatilité des corps qui peuvent prendre naissance par échange des éléments dans un système donné et d'une manière générale des masses des différents corps mis en présence.

Plus tard, cependant, Thomsen, puis Berthelot cherchèrent à déduire de la mesure des quantités de chaleur mises en jeu, un critérium indiquant le sens dans lequel doit se produire une réaction.

Berthelot a énoncé comme suit ce qu'il a appelé le « Principe du travail maximum. »

« Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps dont la formation dégage le plus de chaleur. »

Une telle règle eût bien donné le moyen général de prévision que l'on recherchait, d'autant plus que l'application de la règle dite « Principe de l'état initial et de l'état final » permettrait de calculer la quantité de chaleur mise en jeu dans une réaction quelconque au moyen de Tables thermo-chimiques condensant un nombre limité de déterminations expérimentales directes.

Malheureusement, bien que dans la pratique usuelle des opérations chimiques, le nombre des cas concordants avec l'énoncé de Berthelot fut supérieur à celui des cas discordants, ces derniers sont beaucoup trop nombreux et trop importants pour qu'on puisse attribuer à cette règle empirique le moindre caractère de prévision. Il suffit de citer l'exemple des mélanges réfrigérants pour montrer qu'une réaction spontanée ne correspond pas toujours à un dégagement de chaleur; et toutes les réactions équilibrées, qui peuvent se développer dans deux sens opposés, sont autant d'exceptions à toute règle prétendant relier la possibilité d'un changement chimique à la seule chaleur de réaction.

C'est en revenant aux conceptions de Berthollet, renouvelées et étendues par Ste Claire Deville, et en les précisant par l'application des principes de la Thermodynamique qu'on a pu obtenir pour le problème de la prévision des réactions une solution qu'on ne sait encore expliciter complètement que dans certains cas particuliers, mais qui paraît bien générale et inattaquable en principe.

Thermodynamique et phénomènes chimiques.

Les deux principes qui servent de point de départ à la thermodynamique (ou à l'énergétique), sont considérés comme absolument généraux et s'appliquant à tous les phénomènes observables. On sait qu'on peut en déduire certaines lois relatives aux transformations que peuvent subir les systèmes matériels, au moyen de raisonnements qui supposent seulement d'une part, que les transformations mettent en jeu des quantités plus ou moins grandes d'énergie, d'autre part, (quand il s'agit d'appliquer le principe de Carnot), qu'elles peuvent être effectuées par voie réversible.

La première condition est évidemment remplie par les phénomènes chimiques dont certains (notamment la combustion du carbone et des composés carbonés) constituent les principales sources usuelles d'énergie.

La deuxième condition, qui semblait contradictoire avec les anciennes conceptions relatives aux phénomènes chimiques, a paru

réalisée, ou du moins réalisable, dans les études relatives à la dissociation et aux équilibres chimiques. C'est S^{te} Claire Deville qui a surtout souligné le parallélisme complet qui existe entre certaines réactions chimiques et les changements d'état physique, et montré qu'on peut concevoir la réalisation par voie réversible de la dissociation du carbonate de calcium, aussi bien que celle de la vaporisation de l'eau; les mêmes raisonnements peuvent donc être appliqués dans les deux cas, comme l'ont montré, dès 1841, M. M. Teslin et Martier.

La même observation a été faite sur un assez grand nombre d'exemples pour qu'il ait paru raisonnable de généraliser ce résultat et d'admettre que toute réaction chimique pourrait, dans des conditions convenablement choisies de température et de pression, être effectuée par voie réversible, au sein d'un système en équilibre chimique. Les conséquences déduites du principe de Carnot, relativement aux possibilités des transformations des systèmes, seront donc applicables dans le cas où ces transformations comprennent des réactions chimiques, c'est à dire des changements dans le mode d'association des éléments chimiques qui forment le système considéré.

Condition de possibilité d'une transformation. Rappelons brièvement quelques résultats établis dans le cours de physique (1), en tenant compte de ce que, pratiquement, les réactions chimiques, ne sont effectuées que dans des conditions assez particulières, savoir:

soit, sous pression constante; (en vase ouvert; le travail de la pression extérieure ne dépend alors que de l'état initial et de l'état final).

soit, à volume constant; (en vase clos; le travail de la pression extérieure est alors nul).

On opère généralement, en outre, avec une source de chaleur unique, (transformations monothermiques).

La condition de possibilité déduite du principe de Carnot a été énoncée dans le cours de Physique de la façon suivante:

Dans toute transformation monothermique d'un système, l'amenant spontanément d'un état A à un état B, l'énergie utilisable, W_u , du système diminue.

Pour déterminer les variations de l'énergie utilisable, on peut chercher à évaluer le travail nécessaire pour ramener le système de l'état B à l'état A, par des transformations réversibles.

Dans le cas où on considère un système ne subissant que des variations thermo-élastiques, dans lesquelles n'intervient aucune action électrique, magnétique, lumineuse, aucun effet de gravité, de capillarité, etc., dans lesquelles, par conséquent l'état du système est complètement défini quand on connaît sa température, sa pression et sa composition

(1) Revoir notamment les 5^e, 6^e et 7^e Leçons du Cours de Physique de M. le Colonel Lafay (1930) Les notations du Cours Lafay sont conservées dans les pages suivantes.

chimique, on peut aussi utiliser les fonctions caractéristiques de Massieu dont les variations sont égales à celles de l'énergie utilisable.

Dans les transformations à pression constante, la variation de l'énergie utilisable est égale à celle de la fonction :

$$F = W - J\theta S + p v$$

deuxième fonction caractéristique de Massieu, appelée aussi potentiel thermodynamique total ou externe.

La condition de possibilité d'une transformation amenant un système d'un état A à un état B sans intervention extérieure peut donc s'écrire :

$$F_A^B < 0 \text{ (ou } F_A > F_B \text{)}$$

et dans un système à l'état d'équilibre stable, on aura :

$$dF = 0$$

cette égalité exprimant une condition nécessaire de l'équilibre, mais pas toujours suffisante. (1)

Dans les transformations à volume constant, on a les mêmes relations en remplaçant la fonction F par la fonction

$$H = W - J\theta S$$

première fonction caractéristique de Massieu, ou potentiel thermodynamique interne.

La condition de possibilité s'écrit alors $H_A^B < 0$ et, dans le cas d'un système en équilibre, on a $dH = 0$

Travail réversible et affinité. Si on désigne par \mathcal{E}_r^A la valeur du travail qu'il faudrait dépenser pour ramener le système par voie réversible, de l'état B à l'état A, à volume constant, on a vu que ce travail reste le même, c'est à dire ne dépend que de l'état initial et de l'état final, quelque soit le mode de transformation suivi, pourvu qu'il soit réversible. (2) On appelle souvent \mathcal{E}_r le « travail réversible » correspondant à la transformation. On l'appelle aussi le « travail maximum » parce qu'il est plus grand que le travail extérieur que peut fournir le système en allant de A à B par une voie irréversible quelconque.

L'évaluation du travail réversible permet d'exprimer la condition de possibilité d'une transformation car, pour les transformations thermo-élastiques, on a les relations :

$$H_A^B = \mathcal{E}_r^B \quad (3)$$

$$F_A^B = (\mathcal{E}_r - \mathcal{L})^B \quad (4)$$

(1) Cours Lafay 1930

(2) d°

(3) d°

(4) d°

Et étant le travail extérieur correspondant à la variation de volume nécessaire pour maintenir la pression constante

Dans le cas des systèmes ne subissant que des transformations chimiques, on donne souvent à E_r d'autres noms que ceux qui ont été rappelés ci-dessus. (1) M^r Le Chatelier l'appelle la « puissance chimique » du système, par analogie avec la dénomination si expressive de « puissance motrice » employée par Sadi Carnot. D'après Helmholtz et Van E. Hoff, on considère souvent aussi E_r comme donnant la mesure de l'affinité mise en jeu dans la réaction considérée.

On obtient au moyen de cette convention une définition numérique précise qui s'accorde assez bien avec la signification un peu vague que l'on attribuait auparavant au mot affinité; il faut cependant remarquer qu'on avait tendance à considérer cette grandeur plutôt comme une force que comme un travail. Nous adopterons, dans ce qui suit, la définition de l'affinité par la grandeur du travail réversible.

Dans cette manière de voir, il apparaît clairement que la tendance de deux corps à se combiner, leur affinité, n'est nullement caractéristique de la nature de ces corps, mais dépend surtout des conditions de l'expérience. En particulier, dans tout état d'équilibre chimique, l'affinité entre les divers corps du système est nulle.

On pourra donc prendre les états d'équilibre comme repères, et convenir que la valeur de l'affinité qui existe, entre les constituants d'un système dans un certain état, est mesurée par le travail produit quand le système évolue réversiblement de cet état vers l'état d'équilibre stable.

Résistances passives et catalyse. - Le problème de la prévision des réactions se ramène donc à la détermination

- 1^o des différents états d'équilibre stable du système.
- 2^o du travail réversible (ou de la variation des potentiels thermodynamiques) correspondant à une transformation déterminée.

On a longuement insisté, dans le cours de 1^{re} année, sur l'étude expérimentale des diagrammes d'équilibre, sur lesquels on peut marquer les divers états d'équilibre possibles pour un

« (1) Il peut être utile de rappeler la synonymie très nombreuse de cette expression. Il y a identité absolue de signification dans les termes suivants: Puissance motrice (Sadi Carnot); Force (S. Robert); Power of Working (Gait); Motivity (Thomson); Available Energy (Maxwell); Kraft (Mayer); Freie Energie (Helmholtz).

« Les formules algébriques suivantes: Fonctions caractéristiques (Massieu); Potentiel thermodynamique (Gibbs, Duhem, Natanson, etc.) en expriment la mesure. Enfin souvent l'expression d'énergie et parfois aussi celle de travail sont employées à tort dans le même sens. » H. Le Chatelier. Les principes fondamentaux de l'Énergétique et leur application aux phénomènes chimiques. Mémoire publié dans le journal de Physique. Juillet, août 1894.

système déterminé. L'emploi des principes de thermodynamique ne permet pas encore de déterminer a priori quels sont ces états d'équilibre. Une tentative intéressante de Nernst, faite dans ce sens, nécessite l'utilisation d'un troisième principe qui ne peut être considéré comme définitivement introduit dans la physique classique; mais, par l'application des deux principes de Joule et de Carnot, on obtient déjà des relations qui doivent exister entre les divers états d'équilibre d'un même système et déterminent la forme des diagrammes.

Quant aux variations de l'énergie utilisable, on ne peut les obtenir que par les méthodes thermodynamiques; mais il faut bien remarquer qu'elles ne donnent qu'une indication de possibilité, et ne permettent pas d'affirmer à l'avance qu'une réaction se produira nécessairement.

Dans les raisonnements basés sur la thermodynamique, on ne sait, en effet, pas tenir compte de ce que l'on appelle les résistances passives ou les effets de contrainte chimique et que l'on compare aux frottements en mécanique.

Les moyens de supprimer ces résistances passives que l'on qualifie d'actions catalytiques n'ont pu jusqu'ici, faire l'objet de théories satisfaisantes permettant de les systématiser. On recherche et on utilise actuellement les catalyseurs d'une façon complètement empirique, ce qui n'empêche pas d'ailleurs, d'obtenir ainsi des résultats extrêmement importants au point de vue pratique.

Il faut donc bien noter qu'une transformation reconnue comme possible d'après la règle indiquée plus haut peut fort bien ne pas se produire si des résistances passives suffisantes interviennent. Mais si on parvient à supprimer ces dernières, la transformation se produira dans le sens indiqué, et jamais en sens contraire. (1)

La thermodynamique ne peut donner, pour les systèmes à résistances passives, qu'un classement par « niveau énergétique » des différents états possibles. Mais ce classement sera déjà extrêmement utile en permettant de laisser de côté toute recherche sur des réactions théoriquement impossibles et que nulle autre indication ne permet de distinguer a priori.

L'application de la thermodynamique à la Chimie, bien que n'ayant encore donné qu'une partie des résultats qu'on peut en attendre, mérite donc une étude attentive.

(1) « Toutes les fois que la Thermodynamique, à l'aide des principes et des hypothèses mentionnées jusqu'ici, annonce qu'un certain état sera, pour le système étudié, un état d'équilibre, l'expérience montre que le système placé en cet état y demeure effectivement en équilibre; mais lorsque la Thermodynamique annonce que le système étudié, placé en un certain état, y subira une modification déterminée, il peut arriver que le système, placé en cet état, y demeure en équilibre. (Équilibres véritables et faux équilibres) » Duhem. Thermodynamique et Chimie. 1^{re} édition page 421.

On donnera ici une idée sommaire des méthodes employées dans ces études en examinant d'abord quelques cas particuliers dans lesquels on peut évaluer directement le travail réversible correspondant à une réaction, en faisant parcourir au système un cycle convenablement choisi, puis un exemple simple d'utilisation des potentiels thermodynamiques.

Affinité de l'eau pour le sulfate de cuivre.

Le sulfate de cuivre anhydre, $SO^4 Cu$, peut se combiner avec H^2O et donner un hydrate, $SO^4 Cu, H^2O$, la tension de la vapeur d'eau à cette même température étant π .

Le système formé par $SO^4 Cu$ et H^2O en se transformant en hydrate par voie réversible produira un travail qui mesure l'affinité du sel pour l'eau.

Pour évaluer ce travail, on peut supposer qu'on effectue successivement, toujours par voie réversible, les opérations suivantes:

1° On vaporise, à la température θ une molécule gramme d'eau. Si on suppose applicables les lois des gaz parfaits, le travail réversible correspondant est $Er_1 = \pi V_1 = R\theta$

2° On détend cette vapeur à la pression p . . . $Er_2 = R\theta \text{ Log. } \frac{\pi}{p}$

3° On met $SO^4 Cu$ en contact avec la vapeur d'eau. Il y a équilibre. (Il se forme une quantité ϵ de $SO^4 Cu, H^2O$)

4° On diminue très lentement le volume de la vapeur d'eau en n'augmentant la pression que d'une quantité très petite. Le sel anhydre se transforme en hydrate $Er_3 = -pV_2 = -R\theta$

Le travail total produit par la formation de l'hydrate se réduit donc à $A = R\theta \text{ Log. } \frac{\pi}{p}$

Il n'y a affinité positive et par conséquent tendance à la formation de l'hydrate que si $\pi > p$.

Si, quand on fait varier la température, π augmente moins vite que p , on arrivera à une température θ_1 pour laquelle $p = \pi$. Au dessus de θ_1 , l'affinité sera négative; $SO^4 Cu$ et H^2O ne tendront pas se combiner, au contraire, l'hydrate préalablement formé tendra à se décomposer.

On peut raisonner de même pour les autres hydrates du même sel. En faisant les calculs d'après les valeurs mesurées des tensions de vapeur. On trouve qu'à zéro degré, l'affinité de l'eau (à l'état de glace) est de

2.350 cal	pour $SO^4 Cu$	pour former	$SO^4 Cu, H^2O$
1.045 cal	pour $SO^4 Cu, H^2O$	de	$SO^4 Cu, 3H^2O$
840 cal	pour $SO^4 Cu, 3H^2O$	de	$SO^4 Cu, 5H^2O$

Alors que les chaleurs de formation sont respectivement:

4860 cal	pour	$\text{SO}^4\text{CuH}^2\text{O}$	en partant de	$\text{SO}^4\text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$ (glace)
1645 cal	pour	$\text{SO}^4\text{Cu}3\text{H}^2\text{O}$	d:	$\text{SO}^4\text{CuH}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$
1190 cal	pour	$\text{SO}^4\text{Cu}5\text{H}^2\text{O}$	d:	$\text{SO}^4\text{Cu}3\text{H}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$

Equilibres des systèmes hétérogènes. On peut donner de même sur tous les systèmes dits complètement hétérogènes, dans lesquels une réaction s'établit entre des corps complètement séparés par leurs états physiques (Dissociation des hydrates salins, des chlorures ammoniacaux, des carbonates alcalino-terreux, des oxydes métalliques, etc.. etc..)

Dans tous ces cas, l'affinité est définie par la pression p ; pour pouvoir calculer l'affinité aux différentes températures, il suffit de connaître la variation de p en fonction de θ .

On peut souvent déterminer expérimentalement la fonction $p = f(\theta)$. La thermodynamique donne d'autre part, la forme qu'elle doit présenter, au moyen de raisonnements identiques à ceux qui ont conduit à la formule de Clapeyron relative aux changements d'état physique.

Il est intéressant de rappeler la démonstration donnée par Feslin, en 1871, dès que les expériences de Debray eurent établi les lois de dissociation du Carbonate de calcium.

« Le gaz carbonique produit à haute température dans un générateur par la dissociation de CO^3Ca peut être employé à mettre en mouvement une machine à feu, et pour le condenser, il suffit de transporter dans l'enceinte à basse température, la chaux provenant de la dissociation. Il est du reste certain que le phénomène est réversible et que si par un moteur extérieur, le mouvement de la machine à feu est renversé, la dissociation se produira dans l'enceinte à basse température, et la recomposition du carbonate de chaux dans l'enceinte à haute température. Nous sommes donc dans les conditions où le principe de Carnot peut être appliqué; il importe peu, au point de vue mécanique, que la chaleur que notre gaz moteur transporte du générateur au condenseur provienne d'une dissociation ou d'un changement d'état physique; si la chute de température du générateur au condenseur reste constante, nous aurons, quels que soient le gaz et l'origine de la chaleur qu'il possède, une fraction constante de cette chaleur transformée en travail mécanique par le fonctionnement de la machine. »

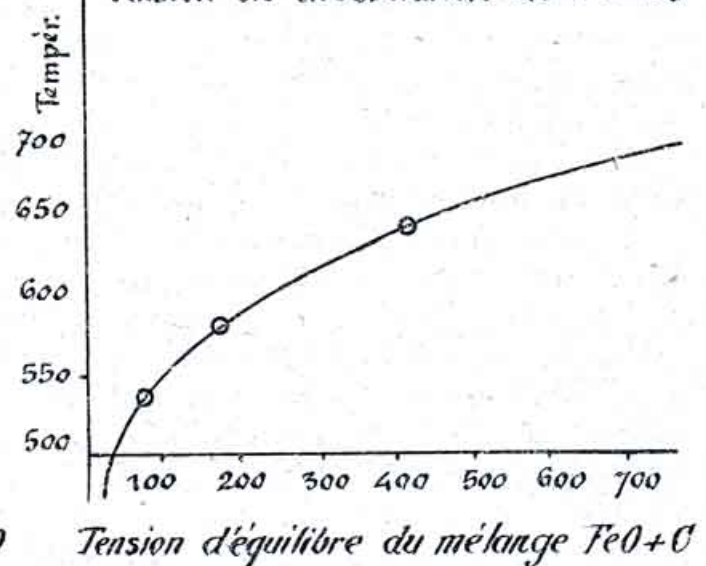
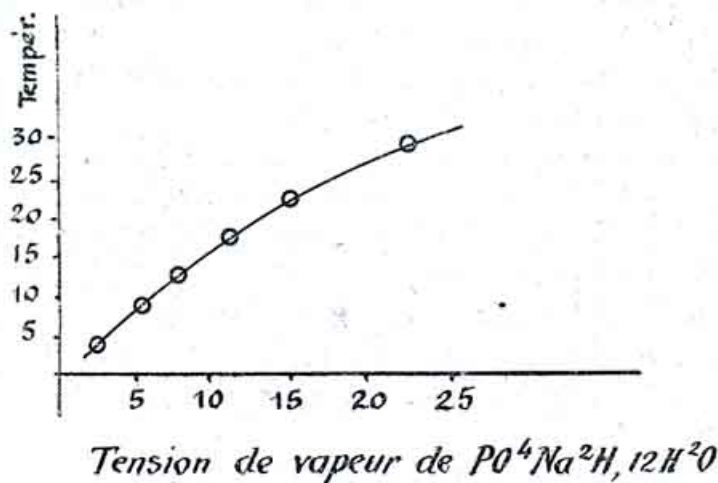
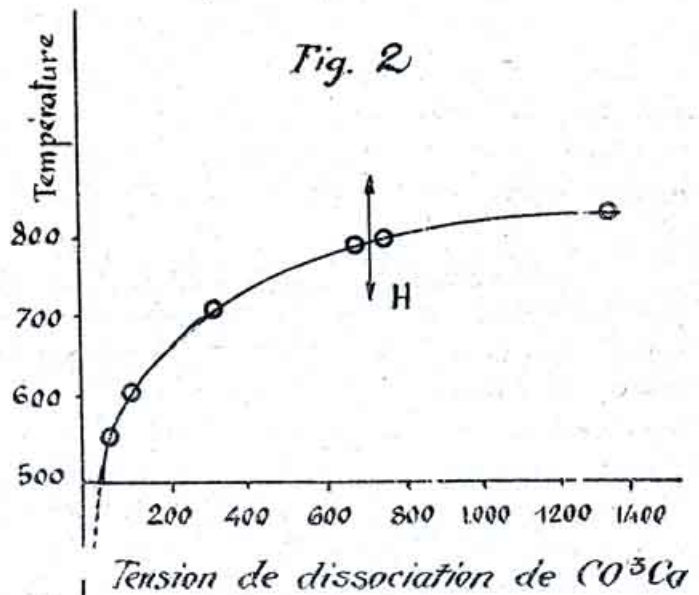
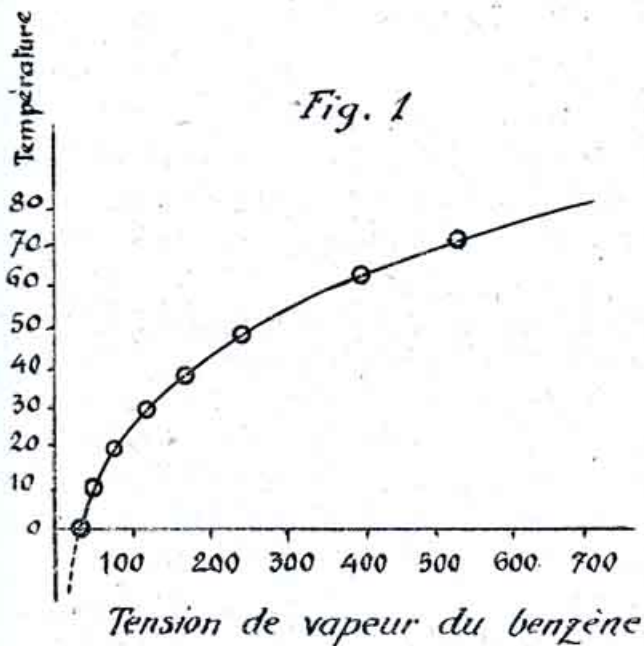
Si $\theta + d\theta$ est la température à laquelle on chauffe le carbonate, θ la température à laquelle la chaux absorbe CO^2 , L la chaleur absorbée par la dissociation du carbonate, le travail produit par la transformation d'une masse dm sera égale d'une part à $d p (\sigma'' - \sigma')$ dm et d'autre part, à $-\pi L \frac{\theta + d\theta - \theta}{\theta} dm$ ou $-\pi L \frac{d\theta}{\theta} dm$ on aura donc:

$$-\frac{\pi L}{\theta} d\theta = (\sigma'' - \sigma') dp$$

σ'' et σ' étant les volumes spécifiques du gaz carbonique et du carbo-

nate de calcium. On arrive donc, comme il était facile de le prévoir à la formule de Clapeyron donnée pour la vaporisation.

On a d'ailleurs remarqué depuis longtemps que les courbes qui représentent les pressions d'équilibre en fonction de la température dans les systèmes qui comprennent une phase gazeuse formée d'un gaz unique ont exactement la même forme que les courbes des tensions de vapeur saturantes des liquides. Les figures ci-dessous donnent quelques exemples de courbes déterminées expérimentalement.



On admet souvent, pour faciliter un exposé simplifié, que le volume des corps solides est, dans un système, négligeable par rapport à celui des corps gazeux, et on applique à ces derniers les lois des

gaz parfaits.

Cela revient à annuler T' et à supposer que $p T'' = R\theta$. On peut alors écrire l'équation sous la forme

$$\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + \frac{d\mu}{n} = 0$$

qui est fréquemment employée en chimie. La chaleur L est généralement une fonction de θ qui peut se représenter par un développement en série; on pourra donc facilement intégrer. Dans un intervalle de température peu étendu, on suppose souvent que L est constant. On écrit alors

$$-\frac{JL}{R\theta} + \text{Log } \mu = \text{cte}$$

qui permet de calculer μ et par suite l'affinité à une température quelconque, en partant d'une seule détermination expérimentale pour fixer la valeur de la constante.

Equilibre dans les systèmes homogènes.

La condition pour que l'équilibre existe entre les constituants d'un système homogène à une température donnée, peut être obtenue, d'après Le Chatelier, d'une part, Van 't Hoff, d'autre part, en faisant parcourir au système considéré, un cycle choisi de façon qu'on puisse calculer le travail effectué, et dans lequel on admet qu'on puisse séparer les constituants du mélange, ou les y introduire à nouveau par voie réversible.

Dans l'exposé de M. Le Chatelier, cette séparation est faite en amenant le système dans des conditions telles que l'un des constituants puisse être isolé soit par solidification, soit par vaporisation.

Dans l'exposé de Van 't Hoff, la séparation est faite par osmose au moyen de parois semi perméables.

Ces deux mécanismes de séparation (ou d'introduction) par voie réversible ont pu être sensiblement réalisés dans certains cas particuliers; on admet qu'on pourrait les appliquer, dans des conditions convenables à toutes les réactions chimiques.

On donnera, à titre d'exemple, l'application des procédés osmotiques à un cas particulier, celui de la formation et de la dissociation de l'eau, suivant l'équation chimique,



On imagine une machine comprenant deux récipients A et A', communiquant, par l'intermédiaire de parois dont chacune est perméable à un seul des gaz constituants du système, avec autant de corps de pompe, munis de pistons, qu'il y a de gaz différents dans le système.

Ceci permet d'introduire (ou d'extraire) une quantité quel-

conque de l'un ou l'autre de ces gaz, en déplaçant les pistons de façon que la différence de pression, de part et d'autre de la paroi semi-perméable, soit très petite, ce qui correspond à une action réversible.

Supposons que dans chacun des récipients, A et A', maintenus à la même température, il existe des mélanges d' H^2O , O^2 , et H^2 , en proportions correspondant à des états d'équilibre, sous des pressions différentes, p et p' .

Les pressions partielles des gaz seront dans le récipient A, p_{H^2} , p_{O^2} , p_{H^2O} , et dans le récipient A', p'_{H^2} , p'_{O^2} , p'_{H^2O} .

On opère alors de la façon suivante: On introduit dans A une certaine quantité d'hydrogène et une quantité correspondante d'oxygène, et en même temps, on extrait de A une quantité de vapeur d'eau égale à celle que peuvent former les gaz H^2 et O^2 introduits.

Dans ces conditions, on a bien produit la combinaison des deux gaz et rien ne se trouve changé dans A. On fait alors passer dans A' l' H^2O extraite de A, après l'avoir ramenée à la pression p'_{H^2O} , et en même temps on extrait de A' les quantités d' H^2 et d' O^2 correspondantes, de façon que le système contenu dans A' ne soit pas modifié. Les gaz extraits de A' sous les pressions p'_{H^2} et p'_{O^2} sont enfin ramenés aux pressions p_{H^2} et p_{O^2} et tout se retrouve dans l'état primitif.

On a donc fait parcourir à une certaine quantité du mélange, correspondant par exemple à deux molécules grammes d'eau, un cycle isotherme et réversible dans lequel la somme des travaux partiels doit être nulle.

Évaluons ces travaux partiels: Le travail de la pression extérieure est nul puisque la somme des volumes des récipients reste la même, les gaz ne subissant qu'un déplacement. Le travail correspondant, par exemple, à la sortie de la vapeur du récipient A est égal et de signe contraire au travail correspondant à la rentrée de cette vapeur dans le récipient A', même remarque pour H^2 et O^2 .

Il n'y a donc à tenir compte que des travaux effectués pour faire varier la pression des gaz extraits des récipients, de p_{H^2O} à p'_{H^2O} pour la vapeur d'eau extraite de A, de p'_{H^2} à p_{H^2} et de p'_{O^2} à p_{O^2} pour les gaz extraits de A'.

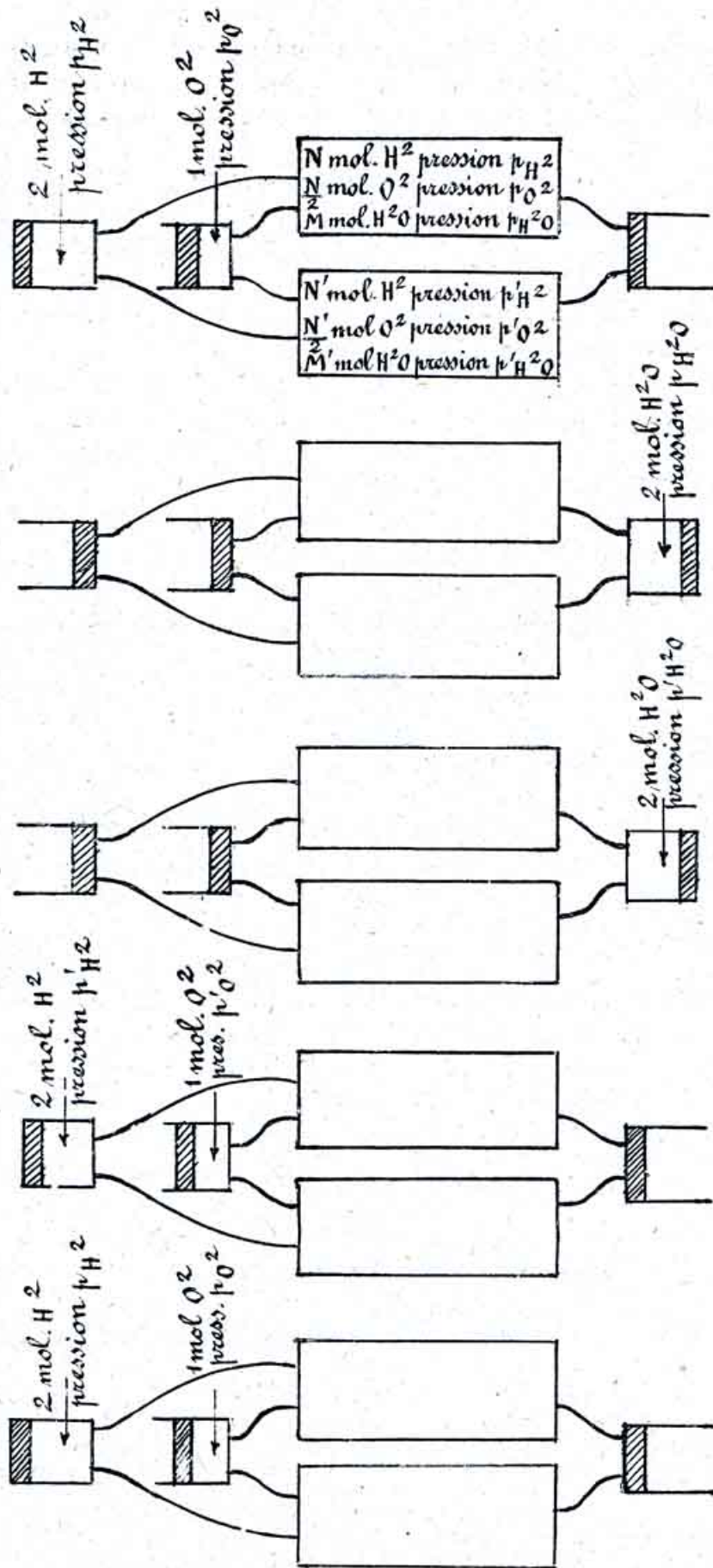
Ce travail, (compression isotherme) a pour expression, pour une molécule gramme,

$$R\theta \text{ Log } \frac{p_a}{p'_a}$$

on aura donc

$$R\theta \left[2 \text{ Log } \frac{p_{H^2O}}{p'_{H^2O}} + 2 \text{ Log } \frac{p'_{H^2}}{p_{H^2}} + \text{ Log } \frac{p'_{O^2}}{p_{O^2}} \right] = 0$$

d'où



$$2 R \theta \log. \frac{p_{H_2\text{O}}}{p_{H_2}}$$

$$2 R \theta \log. \frac{p'_{H_2}}{p_{H_2}}$$

$$R \theta \log. \frac{p'_{O_2}}{p_{O_2}}$$

$$\frac{\pi^2_{H_2O}}{\pi^2_{H_2} \pi_{O_2}} = \frac{\pi'^2_{H_2O}}{\pi'^2_{H_2} \pi'_{O_2}}$$

et comme les pressions choisies dans les récipients peuvent être quelconques, la seule condition étant que le système soit en équilibre, on aura, pour tous les systèmes en équilibre chimique à la température considérée.

$$\frac{\pi^2_{H_2O}}{\pi^2_{H_2} \pi_{O_2}} = \text{cte} = K_p$$

On pourrait évidemment reproduire ce raisonnement sur un système comprenant un nombre quelconque de constituants.

À chaque température pour un système donné, il existe donc une constante K_p qu'on appelle la constante d'équilibre.

Affinité de l'hydrogène pour l'oxygène. Le mode de raisonnement qui vient d'être employé permet d'obtenir la valeur de l'affinité dans une réaction en système homogène. Cherchons par exemple, l'affinité entre une molécule d'oxygène à la pression π_{O_2} et deux molécules d'hydrogène à la pression π_{H_2} pouvant former deux molécules de vapeur d'eau à la pression π_{H_2O} . On ramènera d'abord l'hydrogène et l'oxygène à des pressions π_{H_2} et π_{O_2} correspondant à celles qui existent dans un récipient tel que A ou il y a équilibre.

On dépensera pour cela des travaux égaux à

$$2R\theta \text{ Log. } \frac{\pi_{H_2}}{\pi_{H_2}} + R\theta \text{ Log. } \frac{\pi_{O_2}}{\pi_{O_2}}$$

On pourra ensuite, suivant le mécanisme indiqué, faire pénétrer ces gaz dans le récipient A et en extraire une quantité équivalente de vapeur d'eau à la pression π_{H_2O} . Cette vapeur pourra être ensuite ramenée à la pression π_{H_2O} en dépensant un travail égal à :

$$2R\theta \text{ Log. } \frac{\pi_{H_2O}}{\pi_{H_2O}}$$

Le travail total effectué dans cette opération qui a permis, à température constante et par voie réversible, de transformer le système formé d'hydrogène à la pression π_{H_2} et d'oxygène à la pression π_{O_2} en vapeur d'eau à la pression π_{H_2O} est égal à :

$$L_r = 2R\theta \text{ Log. } \frac{\pi_{H_2O}}{\pi_{H_2O}} + 2R\theta \text{ Log. } \frac{\pi_{H_2}}{\pi_{H_2}} + R\theta \text{ Log. } \frac{\pi_{O_2}}{\pi_{O_2}}$$

qui peut s'écrire :

$$E_r = A = R\theta \left\{ \log K_p - \log \frac{\pi_{H_2O}^2}{\pi_{H_2}^2 \pi_{O_2}} \right\}$$

K_p étant la constante d'équilibre qui correspond à la température θ .
Si on suppose les pressions π_{H_2} , π_{O_2} , π_{H_2O} sont toutes égales à l'unité (une atmosphère par exemple), le second terme de l'expression précédente disparaît et l'affinité, E_r ou A , se présente sous la forme :

$$A = R\theta \log K_p$$

La constante d'équilibre, K_p , est souvent de ce fait, appelée aussi, constante d'affinité.

À la température de 1.000° cent., on a pu déterminer expérimentalement la valeur de K_p qui est égale à $1,21 \times 10^{-14}$. On peut alors calculer E_r ou A et l'on trouve (en calories)

$$A = 1,98 \times 1.300 \times 2,3 \log. (1,21 \times 10^{-14}) = 32.300 \text{ cal.}$$

La formation de deux molécules d'eau à 1000° d'autre part, dégage une quantité de chaleur égale à 116.220 calories. L'énergie utilisable est donc les 0,70 centièmes environ de l'énergie totale mise en jeu dans la réaction.

Variation de l'affinité avec la température. On a dit plus haut que $\log K_p$ ne dépendait que de la température. Si $\log K_p$ est la valeur correspondant à la température θ , à une température voisine, $\theta + d\theta$, il faudra donner à la constante d'équilibre une valeur égale à $\log K_p + d \log K_p$.

Pour déterminer cette variation, on effectuera l'opération qui a servi à déterminer l'équilibre isotherme au moyen de la machine thermodynamique, mais en supposant que les deux récipients sont maintenus respectivement aux températures θ et $\theta + d\theta$. En évaluant les travaux et les quantités de chaleurs mis en jeu par une quantité du mélange correspondant à 2 molécules d'eau dans les différentes étapes du parcours d'un cycle fermé réversible, on trouve que les chaleurs d'échauffement et de refroidissement s'annulent ainsi que les travaux contre la pression extérieure.

Ces différentes étapes sont les suivantes: On introduit dans le récipient A , à la température θ , 2 molécules d'hydrogène et une d'oxygène en même temps que l'on extrait de A deux molécules de vapeur d'eau. On chauffe ces deux molécules à la température $\theta + d\theta$ sous la pression constante π_{H_2O} , puis on les fait passer dans A' après les avoir ramenées à la pression π'_{H_2O} . On extrait de A' les quantités correspondantes d'hydrogène et d'oxygène. Ces gaz sont amenés aux pressions qu'ils occupent dans le récipient A , et refroidis à la température θ sous pression constante.

Le travail total a alors pour expression.

$$R\theta (\log K'_p - \log K_p) \text{ ou } R\theta d \log K_p$$

en désignant par K_p la valeur de la constante correspondant à $\theta + d\theta$.

D'autre part le système décrit un cycle réversible entre les températures θ et $\theta + d\theta$. Le travail correspondant est donc $-JL \frac{d\theta}{\theta}$ L étant la chaleur dégagée dans la réaction, qui passe du récipient à température $\theta + d\theta$ au récipient à température θ .

On aura donc

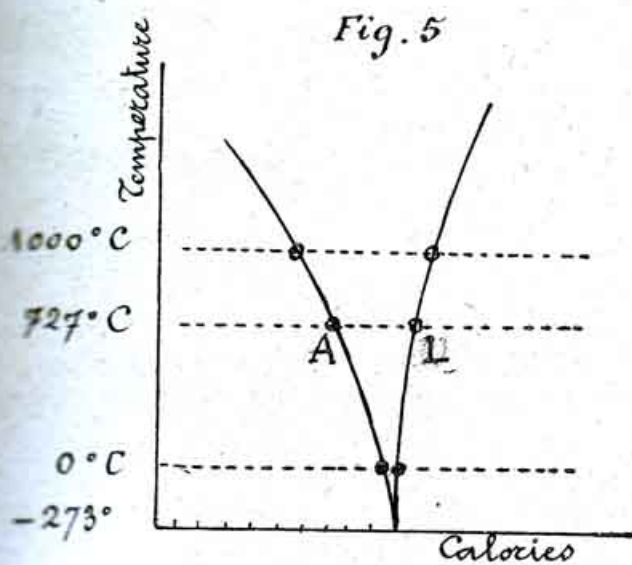
$$d \log K_p = - \frac{JL}{R\theta^2} d\theta$$

qui permet de calculer l'affinité à diverses températures quand on connaît la variation de L en fonction de θ

Voici quelques chiffres relatifs à la formation de l'eau, à volume constant

Température absolue	K_p	A	L	$\frac{A}{L}$
273°	1.76×10^{-77}	53.538 cal	58.000 cal.	0.90
1.000° abs.	1.35×10^{-20}	45.300 -	58.100 -	0.76
1.300° abs.	1.21×10^{-14}	41.150 -	58.110 -	0.70

Ils permettent de tracer un graphique, tel que celui de la figure 5 donnant la variation de A et de L en fonction de la température. On voit que la chaleur de réaction variant relativement peu, dans le cas actuel, l'énergie utilisable diminue au contraire rapidement quand la température s'élève.



« La chaleur latente dégagée dans une réaction chimique, dit H. Le Chatelier (1), ne donne aucunement, « il faut bien le remarquer, la mesure de sa puissance, la différence pouvant être, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. »

La relation qui lie l'affinité A (énergie utilisable, ou travail réversible, ou puissance chimique) et la chaleur de réaction est donnée par une formule qu'on appelle souvent l'équation de Gibbs Helmholtz, parce qu'elle apparaît dans les travaux de Gibbs et qu'elle a été obtenue, d'autre part, par Helmholtz dans des recherches sur les piles électriques dont on reparlera plus loin.

Equation de Gibbs-Helmholtz. On obtient cette équation en combinant les deux équations établies ci-dessus, savoir.

$$(1) \frac{JL}{R\theta^2} d\theta + d \log K_p = 0$$

(1) Le Chatelier. Le carbone. 1^{re} édition page 313

et l'expression de l'affinité dans la transformation isothermique.

$$(2) \quad \mathcal{E}_r = A = R\theta \left(\text{Log. } K_p - \text{Log. } \frac{\pi_1^{n_1} \pi_2^{n_2} \dots}{\pi_1'^{n_1'} \pi_2'^{n_2'} \dots} \right)$$

Dans le second membre de (2), les valeurs des pressions partielles π peuvent être choisies arbitrairement. Si elles sont prises telles que le volume ne varie pas au cours de la réaction, A ne dépend que de la température; en prenant la dérivée de A et multipliant par θ , on a

$$(3) \quad \theta \frac{dA}{d\theta} = R\theta \left\{ \text{Log. } K_p + \frac{\theta d \text{Log. } K_p}{d\theta} - \text{Log. } \frac{\pi_1^{n_1} \pi_2^{n_2} \dots}{\pi_1'^{n_1'} \pi_2'^{n_2'} \dots} \right\}$$

En retranche (3) de (2)

$$A - \theta \frac{dA}{d\theta} = -R\theta^2 \frac{d \text{Log. } K_p}{d\theta}$$

et en tenant compte de (1)

$$A = JL + \theta \frac{dA}{d\theta}$$

On a ainsi l'équation reliant l'affinité ou la puissance chimique à la chaleur de réaction, qui doit être mesurée à volume constant, c'est à dire dans la bombe calorimétrique, par exemple.

Ainsi que l'a fait remarquer depuis longtemps M. Le Chatelier, l'intégration de cette équation introduit une constante indéterminée qui empêche qu'on puisse évaluer directement A à partir de mesures portant sur des propriétés telles que L , sans avoir au moins une détermination expérimentale directe. Diverses tentatives ont été faites pour échapper à cette difficulté. Ainsi Nernst suppose que pour les systèmes condensés, c'est à dire formés exclusivement de solides et de liquides, A et Q peuvent se développer suivant les puissances entières de θ et que de plus $\frac{dA}{d\theta}$ et $\frac{dQ}{d\theta}$ tendent simultanément vers zéro. Avec ces hypothèses, qui ont été parfois présentées comme constituant un troisième principe de la thermodynamique, on peut intégrer l'équation (la constante d'intégration devient nulle) et déterminer les coefficients du développement de A en fonction des chaleurs spécifiques des différents corps qui prennent part à la réaction considérée. Les chaleurs spécifiques étant très mal connues et très difficile à déterminer aux très basses températures, les extrapolations présentent une certaine indétermination; on a pu cependant calculer ainsi pour divers systèmes les températures pour lesquelles $A=0$, c'est à dire pour lesquelles il y a équilibre chimique, et obtenir des résultats voisins de ceux que donne l'expérience directe dans quelques cas particuliers. (1)

(1) La règle du travail maximum correspondrait à l'équation $A = JL$, sur laquelle on retombe, en faisant $\theta = 0$. De là cet énoncé qui a souvent été reproduit, bien qu'il paraisse avoir été rédigé par un humoriste. Le principe de Berthelot est rigoureusement exact à la température du zéro absolu.

2^{me} Leçon

Energie chimique. Potentiels chimiques.

L'emploi des fonctions caractéristiques permet de traiter analytiquement les questions examinées dans la leçon précédente, on essaiera de donner sur des exemples simples, une idée des méthodes employées d'abord dans les mémoires de Gibbs puis dans de nombreux travaux ultérieurs.

Rappelons que dans un système qui ne subit que des transformations thermo élastiques, la variation de l'énergie totale

$$dW = J dQ - dL$$

est généralement mise sous la forme

$$(1) \quad dW = J \theta dS - p dv \quad (1)$$

c'est à dire qu'on considère W comme fonction de S et de v .

Si on admet que le système peut subir des transformations chimiques, l'énergie sera fonction, en outre, des quantités x_1, x_2, \dots des différents corps qui constituent le système qu'on supposera exprimées en nombre de molécules.

$$W = f(S, v, x_1, x_2, x_3, \dots)$$

On peut remarquer, de suite, que cette fonction f doit être homogène et du premier degré en $S, v, x_1, x_2, x_3, \dots$

En effet, si on multiplie la quantité de chacun des composants par un facteur λ , sans modifier la température ni la pression, on aura un système λ fois plus grand, dont l'énergie, le volume et l'entropie seront aussi λ plus grand.

On pourra donc écrire :

$$\lambda W = f(\lambda S, \lambda v, \lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n)$$

Il résulte de là que, si on écrit la différentielle de W sous la forme :

$$dW = \frac{\partial W}{\partial S} dS + \frac{\partial W}{\partial v} dv + \frac{\partial W}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial W}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial W}{\partial x_n} dx_n$$

On aura aussi :

$$W = \frac{\partial W}{\partial S} S + \frac{\partial W}{\partial v} v + \frac{\partial W}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial W}{\partial x_2} x_2 + \dots + \frac{\partial W}{\partial x_n} x_n$$

Les dérivées partielles $\frac{\partial W}{\partial S}$ et $\frac{\partial W}{\partial v}$, calculées dans le cours de Physique et rappelées plus haut dans l'équation (1), sont respectivement égales à $J\theta$, et à $-p$.

Appelons $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$, les dérivées partielles par rapport à x_1, x_2, \dots, x_n .

On aura :

$$(2) W = J\theta S - p v + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots \quad (2)$$

et

$$(3) W - J\theta S + p v = F = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots \quad (3)$$

Dans l'équation (2), $J\theta S$ représente l'énergie thermique, $-p v$ représente l'énergie élastique; on pourra dire que chacun des termes $\mu_1 x_1, \mu_2 x_2$, et représente l'énergie chimique d'un des constituants du système.

Dans l'équation (3), la dérivée partielle μ_1 représente l'augmentation de la fonction F quand la masse de x_1 augmente d'une unité; μ_1 est ce que Gibbs appelle le potentiel chimique du corps x_1 dans le système considéré.⁽¹⁾ D'après ce qui a été dit plus haut, les potentiels sont de degré zéro en x_1, x_2, \dots . Ils ne dépendent donc que de la composition relative du système, ou des concentrations, et non de la masse totale.

On peut remarquer que l'énergie chimique se présente sous forme d'un produit de deux facteurs, comme les autres formes d'énergie.

On sait que l'on distingue ces facteurs en deux catégories, les facteurs d'action ou intensités, et les facteurs de capacité, quelquefois appelés extensités; la même subdivision subsistera pour l'énergie chimique.

	intensité	capacité
Energie thermique	température	entropie
d° élastique	pression	volume
d° chimique	potentiel chimique	quantité de matière

Condition d'équilibre chimique. Supposons que les corps A_1, A_2 , etc dont les quantités x_1, x_2 , constituent le système considéré puissent donner lieu à une réaction représentée par l'équation chimique



Si la réaction est réversible, le système sera en équilibre sous un état intermédiaire entre les deux états limites A et A' correspondant

(1) « Si, à une masse homogène, on ajoute une quantité infiniment petite d'une substance sans altérer l'homogénéité, la température, ni la pression de la masse, l'accroissement de la fonction (F), divisé par la quantité de la substance ajoutée, est le potentiel de cette substance dans la masse considérée. »

aux deux membres de l'équation et pour lequel on aura

$$dF = 0$$

Pour expliciter dF , remarquons que si, à partir de l'état d'équilibre il se produit une réaction très petite, les variations dx_1, dx_2, \dots ne sont pas quelconques; elles sont proportionnelles aux coefficients n_1, n_2, \dots et de plus de signes contraires pour les corps contenus soit dans le premier, soit dans le deuxième membre de l'équation chimique. On aura donc:

$$dx_1 = n_1 dm$$

$$dx_2 = n_2 dm$$

et l'on pourra écrire

$$dF = (\sum n_1 \mu_1 - \sum n'_1 \mu'_1) dm$$

Toutes les fois que pour un système chimique déterminé on saura déterminer les valeurs des μ_1, μ_2, \dots , on pourra calculer l'énergie utilisable correspondant à un état déterminé et on pourra, en particulier, écrire la condition d'équilibre chimique sous la forme simple

$$\sum n_1 \mu_1 - \sum n'_1 \mu'_1 = 0$$

L'application de cette formule est très simple dans le cas d'un système uniquement formé de gaz parfaits pouvant réagir chimiquement.

Equilibre isotherme d'un mélange de gaz parfaits.

La valeur de l'énergie utilisable d'une molécule-gramme d'un gaz parfait, à température θ et pression p , a été calculée dans le cours de Physique. Elle peut se mettre sous la forme:

$$F = \frac{R\theta}{J} \log. p + \psi(\theta)$$

$\psi(\theta)$ représentant une série de termes qui ne contiennent pas d'autre variable que θ . On peut donc dire:

à une température déterminée, la valeur de F est proportionnelle au logarithme népérien de la pression.

Pour appliquer cette formule au cas d'un mélange de gaz parfaits, Gibbs admet, comme conséquence des lois du mélange des gaz et de la loi de Joule, que le potentiel thermodynamique du mélange est égal à la somme des potentiels des composants.

« Les grandeurs p, v, W, H, F , relatives aux mélanges gazeux, dit-il, peuvent être regardées comme composées de parties qui peuvent être attribuées aux différents constituants, de telle façon qu'il existe entre les fractions de chacune de ces grandeurs attribuée à chaque constituant, et le potentiel de ce constituant, sa température et son volume, la même relation que si ce

« constituant existait isolément. C'est dans ce sens que l'on doit comprendre la loi de Dalton, que chaque gaz est un vide pour tout gaz différent (1) »

Après cela, si p_1, p_2, p_3, \dots sont les pressions partielles de chacun des composants dans le mélange, F_1, F_2, \dots les potentiels thermodynamiques correspondant à une molécule de chacun de ces corps, on aura:

$$F_1 = \psi(\theta) + \frac{R\theta}{J} \text{Log. } p_1$$

$$F_2 = \psi(\theta) + \frac{R\theta}{J} \text{Log. } p_2$$

$$\text{et } F = F_1 x_1 + F_2 x_2 + \dots$$

comme on a d'autre part

$$F = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots$$

on doit conclure que dans les conditions considérées,

$$F_1 = \mu_1 \quad F_2 = \mu_2 \text{ etc.}$$

L'équation d'équilibre peut donc s'écrire

$$\sum n_1 F_1 - \sum n'_1 F'_1 = 0$$

ou

$$(\sum n_1 - \sum n'_1) \psi(\theta) + \frac{R\theta}{J} [\sum n_1 \text{Log } p_1 - \sum n'_1 \text{Log } p'_1] = 0$$

à une température déterminée on aura

$$\sum n_1 \text{Log } p_1 - \sum n'_1 \text{Log } p'_1 = \text{Log } K_p$$

K_p n'étant fonction que de la température. On écrit souvent cette équation:

$$\frac{p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots}{p'_1^{n'_1} p'_2^{n'_2} \dots} = K_p$$

ou l'on retrouve la forme connue de la loi de l'action de masse.

Loi d'isodissociation

M. Le Chatelier a souligné l'intérêt que présente fréquemment la connaissance de la relation qui doit exister entre les variations de p et de θ pour que l'équilibre chimique ne soit pas modifié, que par conséquent, l'état de dissociation reste le même.

(1) Gibbs. - Equilibre des substances hétérogènes. Traduction française de M. Le Chatelier. page 166

L'expression $\xi n_1 F_1 - \xi n'_1 F'_1$ n'est dans ce cas fonction que de p et de θ .

$$\xi n_1 F_1 - \xi n'_1 F'_1 = \Phi(p, \theta)$$

Si p et θ d'une part, $p + dp$, θ et $d\theta$, d'autre part correspondent à des états d'équilibre, on aura

$$\Phi(p, \theta) = 0$$

$$\Phi(p + dp, \theta + d\theta) = 0$$

et par conséquent $d\Phi = 0$

$$\text{or } d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \Phi}{\partial p} dp = 0$$

$$= \left[\xi n_1 \frac{\partial F_1}{\partial \theta} - \xi n'_1 \frac{\partial F'_1}{\partial \theta} \right] d\theta + \left[\xi n_1 \frac{\partial F_1}{\partial p} - \xi n'_1 \frac{\partial F'_1}{\partial p} \right] dp = 0$$

Si dans l'égalité

$$F = W - J\theta S + p\nu = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 + \dots$$

on fait $x_2 = x_3 = \dots = 0$ et $x_1 = 1$, S et ν prendront des valeurs S_1 et ν_1 correspondant à l'entropie et au volume d'une molécule du corps A_1 dans le mélange. On pourra écrire.

$$F_1 = W_1 - J\theta S_1 + p\nu_1$$

En différentiant, et tenant compte de ce que

$$dW_1 = J\theta dS_1 - p d\nu_1$$

On trouve que

$$\frac{\partial F_1}{\partial \theta} = -J S_1, \text{ et } \frac{\partial F_1}{\partial p} = \nu_1$$

L'expression de $d\Phi = 0$ peut donc s'écrire

$$-J \left[\xi n_1 S_1 - \xi n'_1 S'_1 \right] d\theta + \left[\xi n_1 \nu_1 - \xi n'_1 \nu'_1 \right] dp = 0$$

Or $\xi n_1 S_1 - \xi n'_1 S'_1$ représente le quotient par θ de la quantité de chaleur mise en jeu quand le système passe de l'état A à l'état A' , c'est à dire de la chaleur L de réaction totale ($S = \int \frac{dQ}{\theta}$).

D'autre part, $p\nu_1 = R\theta$.

$$- \frac{JL d\theta}{\theta} + \left[\xi n_1 - \xi n'_1 \right] R\theta \frac{dp}{p} = 0$$

en divisant par $R\theta$ et tenant compte de ce que, la convention usuelle en Chimie est de compter les quantités de chaleur positivement quand elles sont dégagées, contrairement à ce qui se fait en Physique, on écrira l'expression de la loi d'isodissociation.

$$\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + (\xi n_1 - \xi n'_1) \frac{d\mu}{\mu} = 0$$

Pour intégrer cette équation, il suffit de connaître l'expression de L en fonction de θ .

Equation générale d'équilibre dans un mélange de gaz parfaits. - Les deux formules qui viennent d'être établies peuvent se combiner pour donner une équation générale d'équilibre, applicable aux mélanges de gaz parfaits.

Soient deux états d'équilibre d'un même système correspondant aux valeurs

$$\theta, p_1, p_2, \dots$$

$$\theta + d\theta, p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots$$

En représentant, comme précédemment, par Φ l'expression $\xi n_1 \mu_1 - \xi n'_1 \mu'_1$, ou $\xi n_1 F_1 - \xi n'_1 F'_1$, on aura :

$$\Phi(\theta, p_1, p_2, \dots) = 0$$

$$\Phi(\theta + d\theta, p_1 + dp_1, p_2 + dp_2, \dots) = 0$$

et par conséquent

$$d\Phi = 0$$

Pour expliciter $d\Phi$, on peut supposer que le passage du premier état au second se fait en deux étapes; on fait varier d'abord la pression et la température dans des conditions telles qu'il ne se produise aucune réaction (absence de tout catalyseur), puis on laisse les réactions s'accomplir à température constante.

1^{re} étape. Comme on considère non pas tous les systèmes formés par les corps A_1, A_2, \dots , mais le système contenant une quantité déterminée de chacun de ces corps, il n'y a qu'un état d'équilibre possible pour chaque groupe de valeurs de p et de θ , p étant la pression totale, égale à ξp_1 .

Si de plus, on considère la composition comme constante, il y aura à chaque température une pression d'équilibre définie, p , et on pourra appliquer la loi d'isodissociation.

$$\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + (\xi n_1 - \xi n'_1) \frac{d p_c}{p} = 0$$

On écrit ici $d p_c$ pour marquer que l'on ne considère pas la différentielle totale, mais la différentielle partielle à composition constante.

D'autre part, on a d'après la loi du mélange des gaz

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{d\mu_1}{\mu_1} = \frac{d\mu_2}{\mu_2} = \dots$$

et par conséquent

$$(\varepsilon n_1 - \varepsilon n'_1) \frac{d\mu}{\mu} = \varepsilon n_1 \frac{d\mu_1}{\mu_1} - \varepsilon n'_1 \frac{d\mu'_1}{\mu'_1}$$

l'équation d'isodissociation, relative à la première étape d'équilibre donc :

$$\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + \varepsilon n_1 \frac{d\mu_{1c}}{\mu_1} - \varepsilon n'_1 \frac{d\mu'_{1c}}{\mu'_1} = 0 \quad (1)$$

2^e Etape. Pour avoir l'équation isotherme relative à la deuxième étape il faut différentier l'équation

$$\varepsilon n_1 \log \mu_1 - \varepsilon n'_1 \log \mu'_1 = Cte$$

et l'on obtient en remarquant que l'on doit employer ici la différentielle partielle de μ à température constante $d\mu_\theta$.

$$\varepsilon n_1 \frac{d\mu_{1\theta}}{\mu_1} - \varepsilon n'_1 \frac{d\mu'_{1\theta}}{\mu'_1} = 0 \quad (2)$$

En additionnant (1) et (2) et remarquant que $d\mu = d\mu_c + d\mu_\theta$ il vient

$$\boxed{\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + \varepsilon n_1 \frac{d\mu_1}{\mu_1} - \varepsilon n'_1 \frac{d\mu'_1}{\mu'_1} = 0}$$

et en intégrant, ce qui est facile si on connaît L. en fonction de θ .

$$\boxed{\frac{J}{R} \int \frac{L}{\theta^2} d\theta + \varepsilon n_1 \log \mu_1 - \varepsilon n'_1 \log \mu'_1 = Cte}$$

« La connaissance de cette équation générale d'équilibre des systèmes gazeux, dit M. le Chatelier, ⁽¹⁾ a joué un rôle tout à fait prépondérant dans nos connaissances relatives à la mécanique chimique des gaz. »

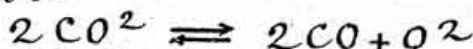
Elle permet en effet, en partant de la détermination expérimentale d'un seul état d'équilibre, de calculer les conditions d'équilibre pour des pressions ou températures quelconques. Or les mesures directes sur les mélanges homogènes ne sont généralement possibles que dans des limites peu étendues.

On citera quelques exemples particulièrement importants au point de vue pratique

(1) Le Chatelier. Le carbone. page 183. 1^{re} édition

Dissociation de l'anhydride carbonique

La réaction réversible



joue un rôle considérable dans les combustions et les explosions produites par des mélanges carburés.

Si l'on considère un système formé de CO_2 , CO et O_2 contenant exactement les proportions des corps qui correspondent à la réaction, c'est à dire qu'il n'y ait pas d'excès de l'un des gaz, et qu'il n'y ait pas non plus de gaz inerte, comme cela arriverait pour l'azote si on avait emprunté l'oxygène à l'air, on aura :

$$n_1 = 2 \quad n'_1 = 2 \quad n'_2 = 1$$

La pression totale du système étant égale à p , les différents gaz auront des pressions partielles qu'on représentera par p_{CO_2} , p_{CO} , p_{O_2} entre lesquelles existeront les relations.

$$p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{O}_2}$$

$$p_{\text{CO}} = 2 p_{\text{O}_2}$$

On représente d'ordinaire l'état du système par le coefficient de dissociation, x , défini par l'équation

$$\frac{1-x}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{x}{p_{\text{CO}}}$$

au moyen de ces trois équations on peut calculer les pressions partielles et en substituant, on transforme l'équation générale d'équilibre en une relation entre p , θ et x .

$$-\frac{J}{R} \int \frac{1}{\theta^2} d\theta + \text{Log. } p + \text{Log. } \frac{x^3}{(2+x)(1-x)^2} = \text{cte}$$

qui peut être représentée par une surface. M. Le Chatelier a calculé, en 1888, les coordonnées d'un grand nombre de points de cette surface en s'appuyant sur une expérience de S^{te} Claire Deville qui donnait pour x la valeur 0,4 avec $p = 1$ et $\theta = 3.000^\circ \text{C}$.

La chaleur de réaction L_0 est égale à 68.040 calories à la température ordinaire. La formule de Kirchoff permet d'obtenir une formule liant la valeur de L_0 à θ quand on connaît la variation, en fonction de θ , des chaleurs spécifiques de CO_2 , CO et O_2 . On a donné dans le cours de 1^{re} année les formules établies pour les chaleurs spécifiques par M. M. Mallard et Le Chatelier.

L étant définie par la formule $L_\theta = L_{\theta_0} + \sum c (\theta - \theta_0)$ se présente sous forme d'un polynôme en θ , facile à intégrer.

Les résultats des calculs sont présentés sous forme d'un graphique (fig. 6) qui rassemble les projections sur un plan perpendiculaire à l'axe des pressions des courbes isobares de la surface.

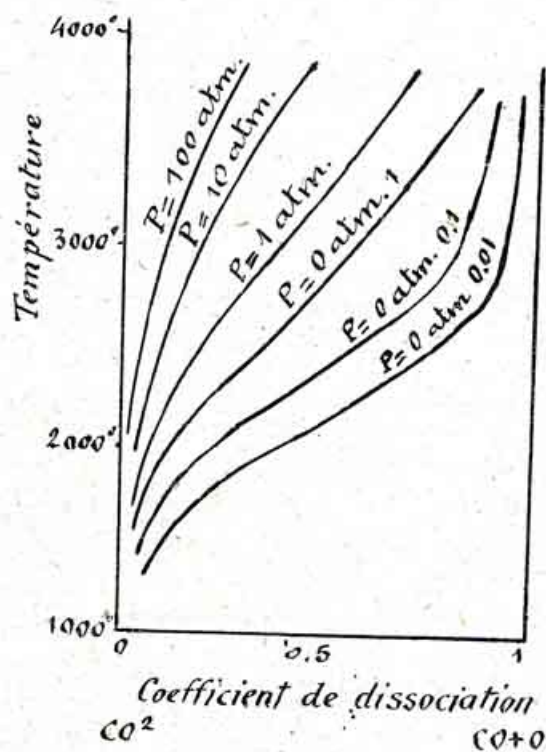


Fig. 6

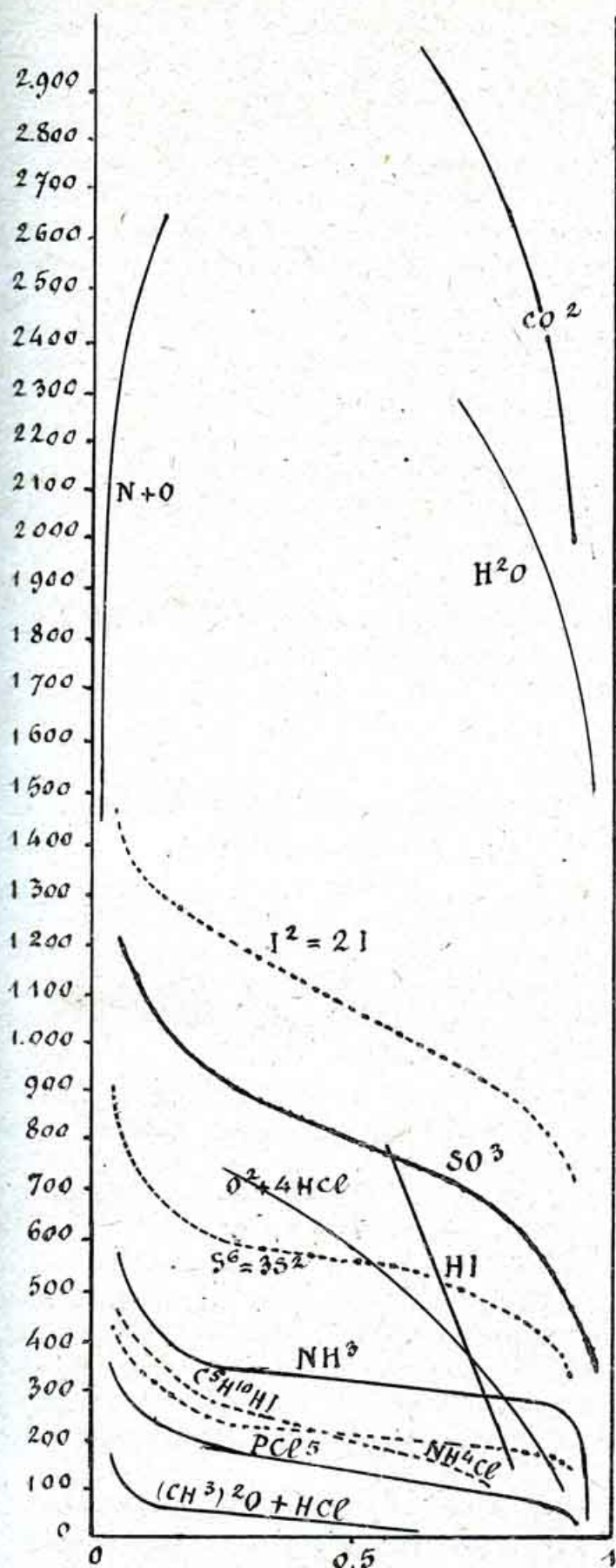


Fig. 7

On voit sur ces courbes la grande influence de la pression sur la dissociation correspondant à la variation de volume que subit l'anhydride carbonique en se dissociant. Le coefficient 0,4 qui caractérise l'équilibre à 3.000° et une atmosphère, peut être obtenu à 2000° si on abaisse la pression à 0^{atm} CO_2 , et au contraire, à près de 4000° si on élève la pression à 10 atmosphères. Les chiffres ainsi calculés ont donné une concordance très satisfaisante avec diverses déterminations expérimentales, parmi lesquelles on peut citer les suivantes :

- à 3.300° et 10^{atm}. D'après Mallard et Le Chatelier $x = 0.33$
- à 1.500° et 1^{atm}. D'après Crafts $x = 0.01$.
- à 1.200° et 1^{atm} d'après Nernst $x = 0.0033$.

Cette dernière expérience a été effectuée longtemps après la publication des calculs de M. Le Chatelier qui indiquaient, dans ces conditions, 0.0036.

On peut donc considérer la formule comme vérifiée et l'employer pour calculer les compositions correspondant à l'équilibre dans des conditions où l'expérience directe est difficilement réalisable.

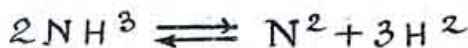
Applications diverses de la formule d'équilibre.

De nombreux systèmes gazeux ont fait l'objet d'expériences qui ont permis de contrôler l'exactitude de la formule d'équilibre. On peut les classer en deux groupes ; les uns ont été étudiés au cours des discussions qui ont eu lieu au sujet de l'hypothèse d'Avogadro et Ampère, et de l'explication des variations de densité de vapeurs dites anormales

par les phénomènes de dissociation; les autres ont servi de point de départ à des procédés de fabrication industriels (procédé dit de contact pour l'acide sulfurique, procédé à l'arc pour l'acide azotique, procédé Deacon pour le chlore, etc.). On donne dans la fig. 7 les courbes d'équilibre relatives à quelques uns de ces systèmes à la pression atmosphérique. Tous donnent des réactions qui correspondent à une variation de volume sauf $N^2 + O^2 \rightleftharpoons 2NO$ et $H^2 + I^2 \rightleftharpoons 2HI$; pour ces deux systèmes il n'y a donc pas à prévoir d'autres isobares correspondant à des pressions différentes. Pour tous les systèmes étudiés, la combinaison correspond à un dégagement de chaleur, sauf pour $N^2 + O^2 \rightleftharpoons 2NO$. Pour ce dernier, la combinaison est donc d'autant plus complète que la température est plus élevée.

Dans les applications industrielles récentes qui dérivent le plus directement de l'étude des équilibres dans les mélanges gazeux, on citera plus spécialement la fabrication de l'ammoniac et la fabrication de l'alcool méthylique.

Synthèse de l'ammoniac. - La réaction reversible.



est utilisée, comme on sait, pour la fabrication industrielle de l'ammoniac, par combinaison de l'azote et de l'hydrogène. Cette application très importante n'a pu être réalisée que grâce à une étude systématique basée sur la formule d'équilibre donnée plus haut, car les résistances passives masquent complètement la combinaison dans les conditions usuelles d'expérimentation. Aussi avait-on observé depuis longtemps la décomposition de l'ammoniac à partir du rouge sombre, mais on n'avait pu, malgré de nombreuses tentatives, obtenir la combinaison de l'azote et de l'hydrogène même sous l'influence de l'étincelle électrique ou de l'effluve électrique.

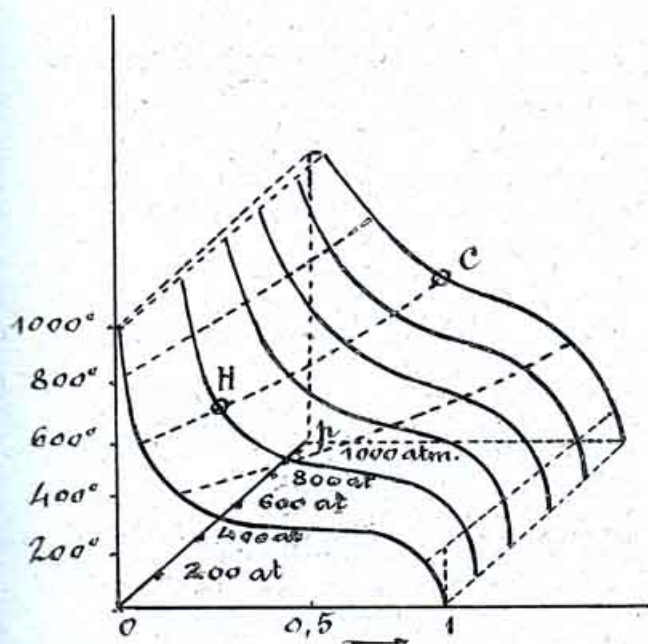
En 1901 M. Le Chatelier, rappelant ces tentatives montra que d'après la loi du déplacement de l'équilibre on devait prévoir que la zone de stabilité de l'ammoniac, dont la formation correspond à une diminution importante de volume, devait être augmentée par accroissement de la pression. Remarquant d'autre part, que la vitesse de réaction croît très rapidement quand la température s'élève, il arriva à conclure, qu'à une pression suffisante on pourra élever assez la température de stabilité de l'ammoniac pour que la combinaison puisse être réalisée avec une vitesse suffisante, surtout si on utilise l'action de présence de certains corps, tel que la mousse de platine ou le fer divisé.

Ces principes n'ont pu conduire à une réalisation pratique qu'à la suite de longs travaux dus principalement à Habber. Dans le procédé Habber, appliqué à partir de 1913 dans l'usine d'Oppau, la formation de NH_3 est obtenue en portant

le mélange d'azote et d'hydrogène à une température d'environ 650° , sous une pression de 200 atmosphères, en présence d'un catalyseur à base de fer.

M. G. Claude a réussi, à partir de 1917 à augmenter la pression jusqu'à 1.000 atmosphères ce qui accroît beaucoup la proportion de NH_3 formée; et actuellement divers procédés différant par les détails d'organisation pratique sont en plein fonctionnement industriel.

Fig. 8



La formule d'équilibre des systèmes gazeux permet de suivre les particularités de ces procédés. Si on l'interprète en l'employant comme on l'a fait pour CO_2 , le coefficient α de dissociation, on a pour se présenter les différents états d'équilibre, une surface indiquée en perspective dans la figure 8; le point marqué H correspond aux conditions de fonctionnement du procédé Haber; le point marqué C aux conditions de fonctionnement du procédé Claude. Mêmes notations dans les figures 9 et 10, qui donnent les projections des isothermes et des isobares.

L'équilibre correspondrait à une teneur du mélange gazeux en NH_3 d'environ 12% à 200 atmosphères et 600° , et de près de 50% à 1.000 atmosphères

et 600° . Pratiquement on est arrivé, pour obtenir le meilleur rendement industriel, à donner une vitesse de circulation telle au mélange gazeux que la teneur en NH_3 atteinte est un peu supérieure à la moitié de la teneur qui correspond à la limite. Ces chiffres varient évidemment beaucoup avec les dispositions des appareils et avec le catalyseur employé. Pour chaque catalyseur, la vitesse varie avec la température suivant une courbe telle que celles marquées sur la figure 11; c'est à dire que la vitesse varie très rapidement à partir d'une certaine température au dessous de laquelle la vitesse de combinaison devient pratiquement nulle.

Dans les premiers essais de Haber, les catalyseurs employés ne permettaient guère d'opérer au dessous de 900° (courbe C). On peut actuellement descendre à 600° (courbe C') et même un peu au-dessous, ce qui correspond à une augmentation considérable de la teneur en NH_3 possible.

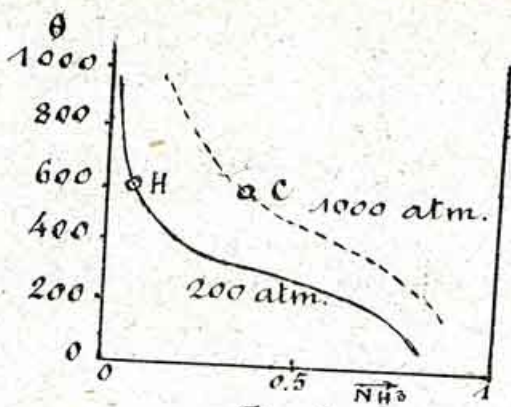


Fig. 9

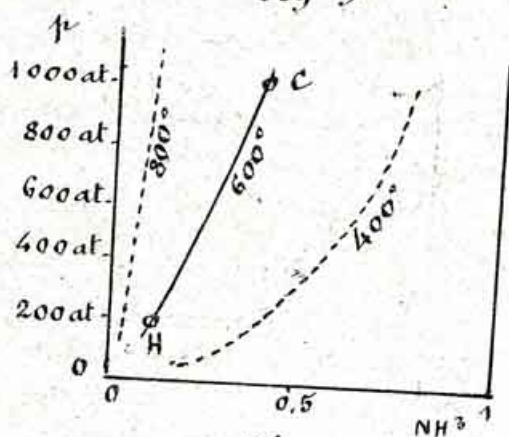


Fig. 10

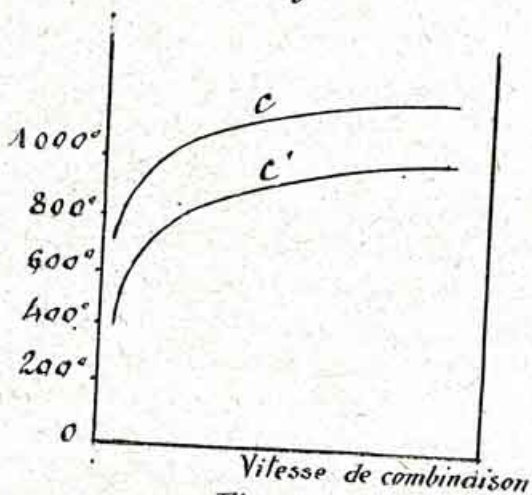


Fig. 11

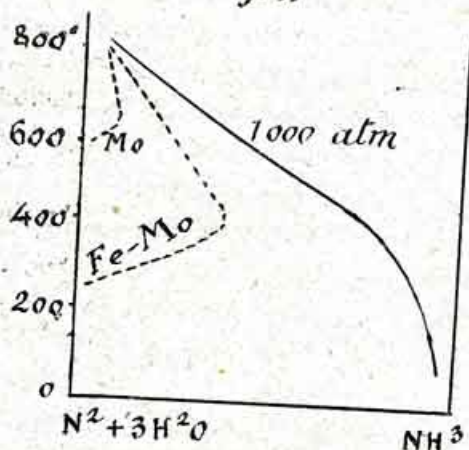


Fig. 12

Dans la figure 12, on a marqué à côté de l'isobare de 1000 atmosphères donnant les tenues correspondant à l'équilibre, des courbes en pointillé, donnant pour différents catalyseurs (d'après Guichard) les tenues pratiquement atteintes au bout d'un temps modéré. On retrouve là la courbe de Duhem (voir cours de 1^{re} année - page 214) qui limite les faux équilibres apparents et réels.

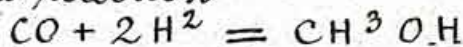
On voit ainsi comment se trouve pratiquement fixée la température la plus basse à laquelle on puisse opérer, soit près de 600° pour le catalyseur au fer. Il faut tenir compte en outre dans le choix des conditions de la chaleur dégagée par la combinaison (24.000 calories pour 2NH_3) qui doit suffire à maintenir la température au degré convenable. On voit que la perfection des échanges de température entre les gaz arrivants et les gaz sortants doit être d'autant plus grande que l'on opère à pression plus faible.

Dans le procédé Haber, on obtient donc pratiquement 7 à 8% de NH_3 dans le mélange après passage dans le tube catalyseur, on extrait ce gaz par dissolution, et on fait rentrer le gaz lavé dans la circulation.

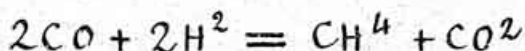
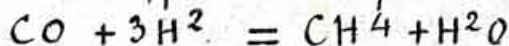
Dans le procédé Claude, la teneur dépasse 25% et la pression partielle de NH_3 dans le mélange devient assez grande pour que le gaz se liquéfie, et puisse être séparé à l'état liquide, quand on refroidit le mélange à la température ordinaire (tension de vapeur de NH_3 liquide (10 atmosphères)).

Fabrication synthétique de l'alcool méthylique. L'alcool méthylique, ou esprit de bois, ou méthanol est obtenu industriellement comme produit de la distillation du bois, ce qui en donne des quantités assez limitées. Il a de nombreuses applications et pourrait même, s'il était assez abondant, être utilisé comme carburant, dans les moteurs à explosion. Aussi a-t-on cherché à le préparer synthétiquement, et on y est arrivé depuis quelques années, en combinant, par catalyse sous pression, l'oxyde de carbone et l'hydrogène.

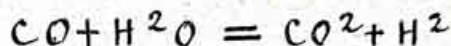
La réaction



s'effectue avec dégagement de chaleur et diminution de volume; elle est donc comparable à celle qui donne naissance à l'ammoniac C ; on s'est heurté ici à une difficulté spéciale, provenant de ce que plusieurs réactions différentes sont possibles entre l'oxyde de carbone et l'hydrogène. On peut obtenir, par exemple:



et même des réactions avec les produits de celles qui précèdent, telles que



on a aussi $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$

Dans les premiers essais d'hydrogénation de l'oxyde de carbone, par Sabatier et Senderens, en présence de nickel réduit, on a obtenu uniquement la formation de méthane et de vapeur d'eau. Cette difficulté a pu être tournée en fixant convenablement les conditions de température et de pression et surtout en choisissant un catalyseur convenable, d'ailleurs par des recherches tout à fait empiriques. Certains mélanges à base d'oxyde de zinc paraissent favoriser surtout la formation du méthanol à des températures voisines de 300° et sous des

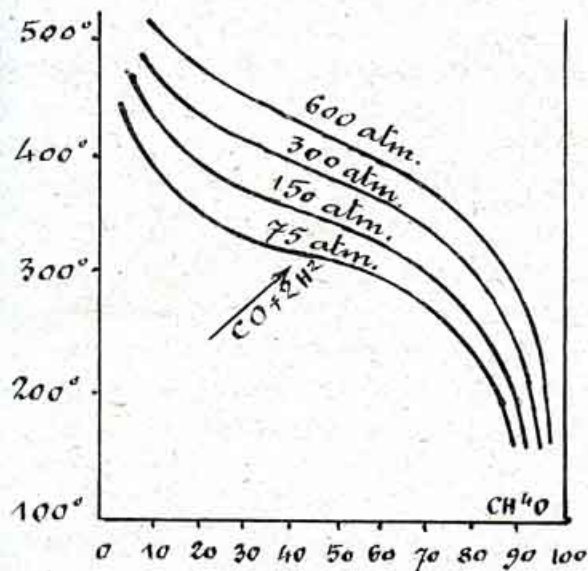


Fig. 13

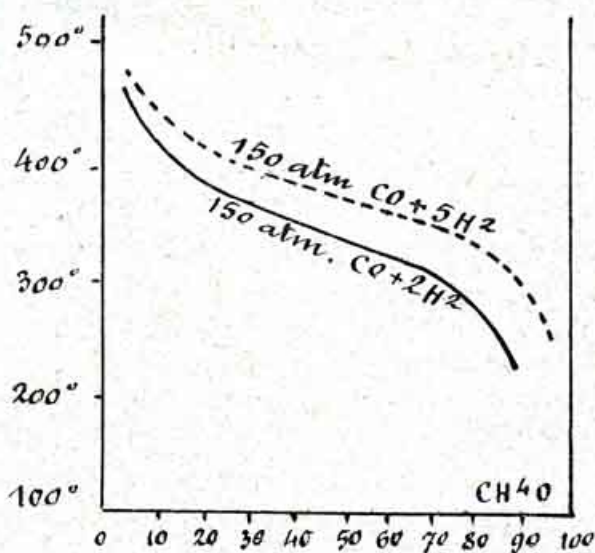
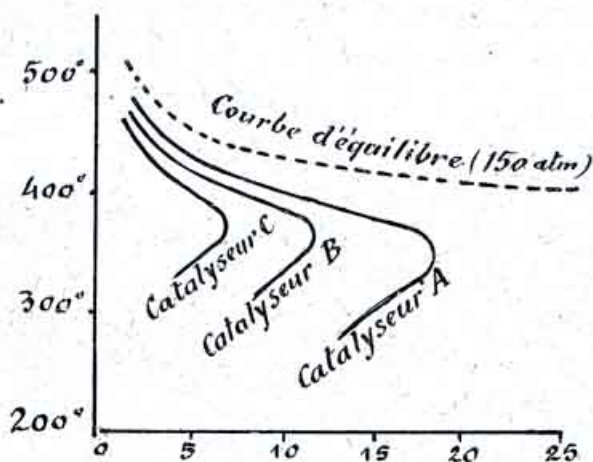
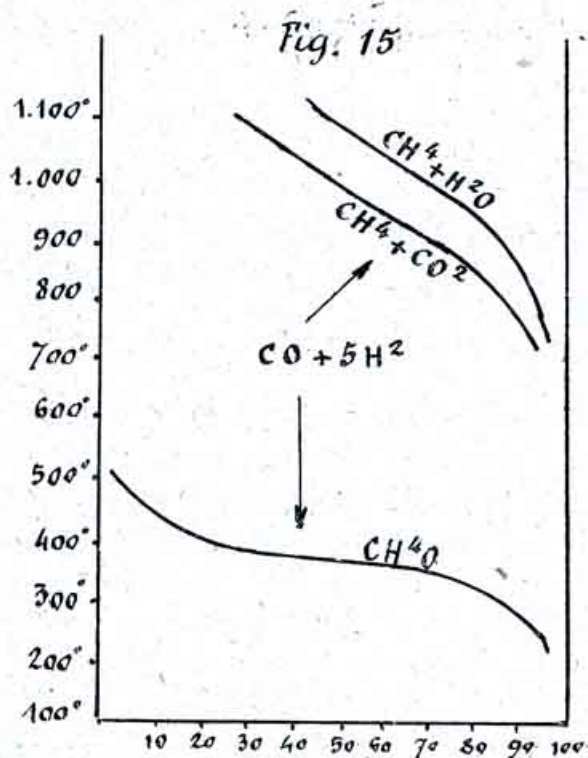


Fig. 14



pressions de quelques centaines d'atmosphères.

On a résumé dans les tracés des figures 13, 14, 15 et 16 les principales données relatives à cette préparation.

La figure 13 indique sous différentes pressions, la variation avec la température de l'équilibre correspondant à la formation du méthanol dans le mélange $CO + 2H_2$.

La figure 14 fait ressortir l'influence d'un excès d'hydrogène en rapprochant les courbes d'équilibre sous 150 atmosphères pour les mélanges $CO + 2H_2$ et $CO + 5H_2$.

La figure 15 montre que les réactions donnant naissance à du formène se produisent normalement à température plus élevée et que vers 300° on aura surtout du méthanol.

Enfin, la figure 16 fait ressortir, d'après Audibert et Raineau, la différence de rendement obtenu pratiquement avec trois catalyseurs A, B, C, différant un peu par la composition et surtout par la température à laquelle ils ont été préparés.

3^{me} Leçon

Équilibre dans les systèmes hétérogènes. L'équation générale d'équilibre établie dans les 2 leçons précédentes pour des systèmes formés uniquement de corps gazeux, auxquels on suppose applicables les lois des gaz parfaits

$$d \text{Log } K p_i = \sum n_i \frac{d p_i}{p_i} - \sum n'_i \frac{d p'_i}{p'_i} = -JL \frac{d\theta}{R\theta^2}$$

peut être appliquée, dans les mêmes conditions, à la phase gazeuse d'un système comprenant, en outre, des phases solides ou liquides. On admettra, soit que ces corps condensés sont complètement fixes et que leur vapeur n'intervient pas dans la phase gazeuse, soit que cette vapeur, se trouvant en présence du corps qui lui donne naissance, a une pression constante à une température déterminée.

1^{er} Exemple: Dans le cas particulièrement simple et la dissociation du carbonate de calcium, on peut admettre que la phase gazeuse est uniquement formée d'anhydride carbonique. L'équation d'équilibre se réduit alors à

$$p_{\text{CO}_2} = K p$$

La pression est constante à une température déterminée et sa variation avec la température est donnée par l'équation:

$$d \text{Log } p_{\text{CO}_2} = -JL \frac{d\theta}{R\theta^2}$$

Cette équation qui peut facilement être établie directement, s'applique comme on l'a déjà indiqué, à tous les systèmes complètement hétérogènes, et coïncide avec l'équation de Clapeyron, établie pour la vaporisation des liquides.

2^{me} Exemple: Vaporisation des sels ammoniacaux. Les sels ammoniacaux, par exemple le sulfhydrate d'ammonium, solides à la température ordinaire se vaporisent sans fondre quand on élève la température. La mesure de la densité de vapeur montre que celle-ci est presque complètement dissociée en gaz ammoniac et acide.



à une température donnée

$$K p = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{NH}_4\text{HS}}}$$

La tension de vapeur du sulfhydrate non décomposée est constante à une température donnée; le produit $p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}$ doit être constant, qu'il y ait ou non excès de l'un de ces gaz. Si l'on part du composé NH_4HS les deux pressions seront égales, et si la dissociation est presque complète, chacune sera sensiblement la moitié de la pression totale P . On aura donc:

$$p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{P^2}{4}$$

Le tableau suivant obtenu expérimentalement en mélangeant à 25°, sous la pression de 501 mm des proportions différentes des deux gaz, montre qu'on a vérifié ces deductions:

p_{NH_3}	$p_{\text{H}_2\text{S}}$	$p_{\text{NH}_3} p_{\text{H}_2\text{S}}$
208	294	60.700
138	458	63.200
417	146	60.800
453	143	64.800

La moyenne des valeurs du produit est 62.400; alors que la valeur de $\frac{P^2}{4}$ est 62.750.

Les deux gaz produits par la dissociation étant en quantités égales, un excès de l'un diminue la dissociation; (la tension du gaz qui n'est pas en excès étant toujours inférieure à $\frac{P}{2}$).

Si l'on fait varier la température, on pourra appliquer la formule d'équilibre

$$d \text{Log. } K p = - J L \frac{d \theta}{R \theta^2}$$

en supposant L constant (dans un petit intervalle de température), on peut intégrer

$$\text{Log } K p = - J L \frac{1}{R \theta} + \text{Cte}$$

entre deux températures θ_1 et θ_2

$$\text{Log } K p_{\theta_1} - \text{Log } K p_{\theta_2} = - \frac{J L}{R} \left(\frac{1}{\theta_1} - \frac{1}{\theta_2} \right)$$

et si on suppose la dissociation à peu près complète, $\text{Log } K p = \text{Log. } \frac{P^2}{4}$

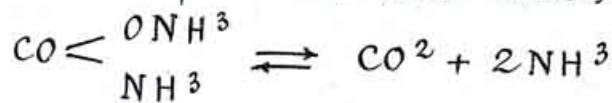
On a trouvé expérimentalement

$$\text{pour } \theta_1 = 298^\circ \quad P_1 = 501 \text{ mm}$$

$$\text{pour } \theta_2 = 282,5 \quad P_2 = 175 \text{ mm}$$

On peut au moyen de ces données déduire L de la formule d'équilibre, on trouve $L = - 21.410 \text{ cal.}$ alors que la mesure calorimétrique directe donne $L = - 21.640 \text{ cal.}$

3^{me} exemple. - Le carbamate d'ammoniaque correspond à un cas particulier qui a été spécialement étudié. C'est un solide blanc qui se forme par combinaison directe de CO_2 et de NH_3 secs et qui se vaporise en se dissociant presque complètement comme l'indique la mesure de la densité et vapeur. On écrit cette réaction :



et on a

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{carbonate}}}$$

avec les mêmes observations que ci-dessus, on arrive à conclure que le produit $p_{\text{CO}_2} p_{\text{NH}_3}^2$ doit être constant à une température donnée et sensiblement égal à $\frac{4P^3}{27}$, P étant la pression totale. C'est ce que l'expérience a vérifié ainsi que la conséquence facile à déduire de la formule qu'un excès de CO_2 diminuera faiblement la dissociation, tandis qu'un excès de NH_3 la diminuera considérablement. Bien entendu, si l'on vaporise entièrement le sel solide, la pression cesse d'être constante à une température donnée quand on fait varier la proportion des gaz. La formule indique alors, ce qui avait paru surprenant quand on l'a observé expérimentalement, qu'un excès de NH_3 ne modifie pas sensiblement le degré de dissociation du carbamate, tandis qu'un excès de CO_2 augmente la dissociation si on maintient le volume constant.

Conditions d'équilibre en fonction des concentrations. L'équation générale d'équilibre peut être mise sous des formes assez variées dont certaines sont fréquemment employées.

En particulier, on substitue souvent les concentrations aux pressions partielles des différents composants. Mais il faut noter que l'on emploie assez couramment deux définitions différentes pour la concentration

a/ Si avec M. Le Chatelier on appelle concentration le rapport du nombre de molécules du corps considéré au nombre total de molécules du mélange, on aura, en appelant C_1, C_2, \dots les concentrations et p la pression totale :

$$p_1 = C_1 p \text{ d'où } \frac{dp_1}{p_1} = \frac{dC_1}{C_1} + \frac{dp}{p}$$

$$p_2 = C_2 p \quad \frac{dp_2}{p_2} = \frac{dC_2}{C_2} + \frac{dp}{p}$$

L'équation d'équilibre devient alors, en éliminant les pressions partielles

$$\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + (\xi_{n_1} - \xi_{n'_1}) \frac{dp}{p} + \xi_{n_1} \frac{dC_1}{C_1} - \xi_{n'_1} \frac{dC'_1}{C'_1} = 0$$

On peut poser

$$(1) \sum n_1 \frac{dC_1}{C_1} - \sum n'_1 \frac{dC'_1}{C'_1} = d \text{ Log } K$$

La constante d'équilibre, K , dépend ici de p et de θ . Si on sépare les conditions relatives aux variations de K en fonction de p et de θ , on peut écrire

$$(2) \frac{\partial \text{Log } K}{\partial \theta} = - \frac{JL}{R\theta^2}$$

$$(3) \frac{\partial \text{Log } K}{\partial p} = - \frac{\sum n_1 - \sum n'_1}{p} = \frac{\Delta v}{p}$$

Les équations (1), (2) et (3) donnent, avec une expression quantitative, la loi sur le déplacement de l'équilibre

D'après (1) toute augmentation de concentration d'un des corps du premier membre de l'équation chimique provoque une augmentation de la concentration de l'un des corps du second membre, de façon à maintenir la constante de K . De nombreuses applications de cette formule ont été données dans le cours de 1^{re} année.

Dans l'équation (2), le second membre a le signe de $(-L)$. Si on donne à $d\theta$ une valeur positive, c'est à dire si on élève la température, on détermine une variation de $\text{Log } K$ qui est de signe contraire à L , c'est à dire qu'on déplace l'équilibre du côté du second membre, si la variation de gauche à droite absorbe de la chaleur, et du côté du 1^{er} membre si la réaction de gauche à droite dégage de la chaleur. Dans les deux cas on provoque une réaction qui absorbe de la chaleur.

Connaissant L , on peut calculer $d \text{ Log } K$, et par suite la variation de la composition du système pour une variation de température déterminée.

Enfin l'équation (3) indique que par augmentation de pression, la réaction s'effectue dans un sens ou dans l'autre, suivant le signe de la variation de volume qui lui correspond, et permet de calculer la grandeur du déplacement quand on connaît Δv .

b/, si, avec Van 't Hoff, on appelle concentration le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume, on aura en appelant $\gamma_1, \gamma_2, \dots$ les concentrations et h une constante.

$$\frac{\gamma_1}{p_1} = \frac{\gamma_2}{p_2} = \dots = h$$

En éliminant les pressions partielles dans l'équation d'équilibre on trouve

$$\frac{JL}{R\theta^2} d\theta + \sum n_1 \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} - \sum n'_1 \frac{d\gamma'_1}{\gamma'_1} = 0$$

On peut poser

$$(1) \sum n_1 \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} - \sum n'_1 \frac{d\gamma'_1}{\gamma'_1} = d \log K'$$

La constante K' ne dépend ici que de la température, comme K_p ; sa variation, en fonction de θ est donnée par l'équation:

$$(2) \frac{d \log K'}{d\theta} = - \frac{JL}{R\theta^2}$$

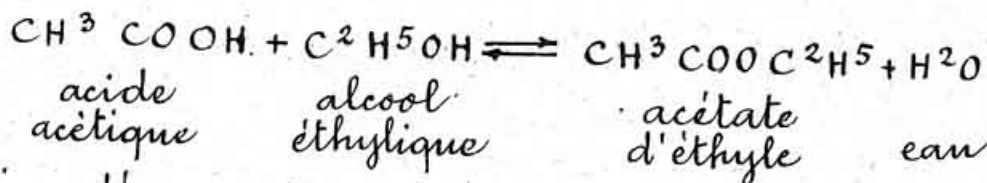
qu'on appelle souvent l'isochore de réaction, tandis qu'on désigne sous le nom d'isotherme de réaction l'équation (1) ou la forme intégrée

$$\frac{\gamma_1^{n_1} \gamma_2^{n_2} \dots}{\gamma'_1{}^{n'_1} \gamma'_2{}^{n'_2} \dots} = \text{cte}$$

Equilibre dans les systèmes liquides.

La formation des éthers sels ou esters est le type de réactions équilibrées dans les systèmes liquides.

L'éthérification a été étudiée dès 1860, par Berthelot et Jean de St Gilles, et ce travail classique a contribué à fixer la notion d'équilibre chimique déterminé par deux réactions inverses. L'action de l'acide acétique sur l'alcool, par exemple, est nettement réversible.



La réaction d'un acide sur un alcool est appelée l'éthérification, l'action inverse, décomposition d'un éther sel par l'eau, en acide et alcool est appelée la saponification. Ces réactions jouent un rôle considérable en Chimie organique. Elles sont faciles à étudier expérimentalement, parce qu'elles se développent très lentement à la température ordinaire et qu'on peut, au contraire, en un temps très court, déterminer la composition du système en titrant l'acide libre.

On a pu nettement vérifier ainsi que l'éthérification et la saponification tendent vers une même limite correspondant à l'équilibre chimique entre les deux réactions. Cette limite est d'ailleurs très sensiblement la même pour tous les alcools primaires; elle correspond à la formation de 66% d'éther; cela montre que l'équilibre est déterminé par la fonction alcool; on verra plus tard que la limite change pour les alcools secondaires et les alcools tertiaires, et tout cela souligne l'intérêt que présentent les formules de constitution.

L'influence d'un excès de l'un ou l'autre des réactifs peut

être exprimé assez exactement par la formule de l'action de masse, comme l'ont montré Guldberg et Waage, d'une part, et Van 't Hoff, d'autre part, en se servant des résultats expérimentaux obtenus par Berthelot et Jean de S^t Gilles. Dans la plupart des expériences, on a pourtant des concentrations très fortes; aux faibles concentrations, la concordance entre les chiffres observés et calculés devient meilleure; mais elle est déjà satisfaisante dans les solutions concentrées comme le montre le tableau suivant

a	b	x calculé	x trouvé
1 mol. gr.	0 mol. gr. 05	0, 049	0, 05
1 "	0 " 18	0, 171	0, 17
1 "	0 " 33	0, 301	0, 293
1 "	0 " 50	0, 423	0, 414
1 "	1 " 00	0, 667	0, 667
1 "	2 " 00	0, 850	0, 858
1 "	8 " 00	0, 970	0, 966

La température agit très-fortement sur la vitesse de la réaction. L'équilibre qui n'est atteint à la température ordinaire qu'au bout de plusieurs années, est obtenu en quelques heures quand on opère, en tube scellé, au-dessus du point d'ébullition.

Par contre, la température ne paraît pas modifier la limite d'une façon appréciable; quelles que soient les conditions où l'on opère⁽¹⁾ la réaction s'arrête toujours, dans un sens ou dans l'autre, quand les $\frac{2}{3}$ de l'alcool sont à l'état d'éther. sel. Ce résultat, très spécial, se trouve en concordance avec la loi du déplacement de l'équilibre, car la valeur L mise en jeu dans la réaction est très sensiblement nulle. Le terme en $\Delta \frac{d\theta}{R\theta^2}$ disparaît donc dans la formule générale d'équilibre.

Équilibre chimique dans les systèmes dissous

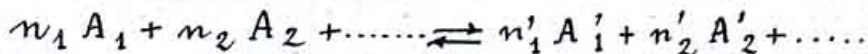
Les formules établies pour les systèmes de gaz parfaits peuvent être étendues aux systèmes dissous, mais pour pouvoir décrire des cycles réversibles en isolant certains corps du système il faut supposer que l'on connaît la relation qui existe entre les concentrations et les tensions de vapeur (si on opère par vaporisation), ou les pressions osmotiques (si on opère par osmose). Ces relations sont mises généralement sous forme d'une loi de proportionnalité, considérée comme résultat de l'expérience, mais qui n'est qu'une approximation valable dans des limites assez étroites.

El est le cas de la loi de Henry pour la dissolution des gaz dans les liquides, de la loi de Raoult sur les tensions de vapeur des solutions, de la loi de proportionnalité des pressions osmotiques aux concentrations. Dans les mêmes limites d'exactitude, on pourra appliquer la loi de l'action de masse aux corps dissous.

Voici un exemple des raisonnements qui permettent de justifier cette conclusion.

(1) Pour des mélanges équimoléculaires.

Considérons un système formé par un liquide neutre dans lequel sont dissous des corps donnant entre eux une réaction équilibrée suivant l'équation chimique:



Soient $C_1, C_2, \dots, C'_1, C'_2, \dots$ les concentrations des corps dissous correspondant à l'équilibre; on cherche à déterminer la relation qui lie ces grandeurs.

Dans la phase gazeuse, on admet que tous les corps du système liquide sont présents, (tous les corps étant plus ou moins volatils), et que les vapeurs de ces corps suivent la loi de Henry, c'est à dire qu'il y a proportionnalité entre la concentration c dans la phase gazeuse et la concentration C dans la phase liquide.

On aura ainsi les relations:

$$c_1 = \alpha_1 C_1$$

$$c'_1 = \alpha'_1 C'_1$$

$$c_2 = \alpha_2 C_2$$

$$c'_2 = \alpha'_2 C'_2$$

.....

.....

L'équilibre chimique entre les corps présents doit exister simultanément dans la phase gazeuse et dans la phase liquide. dans la phase gazeuse, la loi de l'action de masse est applicable; on a donc:

$$\sum n_1 \text{Log } \alpha_1 C_1 - \sum n'_1 \text{Log } \alpha'_1 C'_1 = \text{Cte}$$

et comme les $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha'_1, \alpha'_2, \dots$ sont des constantes ne dépendant que de la nature des corps, on peut écrire:

$$\sum n_1 \text{Log } C_1 - \sum n'_1 \text{Log } C'_1 = \text{Cte}$$

La loi de l'action de masse est donc applicable aux réactions entre corps dissous, avec les différentes restrictions indiquées ci-dessus

Courbes de solubilité. Parmi les nombreux cas d'équilibre que l'on peut considérer, l'un des plus importants est relatif à l'équilibre qui existe entre un solide et une solution de ce corps. On peut chercher la relation qui lie la concentration de la solution saturée à la température par diverses méthodes analogues à celles qui ont été indiquées ci-dessus. Un raisonnement très simple permet de retrouver la formule à laquelle on arrive ainsi:

L'analogie qui existe entre les corps dissous et les corps gazeux, quand on substitue la pression osmotique à la pression gazeuse conduit à rapprocher le phénomène de la dissolution de celui de la vaporisation. Un solide qui se dissout dans un liquide jusqu'à ce que la pression osmotique atteigne une valeur π correspondant à la saturation, se dilate d'une quantité égale à la différence entre le volume de la solution et celui du corps

dissous et absorbe une quantité de chaleur L . (chaleur de dissolution), de même qu'un liquide se vaporise jusqu'à ce que la vapeur atteigne une tension F de saturation, se dilate d'une quantité égale à la différence entre le volume de la vapeur et celui du liquide et absorbe la chaleur latente de vaporisation L .

On peut donc appliquer aux solutions la formule établie pour les changements d'état, et les systèmes complètement hétérogènes.

$$\frac{JL d\theta}{\theta} + (v - v') d\pi = 0$$

v , volume du solide est négligeable vis à vis de v' , volume de la solution; si cette solution est assez étendue, on peut appliquer à la pression osmotique les lois de Mariotte et Gay-Lussac.

$$v' \pi = R\theta$$

et d'autre part, la pression osmotique est proportionnelle à la concentration

$$\pi = \alpha C$$

on a donc :

$$\frac{JL d\theta}{R\theta^2} + \frac{dC}{C} = 0 \quad (1)$$

qui donne la relation entre la concentration et la température et par conséquent représente la courbe de solubilité.

Comme on a supposé, d'une part que la solution est saturée, d'autre part qu'elle est très étendue, cette relation n'est valable que pour les corps très peu solubles. On peut admettre qu'elle indique le sens des phénomènes pour les solutions saturées de corps moyennement solubles.

Si on suppose L constant, on peut intégrer et obtenir l'équation :

$$-\frac{JL}{R\theta} + \text{Log } C = \text{cte}$$

qui représente une courbe dont la forme correspond bien à celle des courbes de solubilité simples données dans le cours de 1^{re} année (page 110)

(1) On peut remarquer que la formule de l'action de masse appliquée à une solution saturée de concentration C se réduit à

$$C = K$$

Or la variation de K en fonction de la température est donnée par l'isochore de réaction

$$\frac{d \text{Log } K}{d\theta} = -\frac{JL}{R\theta^2}$$

on aura donc dans le cas actuel

$$\frac{d \text{Log } C}{d\theta} = -\frac{JL}{R\theta^2}$$

c'est à dire la formule obtenue ci dessus.

solubilité du naphthalène et du diphenyle dans le benzène).

La lettre C représente le nombre de molécules de corps dissous rapporté au nombre de molécules du dissolvant. Ce nombre n'est pas connu quand le corps dissous donne lieu à une association avec les molécules du dissolvant ou à une dissociation. On ne peut donc faire d'application numérique pour les corps qui donnent des hydrates dans les solutions aqueuses. Pour les électrolytes, on peut introduire le coefficient de dissociation et écrire l'équation

$$\frac{L}{R\theta^2} d\theta + i \frac{dC}{C} = 0$$

de même qu'au lieu de $v\pi = R\theta$ on écrit $v\pi = iR\theta$.

Chaleur de dissolution. - L'équation indique que, conformément à la loi du déplacement de l'équilibre, le de dC par rapport à celui de $d\theta$ est déterminé par le signe de L . Si L est négatif (la dissolution absorbe de la chaleur) la solubilité augmente avec la température et inversement.

Il faut remarquer ici que L correspond à la chaleur mise en jeu par la dissolution au voisinage de l'équilibre; on peut la définir comme la chaleur absorbée par la dissolution d'une molécule-gramme de solide dans une quantité suffisante de solution presque saturée pour que la variation de la concentration reste très petite.

On peut obtenir la valeur de cette chaleur limite de dissolution soit en mesurant la chaleur de dissolution dans des solutions de plus en plus concentrées et en extrapolant pour la saturation, soit, par un procédé indirect basé sur le principe de l'état initial et final, en mesurant la chaleur mise en jeu quand on ramène, par dilution, une solution saturée jusqu'à l'état de solution étendue pour laquelle on peut facilement mesurer la chaleur de dissolution.

La figure 17 donne d'après M. Mondain-Mouval, les résultats relatifs à l'application de la 1^{re} méthode (directe) à l'azotate de sodium. La dissolution d'une molécule de sel dans une grande quantité d'eau pure absorbe 4 cal. 75; dans une grande quantité de solution à 10% de sel, 3 cal. 60 et ainsi de suite. En prolongeant un peu la courbe ainsi tracée expérimentalement, on trouve que la chaleur de dissolution limite est, pour la solution saturée, contenant 46% de nitrate, également à - 2 cal. 13.

La chaleur limite de dissolution est donc inférieure à la moitié à la chaleur de dissolution en solution très étendue, qu'on peut appeler chaleur initiale. Quelquefois la variation est moindre; quelquefois elle est encore beaucoup plus accentuée et peut même correspondre à un changement de signe.

Ainsi pour le chlorure cuivrique, on trouve que la dissolution d'une molécule-gramme de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dégage 3 cal. 7 dans une

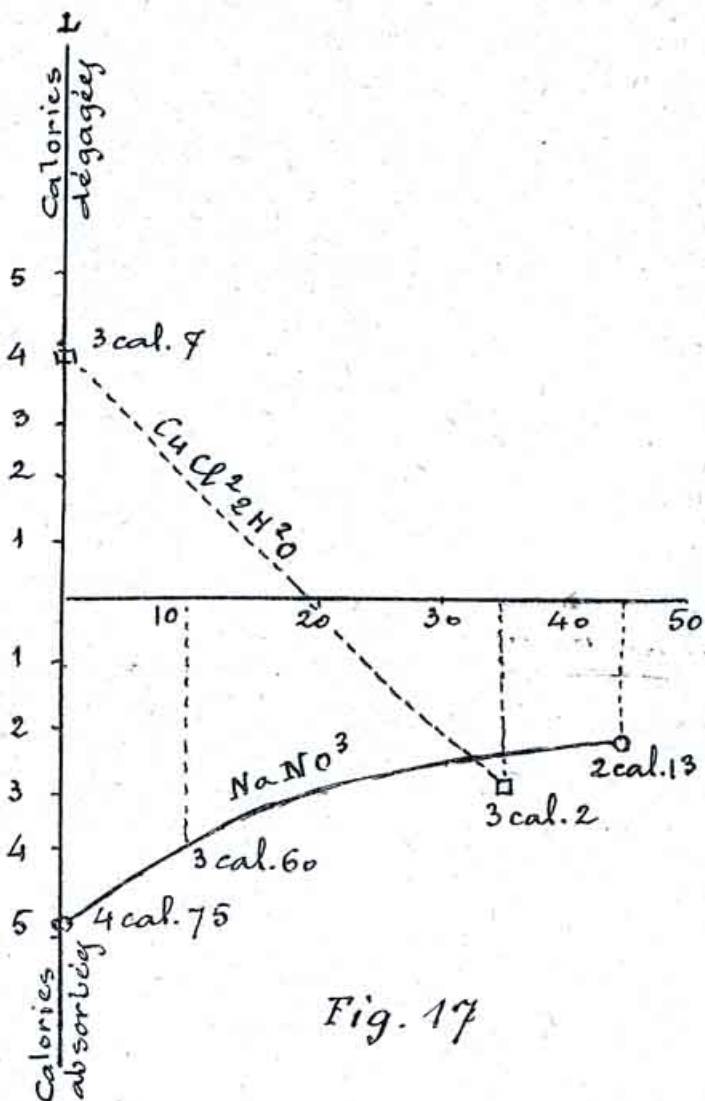


Fig. 17

solution très étendue et absorbe 3, 2 calories dans une solution concentrée. C'est cette dernière valeur qui détermine le sens de la variation du coefficient de solubilité, qui augmente avec la température.

La chaleur limite de dissolution (ainsi d'ailleurs que la chaleur de dissolution dans un liquide plus ou moins saturé) varie avec la température; si la variation est suffisante pour conduire à un changement de signe, la courbe de solubilité présente un maximum pour la température à laquelle a lieu le changement de signe.

Le fait a été vérifié pour le sulfate de calcium qui, à la température de 35° environ présente un maximum de solubilité, et pour lequel la chaleur de dissolution change de signe à la même température.

Le même fait se présente pour le butyrate de calcium, et la comparaison de la solubilité de ce sel avec celle de

l'isobutyrate de calcium a donné lieu à une discussion dans laquelle M. M. Chancel et Farmentier pensaient infirmer la loi du déplacement de l'équilibre.

Les deux sels dégagent de la chaleur en se dissolvant dans l'eau à la température ordinaire et la solubilité du butyrate décroît tandis que celle de l'isobutyrate croît avec la température. Mais M. Le Chatelier a pu établir expérimentalement qu'en opérant en solutions concentrées, on trouve que les chaleurs de dissolution ont bien des signes contraires. De plus à 100°, les variations de solubilité des deux sels sont inverses de ce qu'elles sont à la température ordinaire, et il en est de même pour les chaleurs de dissolution concentrées.

Points singuliers des courbes de solubilité.

On peut remarquer que le coefficient angulaire de la tangente à la courbe de solubilité est proportionnel à L

$$\frac{dC}{d\theta} = \frac{JC}{R\theta^2} L$$

Si à une température donnée, le corps solide en contact avec

La solution subit une transformation, la chaleur de dissolution change en même temps. On est alors dans le cas du point de transition; les tangentes aux deux branches de la courbe de solubilité, font entre elles un angle qui est déterminé par les chaleurs de dissolution des deux formes du solide qui sont en équilibre à cette température. Les valeurs de $\frac{dC}{d\theta}$ sont différentes sur les deux courbes, mais la concentration au point de transition est commune aux deux formes. On a donc:

$$\frac{\frac{dC}{d\theta}}{\frac{dC'}{d\theta}} = \frac{L}{L'}$$

Ce résultat a été vérifié expérimentalement par M. Mondain-Monval sur le nitrate d'ammonium (1) qui subit une première transformation dimorphique à la température de 32°. Au dessous de 32°, la chaleur de dissolution est égale à -2 cal.53, au dessus de 32°, à -2 cal.93. Le rapport est donc sensiblement égal à 1,16. Le tracé direct des courbes de solubilité a permis de trouver le rapport.

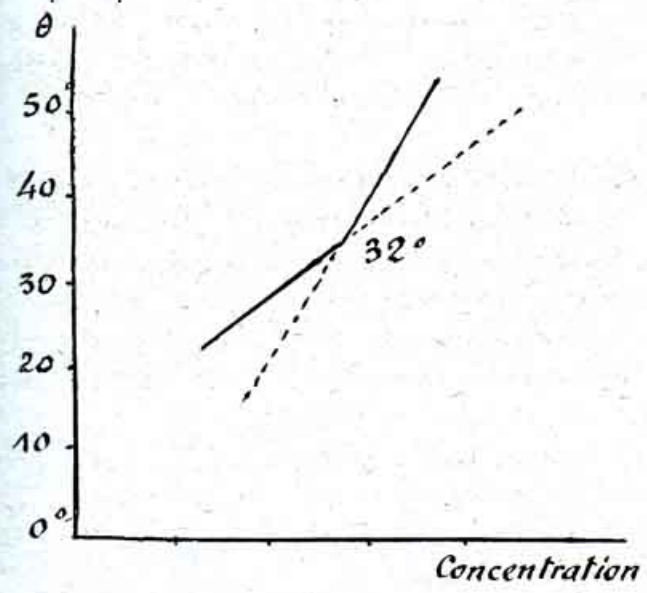


Fig. 18

$$\frac{\frac{dC}{d\theta}}{\frac{dC'}{d\theta}} = 1,17 \quad (\text{fig. 18})$$

Enfin dans le cas du point d'entecie on a aussi changement dans la chaleur de dissolution mais le corps même qui se dissout n'est pas le même de part et d'autre du point d'entecie, et les valeurs de la concentration sont par conséquent différentes. Dans une solution aqueuse par exemple, on a de part et d'autre du point d'entecie soit

une solution saturée du corps dissous, soit une solution saturée de glace. du point d'entecie même on peut considérer le liquide comme appartenant à l'un ou l'autre de ces groupes, avec les concentrations C et C₁ on aura alors:

$$\frac{\frac{dC}{d\theta}}{\frac{dC_1}{d\theta}} = \frac{CL}{C_1L_1}$$

(1) Le nitrate d'ammonium a été choisi, parce qu'il ne forme pas d'hydrates, on n'a pas de raison de supposer une association des molécules du sel avec celles du dissolvant. S'il y a dissociation électrolytique d'autre part, la valeur de i dépend de la concentration et est la même à 32° pour les solutions également concentrées en équilibre avec les deux formes allotropiques. Enfin, à 32°, on peut faire des mesures calorimétriques précises, ce qui serait impossible à des températures trop élevées ou trop basses.