

PLAN GÉNÉRAL DE L'OUVRAGE

VOLUME I

La thermodynamique appliquée
aux réactions fondamentales de l'industrie chimique

VOLUME II

La cinétique et la catalyse appliquées
à l'étude des réactions chimiques industrielles

VOLUME III

Les processus de séparation et de purification
à l'échelle industrielle

VOLUME IV

Les critères de réalisation et de conduite
des processus chimiques

595

LES PRINCIPES DE LA CHIMIE INDUSTRIELLE

par

GIULIO NATTA
Prix Nobel de Chimie
*Professeur de Chimie industrielle
à l'Ecole polytechnique de Milan*

ITALO PASQUON
*Professeur de Chimie industrielle
à l'Ecole polytechnique de Milan*

VOLUME I

La thermodynamique appliquée
aux réactions fondamentales de l'industrie chimique

TRADUIT PAR M. DE TRENTINIAN

Ingénieur E.N.S.C.P. — Licencié ès Sciences

PARIS
GAUTHIER-VILLARS

1969

NOTE LIMINAIRE

Lorsque j'ai accepté, avec joie, de traduire l'ouvrage qui suit, j'ai pensé non seulement au vide qu'il comblerait dans le domaine de l'enseignement de la thermodynamique chimique en France, mais plus encore à l'influence qu'il pourrait avoir sur la manière de penser de nos chimistes. L'informatique bouleverse les méthodes de production et de contrôle de l'industrie chimique ; cependant, les ingénieurs d'aujourd'hui et de demain n'avaient jusqu'ici que bien peu d'ouvrages pour les guider aux confins de l'empirisme et de l'automatisme.

L'immense mérite des auteurs a été de rassembler en un tout homogène les règles d'action qui donneront lieu progressivement à autant de programmes — archives dynamiques des connaissances. Qu'ils en soient remerciés d'autant plus chaleureusement qu'ils ont bien voulu accepter la tâche ingrate de revoir personnellement l'édition française, en y apportant les corrections les plus récentes.

Marc de TRENTINIAN.

Titre original :

I principi della chimica industriale

© Tamburini Editore s.p.a., Milan, 1966.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction, par tous procédés y compris la photographie et le microfilm réservés pour tous pays.

PRÉFACE A L'ÉDITION FRANÇAISE

Dans cet ouvrage — traduction fidèle de l'édition originale italienne — nous avons voulu en premier lieu rappeler les principes fondamentaux utilisés pour comprendre et réaliser les procédés chimiques industriels ; ils trouvent leur origine en particulier dans la thermodynamique, la cinétique chimique appliquée, les méthodes de séparation et de purification. En les appliquant, il faut évidemment tenir compte des facteurs économiques, essentiels dans toute réalisation industrielle.

Nous avons ensuite exposé en détail les méthodes utilisées pour calculer ou déterminer les données de base, qu'elles soient de nature thermodynamique (par exemple les équilibres chimiques et les équilibres physiques) ou de nature cinétique.

Les différentes parties, surtout celles qui traitent des applications, sont enrichies d'exemples choisis spécialement en fonction de leur importance industrielle. Nous avons pensé utile d'introduire de nombreuses références bibliographiques.

Selon nous, cet ouvrage s'adresse à tous ceux, étudiants ou ingénieurs, qui désirent non seulement « connaître » les procédés chimiques industriels, mais aussi les « comprendre » et les mettre en œuvre.

Nous adressons nos remerciements aux Editions Gauthier-Villars ainsi qu'au traducteur, M. de Trentinian, grâce à qui cette édition a pu paraître.

G. NATTA, I. PASQUON.

PRÉFACE

Il me fut proposé, en 1938, d'enseigner la Chimie industrielle à l'Ecole polytechnique de Turin, puis à celle de Milan. Ayant été auparavant professeur de Chimie générale à l'Université de Pavie et professeur de Chimie physique à l'Université de Rome, je me promis alors de présenter mon cours d'une manière bien différente de celle qui était jusqu'alors en usage dans le cadre des Ecoles polytechniques et des Universités italiennes.

Les programmes traditionnels, en effet, étaient subdivisés en suivant l'analogie des propriétés et des emplois des principaux produits chimiques fournis par l'industrie (par exemple : les acides, les bases, les engrais, les hydrates de carbone, les fibres textiles naturelles et synthétiques...). On décrivait pour chaque produit les méthodes de fabrication les plus répandues, associées éventuellement à un exposé historique de leur évolution. Ces cours avaient, en général, un caractère purement descriptif et leur mise à jour se heurtait à de grandes difficultés, imposées par la discrétion des constructeurs et des producteurs sur les améliorations apportées par eux.

Je me suis astreint, dès le début, à faire un cours qui soit plus formateur que documentaire et qui mette en lumière les principes de base de la Chimie industrielle et les méthodes à suivre pour obtenir le meilleur rendement au coût le moins élevé.

Dans ce but, certains principes de thermodynamiques, déjà partiellement traités du point de vue théorique dans le cours de Chimie physique, étaient tout d'abord rappelés. J'en montrais l'importance pratique pour la prédiction et l'obtention de rendements élevés, en fonction des divers facteurs qui déplacent un équilibre chimique. La cinétique chimique était ensuite présentée d'une manière générale, en insistant plus particulièrement sur les processus catalysés. Ces processus n'étaient pas tant classés par type d'application des produits obtenus que par mode de réaction (échange thermique, variation d'enthalpie libre, changement de température, cinétique). Ce mode de réaction détermine, en effet, les conditions opératoires et le type du réacteur à employer.

Ces concepts se sont précisés peu à peu, grâce au travail de mes collaborateurs ; tout particulièrement grâce au professeur Pasquon, qui assure le premier cours de Chimie industrielle à l'Ecole polytechnique de Milan et m'a souvent remplacé dans le cadre du second cours.

Le présent ouvrage comporte trois volumes de formation générale sur les applications de la thermodynamique, de la cinétique, de la catalyse et des procédés de fractionnement. Il comprend, en outre, une partie consacrée à l'étude de la réalisation et de la conduite des processus chimiques.

Dans cette dernière partie, les processus les plus importants et les plus caractéristiques de l'industrie chimique sont décrits en partant des notions développées dans les trois premiers volumes ; de sorte que, là encore, l'ouvrage

garde son aspect plus formateur que descriptif. On y trouvera non seulement les conditions opératoires qui particularisent un processus, mais surtout les raisons pour lesquelles de telles conditions ont été préférées, dans la pratique, à telles autres chimiquement viables.

La présentation toute particulière de cet ouvrage doit donner à son lecteur, s'il a à étudier un nouveau processus, les connaissances nécessaires à la mise en œuvre, à la conduite et au développement d'une production industrielle. Il pourra, en outre, mieux prévoir l'influence ou, au moins, le sens des variations causées par la modification des différents paramètres.

Un enseignement formateur est devenu d'autant plus important, de nos jours, que la production de certains composés implique des tonnages élevés pour lesquels de faibles variations de rendement ou de pureté peuvent remettre en cause la validité ou la rentabilité du processus utilisé.

L'évolution considérable et continue de l'industrie chimique, d'une manière générale, et plus particulièrement de la chimie des dérivés du pétrole, valorise des modes opératoires et des produits nouveaux ; elle exige, en nombre toujours plus grand, des techniciens capables de mettre au point ces nouveaux processus à l'échelle industrielle sur des bases rationnelles, c'est-à-dire tenant compte de ces données chimiques, thermiques, énergétiques et cinétiques, dont l'importance est devenue primordiale.

J'estime que ce traité, pour lequel nous avons choisi le titre : « Les principes de la Chimie industrielle », peut rendre des services non seulement à ceux qui se préparent à faire une carrière d'ingénieur-chimiste, mais aussi à ceux dont l'activité a pour cadre un service technique, un laboratoire de recherche ou une usine, lors de la mise en marche et pour la conduite de nouveaux processus chimiques.

G. NATTA.

INTRODUCTION AU VOLUME I

Parmi les données qui doivent être prises en considération pour comprendre et diriger de la manière la plus favorable un processus chimique, celles présentant un caractère thermodynamique ont bien souvent une importance prépondérante.

Ainsi, la connaissance des ΔG° de formation des composés à partir de leurs éléments et des ΔG° associées aux réactions est-elle, la plupart du temps, indispensable à la résolution de questions du type de celles qui suivent :

- calcul de la constante d'équilibre d'une réaction à différentes températures ;
- calcul du rendement maximum accessible par un processus chimique mettant en jeu une seule étape opératoire, sans séparation des produits obtenus ni recyclage ;
- méthode à suivre pour atténuer les effets d'une réaction ;
- stabilité d'un composé vis-à-vis d'autres ou vis-à-vis des éléments dont il est constitué ;
- calcul de la tension minimum à établir aux bornes d'une cellule d'électrolyse pour obtenir une réaction donnée ;
- recherche des conditions opératoires (température, pression, concentrations) les plus propices pour réaliser une réaction donnée avec des rendements élevés ;
- recherche des conditions opératoires les meilleures, tout en maintenant la quantité des impuretés provenant de réactions secondaires à un minimum.

La connaissance des données thermodynamiques (ΔH des réactions, chaleurs spécifiques, chaleurs latentes) est par ailleurs fort utile pour déterminer certains modes opératoires impliquant la régulation thermique des phénomènes ou pour préciser le type de réacteur à employer. Ainsi, le fait qu'une réaction soit très exothermique peut-il suggérer la mise en œuvre d'un réacteur ou d'un processus radicalement différent de celui à envisager pour une réaction endothermique ou peu exothermique.

Le but de ce volume est précisément de donner les méthodes de calcul des grandeurs thermodynamiques et d'en souligner les avantages pour l'étude des réactions utilisées dans l'industrie chimique, à l'aide de quelques exemples.

Certaines de ces méthodes, choisies parmi toutes celles qu'offre la littérature actuelle, ont été tout spécialement traitées en raison de l'importance leur domaine d'emploi (méthodes généralisées d'étude des gaz réels, contributions des groupes dans le calcul des ΔG° et des ΔH° des composés organiques...). Il leur correspond de nombreux tableaux et diagrammes puisés aux sources les plus récentes, de sorte qu'il soit facile d'extraire de ce volume les grandeurs nécessaires, avec une très bonne approximation. On n'a cepen-

dant pas omis de citer les ouvrages ou manuels les plus récents et dans lesquels sont décrites en détail les autres méthodes de calcul ou les moyens permettant d'aboutir à des résultats plus précis encore.

Pour la clarté de l'exposé, et la commodité du lecteur, le premier chapitre est consacré à des rappels et des définitions qui trouveraient normalement place dans un cours de Chimie physique. Il ne paraît pas superflu de souligner ici que l'utilisation de la valeur numérique d'une grandeur thermodynamique est indissociable de la connaissance précise de la signification de cette grandeur.

Certains chimistes dont la formation date un peu, certains étudiants n'ayant pas encore eu accès aux vrais problèmes de l'industrie chimique moderne, trouveront sans doute exagéré le développement donné aux rappels de thermodynamique. Qu'il leur reste présent à l'esprit que ce volume a justement été rédigé sous cet aspect particulier dans le but même de bien faire sentir les possibilités offertes par la thermodynamique chimique.

G. NATTA, I. PASQUON.

TABLE DES MATIÈRES

Liminaire	V
Préface à l'édition française	VII
Préface	IX
Introduction au premier volume	XI
Table des symboles	XVII

CHAPITRE I

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

1. Systèmes en évolution et systèmes à l'équilibre	1
2. Quantité de chaleur non compensée	2
3. Création d'entropie et vitesse de réaction	3
4. Enthalpie libre et vitesse de réaction	4
5. Variation d'enthalpie libre et potentiel chimique	8
6. Fugacité et activité	11
7. Etats de référence	13
8. Etat idéal et état réel en solution	20
9. Relation entre ΔG et ΔG° . Constantes d'équilibre	24
10. Enthalpie libre, enthalpie et entropie standard de formation des composés	27
11. Remarques sur la signification de ΔG° , ΔH° et ΔS°	30
12. Réactions thermodynamiquement favorisées ou défavorisées	33
13. Représentation thermodynamique de la stabilité des composés vis-à-vis de leurs éléments	34
14. Remarques sur l'enthalpie libre standard de formation, à T et P constantes, des ions et des électrolytes en solution aqueuse	34
15. Potentiels normaux d'oxydoréduction. Classification électrochimique ..	39
16. Influence de la température sur quelques grandeurs thermodynamiques	42

CHAPITRE II

PREVISION DES GRANDEURS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES GAZ PARFAITS, DES LIQUIDES PURS, DES SOLIDES ET DES ELECTROLYTES

1. Avant-propos	45
-----------------------	----

2. Calcul des enthalpies libres normales de formation (ΔG°) des substances organiques à l'état gazeux par la méthode de contribution des groupes	46
3. Calcul des enthalpies de formation (ΔG°) pour les composés organiques à l'état condensé	59
4. Calcul des enthalpies libres de formation (ΔG°) pour les composés organiques en solution	61
5. Détermination des ΔH° de formation des composés organiques	62
6. ΔG° et ΔH° de formation des ions en solution aqueuse et des composés minéraux	70
7. Chaleur molaire des gaz parfaits à l'état pur	74
8. Chaleur molaire des liquides	84
9. Chaleur atomique et chaleur molaire des solides	89
10. Chaleur latente de vaporisation des liquides	90
11. Valeur et détermination corrélatrice des tensions de vapeur pour les liquides purs	93

CHAPITRE III

APPLICATION DES ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION (ΔG°) ET DES ENERGIES DE LIAISON A L'ETUDE DES REACTIONS CHIMIQUES

1. Calcul du rendement à l'équilibre thermodynamique à l'aide des ΔG°	99
2. Influence des erreurs introduites par les ΔG° sur le calcul des K d'équilibre et des rendements	102
3. Détermination de la température et de la pression de réaction à partir des ΔG° de réaction	104
4. Diagramme de Francis. Stabilité relative des hydrocarbures et des autres composés organiques	117
5. Stabilité relative des radicaux libres et des ions. Les énergies de liaison et leur application à l'étude des réactions chimiques	126
6. Caractéristiques thermodynamiques des réactions de chimie organique ne mettant en jeu qu'un échange de groupes	134
7. ΔH° et ΔS° des réactions appartenant à une même classe	135
8. Processus électrolytiques ; calcul des potentiels normaux à appliquer aux cellules	136

CHAPITRE IV

PROPRIETES DES GAZ REELS ET DES LIQUIDES PURS ; EQUILIBRES CHIMIQUES ET CHALEURS DE REACTION DES SYSTEMES REELS EN PHASE GAZEUSE

1. Introduction	139
2. Les équations d'état des gaz réels à l'état pur	140
3. Etats correspondants. Coefficients généralisés de compressibilité ..	141
4. Densité des liquides purs	146

5. Coefficients généralisés de fugacité des gaz purs	147
6. Influence de la pression sur : l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie et la chaleur molaire des fluides purs n'étant pas à l'état parfait ..	148
7. Détermination des propriétés thermodynamiques des systèmes gazeux réels à plusieurs constituants	153
8. Mélanges gazeux parfaits et non parfaits. Loi d'Amagat	154
9. Utilisation de la loi de Dalton	158
10. Méthode basée sur les conditions pseudocritiques	160
11. Remarques sur la validité de l'application des méthodes précédentes au calcul des propriétés des mélanges de gaz	163
12. Exemples de détermination des valeurs P , V et T . Etude critique ..	166
13. Facteurs intervenant dans la détermination des autres propriétés thermodynamiques. Cas des systèmes à l'état gazeux en présence d'une phase condensée. Etude critique	169
14. Equilibres chimiques en phase gazeuse réelle	172
15. Chaleurs de réaction en phase gazeuse réelle	176

CHAPITRE V

EQUILIBRES CHIMIQUES ET CHALEURS DE REACTION DES SYSTEMES A L'ETAT CONDENSE

1. Avant-propos	183
2. Chaleurs totales de dissolution. Remarques sur les autres propriétés des solutions	184
3. Chaleurs de réaction en phase liquide	187
4. Equilibres chimiques des systèmes à l'état condensé. Exemples	189
5. Emploi des diagrammes d'état pour le calcul des rendements. Systèmes ternaires	194
6. Emploi des diagrammes d'état pour le calcul des rendements dans le cas des systèmes quaternaires	199

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INDEX ALPHABETIQUE DES MATIERES

INDEX ALPHABETIQUE PAR AUTEURS

TABLE DES SYMBOLES

A	affinité
a	activité
${}_m a$	activité relative à l'état de référence défini sur la figure (3, I) *
${}_p a$	activité relative à l'état de référence défini par la figure (1, I)
${}_w a$	activité relative à l'état de référence, tel qu'il est défini par les figures (2, I) ou (4, I)
C	vitesse de la lumière
c_P	chaleur molaire à P constante
c_V	chaleur molaire à V constant
c_P°	chaleur molaire d'un gaz supposé parfait à P constante
c_V°	chaleur molaire d'un gaz supposé parfait à V constant
c_{δ_i}	contribution à la chaleur molaire d'un composé, due à l'état vibrationnel transversal de la liaison i
c_{v_i}	contribution à la chaleur molaire d'un composé, due à l'état vibrationnel axial de la liaison i
\bar{c}_P	chaleur partielle molaire à P constante
\underline{c}_P	chaleur spécifique à P constante
E	différence de potentiel
E_r	énergie de résonance
e	électron
F	énergie libre
\mathbf{F}	96493,5 coulombs/ég.g
G	enthalpie libre
G°	enthalpie libre pour un état de référence donné
H	enthalpie
H°	enthalpie rapportée à un état de référence donné
h	enthalpie molaire
h_m	enthalpie molaire d'un mélange
h	constante de Planck

* Annotation se rapportant à la figure 3 du chapitre I.

h°	enthalpie molaire standard (rapportée à un état de référence donné)
K	constante d'équilibre
K_a	constante d'équilibre rapportée aux activités
K_{p^*}	constante d'équilibre rapportée aux fugacités
K_p	$= \prod P_i^{y_i}$ cf. formule (52, IV)
K_p	$= \prod \varphi_i^{y_i} = K_{p^*}/K_p$ cf. (51, IV)
k_i	constante d'Henry pour le gaz i
k	constante de Boltzman
L_u	travail utile disponible à partir d'un système donné. Cf. (19, I)
m	molalité
n	nombre des atomes formant une molécule
n_i	quantité exprimée en moles du composé i
n'_i	degré de liberté relatif aux rotations internes d'une molécule
n	nombre de charges impliqué dans un processus électrolytique
P	pression
P_c	pression critique
P_r	pression réduite
P_s	pression de vapeur
P'_c	pression pseudocritique
P°	pression rapportée à un état de référence donné
P_*	fugacité
P_*°	fugacité rapportée à un état de référence donné
Q	quantité de chaleur
Q'	chaleur non compensée
q_i	nombre de liaisons du type i dans une molécule
R	constante des gaz
S	entropie
S°	entropie rapportée à un état de référence
s	entropie molaire
s	coefficient utilisé dans l'équation (36, II)
s°	entropie molaire standard (rapportée à un état de référence donné)
T	température
T_{eb}	température d'ébullition à $P = 1$
T_c	température critique
T_r	température réduite
T'_c	température pseudocritique

U	énergie interne
U°	énergie interne rapportée à un état de référence donné
u	énergie interne molaire
u°	énergie interne standard (rapportée à un état de référence donné)
V	volume
v	volume molaire
v_c	volume molaire critique
\bar{v}	volume partiel molaire
v	vitesse de réaction ou de transformation
W_u	travail utile reçu par un système
x	fraction molaire
z	coefficient de compressibilité
z_c	coefficient de compressibilité critique
z_m	coefficient de compressibilité d'un mélange
z'_c	coefficient de compressibilité pseudocritique
Γ	paramètre utilisé dans l'équation de Wada (37, II)
γ	coefficient d'activité
$m\gamma$	coefficient d'activité rapporté à l'état de référence défini par la figure (3, I)
$\sigma\gamma$	coefficient d'activité rapporté à l'état de référence défini par les figures (2, I) ou (4, I)
Δ	symbole utilisé pour une différence
Δ	opérateur représentant $\partial/\partial\xi$
ΔG	$= \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ variation d'enthalpie libre
ΔG°	variation d'enthalpie libre standard
ΔG_i°	enthalpie libre standard de formation du composé i à partir de ses éléments
ΔH	variation d'enthalpie
ΔH°	variation d'enthalpie standard
ΔH_i°	enthalpie standard de formation du composé i à partir de ses éléments
$\Delta H_{év}$	enthalpie molaire de vaporisation
ΔS	variation d'entropie
ΔS°	variation d'entropie standard
ΔS_i°	entropie standard de formation du composé i à partir de ses éléments
η_A^D	rendement en produit D rapporté au produit A de départ
Λ	paramètre utilisé dans l'équation de Wada (37, II)
λ	chaleur de vaporisation

μ	potentiel chimique
μ°	potentiel chimique rapporté à un état de référence donné
ν	coefficient stoechiométrique
ξ	degré d'avancement
ρ	densité
ρ_c	densité critique
ρ_r	densité réduite
σ	facteur de symétrie moléculaire
φ	coefficient de fugacité
φ_s	coefficient de fugacité relatif à une vapeur saturante
ω	fréquence de vibration
ω_s	fréquence de vibration transversale relative à une liaison donnée
ω_a	fréquence de vibration axiale relative à une liaison donnée

Remarques

α	la lettre α , placée en haut et à droite d'un symbole, réfère ce symbole à la phase α . Exemple : μ_i^α représente le potentiel chimique du composé i dans la phase α .
c	la lettre c , placée en haut et à droite d'un symbole, précise qu'il s'agit d'une phase cristalline. Exemple : ΔG_i^{c0} représente l'enthalpie libre standard de formation du composé i à l'état cristallin, à partir de ses éléments
g	la lettre g , placée en haut et à droite, indique une phase gazeuse
l	la lettre l , placée en haut et à droite, indique une phase liquide
g_i ou g'	placé en haut et à droite : phase gazeuse constituée par i pur. Exemple : $h_i^{g'}$ désigne l'enthalpie molaire du composé i pur à l'état gazeux
p	la lettre p , placée en haut et à droite, précise qu'il s'agit d'un produit pur. Exemple : P_i^{*p} désigne la fugacité de i à l'état pur
v	la lettre v , placée en haut et à droite, indique une phase vapeur
$^\circ, aq$ (hyp)	l'ensemble constitué par ces indices précise qu'il s'agit d'un état
$m=1$	de référence correspondant à une molalité égale à 1, cet état étant impossible dans de telles conditions purement hypothétiques. Exemple : $\Delta G_i^{^\circ, aq, m=1}$ désigne l'enthalpie libre standard de formation de i à partir de ses éléments et en phase aqueuse, à l'état hypothétique de référence extrapolé à une concentration molaire égale à 1. Cf. figure (3, 1)
$-$	un petit trait, placé au-dessus d'une lettre minuscule, précise qu'il s'agit d'une grandeur partielle molaire
$^\circ$	le signe $^\circ$, placé en haut et à droite, précise qu'il s'agit d'un état de référence (état standard)

CHAPITRE I

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

1. Systèmes en évolution et systèmes à l'équilibre.

Soit un système susceptible de subir des transformations chimiques ou physiques, ces dernières étant caractérisées par un échange de matière entre deux phases d'un tel système. Supposons de plus qu'aucun échange de matière n'ait lieu entre ce système et l'extérieur et que la température ambiante soit uniforme et constante. Ce système évoluera au bout d'un temps plus ou moins long jusqu'à un certain état d'équilibre, que nous appellerons : état d'équilibre thermodynamique. De nombreux systèmes, bien que n'ayant pas atteint cet état d'équilibre thermodynamique, présentent une stabilité apparente. On parle alors de systèmes à l'état d'équilibre apparent. L'emploi de catalyseurs appropriés suffit parfois à en déclencher l'évolution dans un temps fini, pour aboutir à un état d'équilibre thermodynamique relatif ou absolu, selon que cet état ne se rapporte qu'à une réaction donnée ou qu'il se rapporte à l'ensemble des réactions qui peuvent se produire dans le système. Cependant, on sait que ces états d'équilibre relatif ou absolu sont indépendants du type de catalyseur éventuellement utilisé, du temps employé par le système pour évoluer et du modèle de réacteur mis en œuvre.

Les aspects cinétiques et catalytiques des réactions chimiques font l'objet d'un des volumes qui suivent celui-ci. Nous ne considérerons, pour l'instant, les phénomènes chimiques et physiques que d'un point de vue thermodynamique.

Il existe de nombreux critères permettant d'affirmer qu'un système a atteint, ou qu'il n'a pas atteint, l'état d'équilibre thermodynamique. Rappelons celui exposé par DE DONDER, PRIGOGINE et DEFAY [16, 76] ⁽¹⁾.

(1) Se reporter aux références bibliographiques à la fin du volume.

Il nous semble être le plus général et se rapporte à la notion de formation d'entropie.

Qu'il s'agisse d'un système fermé ou ouvert aux échanges de matière et d'énergie avec l'extérieur, son entropie ne peut varier que pour deux raisons : un échange d'entropie avec l'extérieur a eu lieu, ou une certaine quantité d'entropie s'est formée dans le système lui-même comme résultat de phénomènes irréversibles. On écrira :

$$(1, I) \quad dS = dS_e + dS_i;$$

où :

dS = la variation d'entropie subie par le système dans l'intervalle de temps dt ,

dS_i = l'entropie ayant pris naissance dans le système pendant le temps dt , du fait de processus irréversibles qui s'y sont produits,

dS_e = la quantité d'entropie échangée avec l'extérieur pendant dt .

Le second principe de la thermodynamique implique que la condition suivante soit toujours satisfaite :

$$(2, I) \quad dS_i \geq 0.$$

L'inégalité concerne l'ensemble des systèmes en évolution, tandis que pour les systèmes à l'équilibre :

$$(3, I) \quad dS_i = 0.$$

Cette dernière relation est valable pour les équilibres thermodynamiques et pour les équilibres apparents. Il faut aussi noter qu'un système est à l'équilibre si tous les phénomènes qui s'y produisent peuvent évoluer de manière réversible à l'échelle infinitésimale. Là encore, la relation (3,I) est toujours valable.

2. Quantité de chaleur non compensée.

Clausius a associé à la notion de variation d'entropie dS_e , celle dite de « chaleur non compensée » $\delta Q'$ sous la forme d'une différentielle non exacte. Dans le cas d'un système à l'état d'équilibre thermique, donc de température uniforme, la chaleur non compensée est définie de la manière suivante :

$$(4, I) \quad \delta Q' = T dS_e,$$

où :

T = la température du système, exprimée en °K

En ce qui concerne les systèmes à l'état d'équilibre thermique et fermés à tout échange de matière, il en résulte :

$$(5, I) \quad dS_e = \delta Q/T,$$

où :

δQ = la chaleur cédée au système par le milieu environnant.

En rapprochant les formules (1, I), (4, I) et (5, I), on obtient pour un système à l'état d'équilibre thermique et fermé aux seuls échanges de matière avec l'extérieur :

$$(6, I) \quad \delta Q' = T dS - \delta Q.$$

En tenant compte de (2, I), (3, I) et (4, I), nous pouvons donc écrire pour un quelconque système en évolution, c'est-à-dire subissant certains processus irréversibles :

$$(7, I) \quad \delta Q' > 0,$$

tandis que pour un système à l'équilibre, thermodynamique ou apparent :

$$(8, I) \quad \delta Q' = 0.$$

3. Création d'entropie et vitesse de réaction.

Supposons que la création d'entropie (dS_i) au sein du système considéré soit due exclusivement à la présence de réactions chimiques ou de phénomènes d'échanges de matière entre deux phases de ce système. Excluons, de ce fait, toute création d'entropie par échange de chaleur entre deux points du système ou par des déplacements mettant en jeu les forces de viscosité : le système étant donc à l'état d'équilibre thermique et mécanique.

Dans ces conditions, on peut définir, pour chaque processus chimique ou physique, un degré d'avancement — ou coordonnée de réaction — et une vitesse de transformation :

$$(9, I) \quad v = \frac{d\xi}{dt},$$

où :

v = la vitesse de transformation;

ξ = le degré d'avancement de la transformation considérée;

t = le temps.

Envisageons maintenant, pour simplifier, le cas d'un système ne subissant qu'une réaction chimique ou une transformation physique. D'après le second principe de la thermodynamique ($\delta Q' \geq 0$) et compte tenu de la relation (9, I), les relations suivantes sont alors vérifiées, sachant que $dt > 0$:

$$(10, I) \quad \frac{\delta Q'}{dt} = \frac{\delta Q'}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{\delta Q'}{d\xi} \cdot v \geq 0,$$

soit :

$$(11, I) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\delta Q'}{d\xi} > 0 & v \geq 0; \\ \frac{\delta Q'}{d\xi} < 0 & v \leq 0; \\ \frac{\delta Q'}{d\xi} = 0 & v = 0. \end{array} \right. \quad \text{pour}$$

La dernière relation indiquée en (11, I) est une conséquence de la relation (8, I). En effet, si l'on peut écrire pour un système que $\delta Q'/d\xi = 0$, il en résulte que $\delta Q' = 0$ pour toute valeur de $d\xi$. Un tel système a donc atteint l'équilibre thermodynamique qui se rapporte à la transformation considérée. Il convient de se rappeler que l'équilibre thermodynamique représente un équilibre dynamique selon lequel la vitesse d'une transformation donnée est la même que celle de la transformation opposée.

Dans le cas où $\delta Q'/d\xi \neq 0$, on peut également constater que $v = 0$: il s'agit d'un équilibre apparent. Cependant, si v n'est pas nul, son signe est toujours le même que celui de $\delta Q'/d\xi$, conformément à la relation (10, I).

4. Enthalpie libre et vitesse de réaction.

La relation (6, I) peut être présentée sous une autre forme en tenant compte des relations qui suivent :

$$(12, I) \quad H = U + PV;$$

$$(13, I) \quad G = H - TS;$$

$$(14, I) \quad dU = \delta Q + \delta W_u - P dV$$

conformément au premier principe de la thermodynamique appliqué aux systèmes du même type qu'au paragraphe précédent.

Dans ces relations :

H = l'enthalpie du système;

U = l'énergie interne du système;

G = l'enthalpie libre du système, ou potentiel thermodynamique à P et T constantes, ou encore énergie libre de Gibbs (1).

P = pression exercée par le système sur l'enveloppe qui le contient;

V = volume du système;

W_u = travail utile reçu par le système pendant l'intervalle de temps dt . Il s'agit d'un travail autre que celui apporté par une variation de volume : un travail d'origine électrochimique ou photochimique, par exemple.

On aboutit, en effectuant quelques substitutions élémentaires, à la formule qui suit :

$$(15, I) \quad dG = -S dT + V dP + \left(\frac{\delta W_u}{d\xi} - \frac{\delta Q'}{d\xi} \right) d\xi$$

et qui est valable pour les systèmes considérés ci-dessus.

Pour un système ayant une composition initiale fixée, $G = G(T, P, n_{i,0} + \nu_i \xi)$ (2), où $n_{i,0}$ = le nombre initial de molécules du constituant i .

On obtient par différentiation :

$$(16, I) \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi.$$

La comparaison des coefficients des relations (15, I) et (16, I) fournit notamment :

$$(17, I) \quad \frac{\delta W_u}{d\xi} - \frac{\delta Q'}{d\xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}.$$

On pose habituellement :

$$(18, I) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta G.$$

(1) Certains auteurs représentent la fonction de Gibbs par la lettre F et lui donnent le nom d'« énergie libre ».

(2) Par une expression du type $g = g(x, y, z, \dots)$, nous représentons le fait que g est une fonction de x, y, z, \dots

Le symbole Δ ⁽¹⁾, qui représente l'opérateur $(\partial/\partial\xi)$, n'implique pas forcément qu'il y ait variation d'une grandeur donnée entre deux états distincts. Cependant, ΔG est communément désigné comme étant la « variation » d'enthalpie libre, à P et T constantes. ΔG est en fait la dérivée de l'enthalpie libre à P et T constantes par rapport au degré d'avancement.

En posant :

$$(19, I) \quad \frac{\delta W_u}{d\xi} = -L_u,$$

où L_u représente le travail utile, élaboré par le système pour un degré d'évolution unitaire, il en résulte :

$$(20, I) \quad \frac{\delta Q'}{d\xi} = -\Delta G - L_u.$$

Compte tenu des relations (11, I) et (20, I), on obtient donc :

$$(21, I) \quad \left\{ \begin{array}{ll} -\Delta G - L_u > 0 & \text{pour } v \geq 0; \\ -\Delta G - L_u < 0 & \text{pour } v \leq 0; \\ -\Delta G - L_u = 0 & \text{pour } v = 0. \end{array} \right.$$

En d'autres termes, une transformation chimique ou physique ne peut survenir dans le sens désiré ($v > 0$), que si l'inégalité suivante est vérifiée :

$$-\Delta G - L_u > 0.$$

Si le système n'échange pas de travail utile avec le milieu extérieur, les relations (21, I) deviennent :

$$(22, I) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \Delta G < 0 & \text{pour } v \geq 0; \\ \Delta G > 0 & \text{pour } v \leq 0; \\ \Delta G = 0 & \text{pour } v = 0. \end{array} \right.$$

Les conditions $\Delta G + L_u = 0$ et $\Delta G = 0$, valables respectivement pour les systèmes échangeant ou n'échangeant pas de travail utile avec l'extérieur, sont vérifiées lorsque l'équilibre thermodynamique concernant

⁽¹⁾ Les symboles utilisés dans cet ouvrage sont, pour la plupart, ceux figurant dans le cours de Chimie physique fait par le professeur PIONTELLI à l'École polytechnique de Milan.

la transformation considérée est atteint. La relation $\Delta G + L_u = 0$ est également vérifiée dans le cas d'un système, hypothétique, où se produiraient des transformations réversibles. Cette dernière considération permet d'expliquer l'énoncé du théorème qui suit : dans le cas d'une transformation réalisée à pression et température constantes et satisfaisant à la condition de réversibilité, le travail utile élaboré par le système est égal à la diminution de la valeur de la fonction de GIBBS.

Les relations (22, I) permettent d'affirmer qu'une réaction chimique ne peut se produire spontanément — ou même avec catalyse ou phénomène d'initialisation — dans un système à l'état d'équilibre thermique et mécanique, fermé à tout échange de matière et de travail autre que celui résultant d'une variation de volume, que si la valeur correspondante de ΔG est négative.

Il convient de noter que ces dernières conclusions, comme les précédentes, sont valables quelle que soit la transformation envisagée, qui peut par exemple survenir à P , T et V variables, pourvu que ΔG soit une variation d'énergie libre résultant d'une transformation effectuée à T et P constantes. En effet, $\delta Q'/d\xi$ se définit indépendamment du type de la transformation mise en jeu; quant aux relations (17, I) et (20, I), elles sont toujours vérifiées.

$\delta Q'/d\xi$ peut être relié à des fonctions thermodynamiques autres que ΔG . On démontre [76] par exemple, que pour les systèmes où l'échange de travail avec l'extérieur est exclusivement du type mécanique et lié à une variation de volume :

$$(23, I). \quad -\frac{\delta Q'}{d\xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P}.$$

DE DONDER [16] a donné au rapport $-\delta Q'/d\xi$ le nom d'affinité et le symbolise par A .

Les relations qui ont été introduites dans ce paragraphe sont basées sur l'hypothèse que les systèmes considérés ne subissent qu'une réaction chimique ou une transformation physique mettant en jeu un transport de matière d'une phase à une autre. Elles sont donc relatives à cette seule réaction, à cette seule transformation physique. S'il s'agit d'un système subissant plusieurs transformations j , indépendantes les unes des autres, on écrira :

$$-\left(\frac{\delta Q'}{d\xi}\right) = \sum_j \left(\frac{\partial G_j}{\partial \xi_j}\right)_{T,P} = \sum_j \Delta G_j.$$

Cependant, même dans ce cas, lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique relatif à l'ensemble des transformations mises en jeu, on aura pour chacune de ces transformations :

$$\Delta G_i = 0.$$

5. Variation d'enthalpie libre et potentiel chimique.

L'état d'un système semblable à ceux examinés au paragraphe précédent peut être défini à partir de deux grandeurs physico-chimiques et de la composition. Dans le cas des systèmes homogènes, l'enthalpie libre peut donc s'exprimer par :

$$(24, I) \quad G = G(T, P, n_A, n_B, \dots);$$

où :

n_i = le nombre de moles de la substance i faisant partie du système.

On obtient, par différentiation de (24, I) :

$$(25, I) \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i.$$

Cette dernière relation, appliquée à une transformation s'effectuant à pression et température constantes, devient :

$$(26, I) \quad d_{T, P} G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

En posant [55] (1) :

$$(27, I) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i,$$

où :

μ_i = le potentiel chimique du constituant i du système, considéré à la pression P et à la température T ,

la relation (26, I) devient :

$$(28, I) \quad d_{T, P} G = \sum_i \mu_i dn_i.$$

(1) Il faut noter que $\left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T, P}$ n'est pas égal à μ_i car les fractions molaires x_i ne sont pas indépendantes les unes des autres.

En tenant compte du fait que, si la variation de composition du système est due à une réaction donnée, on peut écrire :

$$(29, I) \quad dn_i = \nu_i d\xi,$$

sachant qu'il correspond une variation dG à la variation $d\xi$ du degré d'avancement de ladite réaction et que :

ν_i = le coefficient stœchiométrique relatif au constituant i , affecté du signe positif si i est engendré par la réaction et du signe contraire si i disparaît, on obtient à partir de (28, I) :

$$(30, I) \quad d_{T, P} G = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi,$$

et :

$$(31, I) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \nu_i = \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Les relations (22, I) permettent de déterminer que le système ne pourra évoluer dans le sens envisagé que si :

$$(32, I) \quad \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i < 0.$$

Si :

$$(33, I) \quad \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0,$$

le système a atteint l'équilibre thermodynamique relatif à la réaction considérée (1).

Les deux dernières relations ont été établies en partant d'un système homogène. Dans le cas des systèmes hétérogènes et globalement fermés aux échanges de matières, l'enthalpie libre a pour valeur :

$$(34, I) \quad G = \sum_\alpha G^\alpha,$$

où :

G^α = l'enthalpie libre de la phase α .

On obtient, en différentiant (34, I) :

$$(35, I) \quad d_{T, P} G = \sum_\alpha d_{T, P} G^\alpha = \sum_\alpha \sum_i \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha}\right)_{T, P, n_{j \neq i}^\alpha} dn_i^\alpha,$$

(1) Il convient d'observer que le raisonnement, par lequel les relations (32, I) et (33, I) ont été obtenues, est analogue au principe des travaux virtuels en Mécanique.

où :

n_i^α = le nombre de moles de i dans la phase α .

Posons :

$$(36, I) \quad \mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_j^\alpha \neq i}$$

où :

μ_i^α = le potentiel chimique de i dans la phase α ,
la relation (35, I) devient :

$$(37, I) \quad d_{T, P} G = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^\alpha d n_i^\alpha.$$

En partant de cette dernière relation et effectuant quelques substitutions élémentaires, analogues à celles mises en œuvre pour obtenir (31, I), il vient :

$$(38, I) \quad \Delta G = \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha.$$

Comme les relations (21, I) et (22, I) sont aussi valables pour les systèmes hétérogènes, il en résulte les conclusions suivantes :

Dans le cas d'un système hétérogène, une réaction chimique ou une transformation physique donnée ne peut se produire dans le sens envisagé que si :

$$(39, I) \quad \Delta G = \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha < 0.$$

L'équilibre thermodynamique relatif à la réaction, à la transformation considérée sera atteint si :

$$(40, I) \quad \Delta G = \sum_{\alpha} \sum_i \nu_i^\alpha \mu_i^\alpha = 0.$$

La relation précédente est tout particulièrement utile pour l'étude des équilibres physiques. Elle permet de démontrer [55] que, pour chaque constituant i présent dans les phases $\alpha, \beta \dots$ d'un système hétérogène, on peut écrire, si l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$(41, I) \quad \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i.$$

Dans le cas des équilibres chimiques au sein de systèmes hétérogènes, (40, I) peut être présentée sous une forme plus facilement utilisable. En effet, en modifiant (37, I) conformément aux égalités (41, I) et compte tenu de la relation suivante :

$$(42, I) \quad \sum_{\alpha} d n_i^\alpha = \nu_i d \xi,$$

on obtient, toujours pour un système hétérogène ayant atteint l'équilibre thermodynamique :

$$(43, I) \quad d_{T, P} G = \sum_i \mu_i \left(\sum_{\alpha} d n_i^\alpha \right) = \sum_i \nu_i \mu_i d \xi = 0;$$

soit :

$$(44, I) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

Cette dernière relation est tout à fait semblable à celle relative aux systèmes homogènes (33, I). Le potentiel μ_i , qu'il convient d'introduire dans (44, I), peut être choisi dans une quelconque des phases du système où i est présent. Dans le cas où une phase homogène fluide est présente et contient tous les corps mis en jeu par la réaction considérée, le potentiel chimique de ces corps peut être, en particulier, choisi dans cette phase. Il en résulte que (32, I) et (33, I) demeurent vraies, que la réaction ait lieu en phase homogène d'un système hétérogène ou dans un système homogène.

6. Fugacité, activité.

Les potentiels chimiques présentés dans le paragraphe précédent sont des fonctions des valeurs molaires partielles, conformément à (27, I). Ces dernières dépendent de l'état du système : température, pression et composition. Soit, par exemple, un système constitué par un soluté et un solvant. Soit, de plus, $\mu_{i, m} - \mu_i^0$ la différence de potentiel chimique entre le soluté i , dans une solution de molalité m , et une solution ayant une molalité donnée, différente de zéro. Lorsque la molalité diminue, cette différence $\mu_{i, m} - \mu_i^0$ diminue également et tend vers $-\infty$ si $m \rightarrow 0$, comme on le verra ci-après.

Cet exemple permet d'observer que le potentiel chimique est donc une grandeur peu facile à utiliser dans le cadre d'applications numériques. C'est la raison pour laquelle LEWIS [54, 55] a introduit l'emploi d'une autre grandeur, reliée de manière univoque au potentiel chimique par une transformation logarithmique, de sorte que si $\mu \rightarrow -\infty$ on obtienne une valeur finie. C'est la fugacité, dont la définition résulte de l'équation différentielle suivante, valable quel que soit le corps chimique considéré et qu'il s'agisse d'un état gazeux, liquide ou solide, ou même d'une solution :

$$(45, I) \quad \left(d \mu_i = R T \frac{d P_i^*}{P_i^*} \right)_T,$$

soit, en intégrant à T constante entre un état quelconque et l'état présent du système :

$$(46, I) \quad \mu_i = \mu_i^0 + R T \ln \frac{P_i^*}{P_i^{*0}},$$

où :

μ_i, P_i^* = le potentiel chimique et la fugacité de i dans le système considéré ;

μ_i^0, P_i^{*0} = le potentiel chimique et la fugacité de i dans un système de référence, qui aurait la même température que le système considéré à l'origine et une pression, ainsi qu'une composition, fixées ;

T = la température absolue du système.

Comme on le verra plus loin, P^* a les mêmes dimensions qu'une pression et on l'exprime généralement en atmosphères.

Pour mieux montrer ce qu'impliquent la relation (45, I) et la notion de fugacité, considérons la relation suivante, qui est valable pour une substance quelconque contenue dans un système [55] (1).

$$(47, I) \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i, n_j, \dots} = \bar{v}_i,$$

où :

$$(48, I) \quad \bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i},$$

avec :

\bar{v}_i = volume partiel molaire de i dans le système considéré,

V = volume occupé par le système,

n_i, n_j, \dots = nombre de moles de i, j, \dots faisant partie du système.

Dans le cas d'un gaz pur à l'état parfait, la relation (45, I) devient :

$$(49, I) \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v = \frac{R T}{P}.$$

Si la transformation est, de plus, isotherme :

$$(50, I) \quad \left(d\mu = R T \frac{dP}{P} \right)_T.$$

(1) Les grandeurs molaires ou partielles molaires sont symbolisées par des lettres minuscules.

En intégrant à T constante et à partir d'un état de référence où $\mu = \mu^0$ et $P = P^0$, on obtient :

$$(51, I) \quad \mu = \mu^0 + R T \ln \frac{P}{P^0}.$$

On a vu que le rapport P^*/P^{*0} est utilisé dans l'équation (46, I) ; il en résulte que la valeur numérique de la fugacité peut être déterminée, au moins à un facteur près. En comparant les relations (51, I) et (46, I), on s'aperçoit qu'il est commode de choisir ce facteur multiplicatif, dans le cas des gaz, de sorte que P^* coïncide en valeur avec P dans le domaine où les gaz tendent vers un état parfait, c'est-à-dire aux faibles pressions. C'est pour cette raison, notamment, que les dimensions affectées à P^* , même dans le cas d'une substance qui n'est pas à l'état gazeux, sont celles d'une pression.

La forme sous laquelle se présente l'équation (45, I), où figure le rapport P_i^*/P_i^{*0} , suggère l'introduction d'une nouvelle grandeur : l'activité [55], définie par :

$$(52, I) \quad a_i = P_i^*/P_i^{*0};$$

a_i n'a pas de dimension et sa valeur numérique dépend naturellement de celle de P_i^{*0} , donc de l'état de référence choisi. En appliquant (52, I) à la relation (46, I), on obtient :

$$(53, I) \quad \mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i.$$

L'équation (46, I), où la fugacité figure de manière explicite, est plus particulièrement utile dans le cas des systèmes gazeux, tandis que (53, I) est généralement employée pour l'étude des systèmes en phase condensée.

7. Etats de référence.

On a vu, au paragraphe précédent, que la différence de potentiel chimique, relative à une espèce chimique — qu'il s'agisse d'un corps simple ou composé — peut être calculée à partir de relations assez simples, où la notion d'activité est mise en jeu, dans la mesure où cette différence se rapporte à un état de référence et à un état du système ayant la même température. Puisque la valeur numérique de l'activité dépend de l'état de référence choisi, on conçoit aisément que le choix correspondant doive être fait de manière raisonnée. En fait, il est simplement dicté par la commodité. Ainsi, dans le cas des systèmes gazeux, est-il en général

pratique d'avoir un état de référence tel que, si le comportement de ces systèmes était parfait — donc à une pression suffisamment faible —, la valeur numérique de l'activité de chacun des gaz serait égale à sa pression partielle.

S'il s'agit de solutés en phase aqueuse, il est préférable d'obtenir que l'activité de chacun d'eux soit égale, en valeur, à la molalité — laquelle est déterminée en moles/kg de solvant — dans des conditions particulières, par exemple pour une dilution très élevée (1).

a) Systèmes gazeux. Coefficient de fugacité.

Dans le cas d'un gaz, qu'il soit pur ou mélangé à d'autres, on prend généralement comme état de référence l'état hypothétique où l'on aurait, à la température considérée et pour le gaz pur :

$$(54, I) \quad P^{*0} = P^{*N} = P = 1 \text{ atm.}$$

La figure (1, I) illustre la définition de cet état hypothétique. Pour distinguer cet état d'un autre que nous verrons par la suite, il lui est affecté la lettre *N* en indice.

Il résulte de ce choix que l'activité des gaz est alors égale à leur fugacité ; en outre, aux pressions suffisamment basses — c'est-à-dire lorsque les gaz tendent vers l'état parfait —, l'activité d'un constituant gazeux donné devient égale à la pression, partielle ou totale selon qu'il s'agit d'un mélange ou d'un seul gaz :

$$(55, I) \quad p a_i = P_i^* = P_i,$$

où :

$p a_i$ = l'activité du constituant *i* du système considéré, à l'état de référence défini par la relation (54, I),

P_i^* = la fugacité de *i* dans les mêmes conditions de *T* et *P* que le système.

On aura, par contre, dans le cas des gaz réels :

$$(56, I) \quad p a_i = P_i^* = \varphi_i P_i = \varphi_i x_i P,$$

où :

φ_i , P_i et x_i = respectivement, le coefficient de fugacité, la pression partielle et la fraction molaire correspondant à *i*.

P = la pression totale du système.

(1) On trouvera des remarques complémentaires concernant le choix des états de référence dans les ouvrages des auteurs suivants : PRIGOGINE et DEFAY [76], ROSSINI [79], HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

Il convient de noter que l'état de référence défini à la figure (1, I) a été choisi également pour d'autres raisons. En effet, puisque le point *N* se trouvant sur cette figure est situé sur la tangente de la courbe à l'origine, certaines grandeurs molaires — telles la chaleur molaire et l'entropie

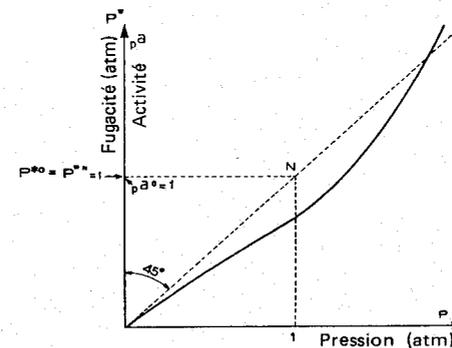


FIG. (1, I). — Définition de l'état de référence pour les gaz, à l'aide de l'état hypothétique *N*. L'échelle choisie pour les fugacités est telle que : $P^{*0} = P^{*N} = 1 \text{ atm.}$

molaire —, qui se rapportent à ces conditions hypothétiques de référence, sont égales à celles d'un gaz à pression très faible — c'est-à-dire à l'état parfait. Une égalité du même type n'est, par contre, pas vérifiée pour d'autres grandeurs telles que l'entropie molaire et le potentiel chimique. En gardant présente à l'esprit la relation (51, I), on remarque en effet que, si la pression tend vers zéro, le potentiel chimique d'un gaz tend vers moins l'infini ; le potentiel chimique prend, par ailleurs, la valeur finie μ^0 à l'état de référence considéré.

Le choix correspondant à un état de référence qui n'est pas un état réel du gaz considéré est parfaitement acceptable, puisque seules les variations de potentiel d'un état à un autre ont un intérêt. La différence de potentiel chimique d'un gaz *i* entre deux états réels *A* et *B*, pour une même température, ne dépend évidemment pas de l'état de référence ; elle a pour valeur : $R T \ln (P_{i,A}^*/P_{i,B}^*)$, soit : $R T \ln (a_{i,A}/a_{i,B})$.

Le terme $R T \ln (P_i^*/P_i^{*0})$ représente le travail effectué lors du passage isotherme de l'état hypothétique de référence à l'état dans lequel le gaz se trouve réellement.

b) *Composés à l'état liquide ou solide. Influence de la pression sur la fugacité des composés à l'état condensé.*

Dans le cas des composés à l'état condensé, il est rarement pratique de se référer à la fugacité. L'emploi d'activités, que l'on rapporterait à $P^{*0} = 1 \text{ atm}$, n'est pas non plus très souhaitable, car on obtient des valeurs numériques excessivement faibles, dès que la température n'est pas relativement assez élevée.

L'état de référence que l'on choisit généralement pour les liquides et les solides purs — et, souvent aussi, pour les composés organiques mis en jeu par une réaction en phase liquide — est celui qui correspondrait à la substance pure à une température donnée et à une pression $P = 1 \text{ atm}$ ou à la même pression que le système.

La fugacité des substances à l'état condensé est, la plupart du temps, peu influencée par la pression. On démontre qu'à l'état de référence défini ci-dessus, P^{*0} a une valeur très proche de celle de la tension de vapeur se rapportant à la même substance pour la même température. La fugacité de la vapeur est, dans ces conditions, égale à :

$$(57, I) \quad P_s^{*v} = \varphi_s P_s,$$

où :

P_s^{*v} , φ_s = la fugacité et le coefficient de fugacité de la vapeur saturée, considérée à la température du système et à la pression P_s prise égale à la tension de vapeur de cette substance.

Lorsque les différentes phases en présence ont atteint l'équilibre, les potentiels chimiques — donc, aussi, les fugacités — ont la même valeur, pour une substance donnée, dans toutes les phases. En particulier, la fugacité d'un corps en phase vapeur est la même qu'en phase condensée.

Supposons maintenant que le corps considéré — un liquide, par exemple — soit porté à la pression P choisie comme référence. On peut parvenir à un tel résultat en utilisant un gaz inerte. L'intégration de la relation (47, I), appliquée à une substance pure entre les bornes P_s et P , fournit, en tenant compte des relations (45, I) et (57, I) et en supposant que l'intervention d'un gaz auxiliaire ne modifie pas le potentiel chimique par sa dissolution dans le liquide considéré :

$$(58, I) \quad P_P^{*l} = P_s^{*v} \exp \int_{P_s}^P \frac{v dP}{RT} = \varphi_s P_s \exp \int_{P_s}^P \frac{v dP}{RT}$$

où :

P_P^{*l} = la fugacité du liquide pur à la pression P et à la température T du système,

v = volume molaire du liquide,
 φ_s , P_s^{*v} = le coefficient de fugacité et la fugacité de la vapeur pure à la pression P_s .

Lorsque l'influence de la pression sur v est faible, la relation (58, I) devient :

$$(59, I) \quad P_P^{*l} = P_s^{*v} \exp \frac{v(P - P_s)}{RT} = \varphi_s P_s \exp \frac{v(P - P_s)}{RT}.$$

Si P est de l'ordre de quelques atmosphères, on constatera — en portant des valeurs numériques dans la formule (59, I) — que le terme $v(P - P_s)/RT$ est très petit ; on peut donc écrire :

$$(60, I) \quad P_P^{*l} \cong \varphi_s P_s.$$

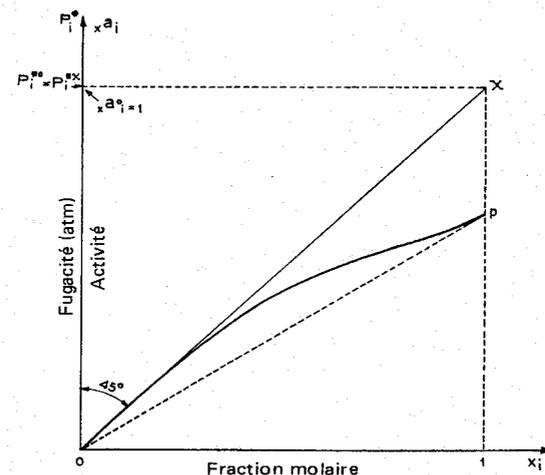


FIG. (2. I). — Mode de détermination de la fugacité P_i^* , qui correspond à l'état hypothétique de référence pour le soluté i au sein d'une solution placée dans les mêmes conditions de T et de P que le système considéré ou à $P = 1 \text{ atm}$, lorsque la composition est exprimée à l'aide de la fraction molaire. On obtient la valeur de P_i^* à partir de l'ordonnée du point d'intersection de la tangente à l'origine de la courbe (P_i, x_i) avec la droite $x_i = 1$. Le point p correspond au composé à l'état pur.

Dans l'hypothèse où la vapeur pure et saturée se comporte à la température T comme un gaz parfait : $\varphi_s \cong 1$, et :

$$(61, I) \quad P_P^{*l} \cong P_s.$$

c) Solutions constituées par des corps non électrolysables. Coefficient d'activité.

Il est bien plus pratique de faire appel aux fractions molaires et aux molalités, plutôt qu'aux fugacités, pour effectuer des calculs sur des corps en solution, qu'il s'agisse de gaz, de liquides ou de solides.

Il convient, en outre, d'utiliser des états de référence tels que l'activité ait la même valeur numérique que la fraction molaire ou la molalité, au moins dans certaines conditions.

Au sein d'un système soluté-solvant donné, il subsiste une relation biunivoque entre le potentiel chimique du soluté, tel qu'il se trouve au sein du système, et sa fraction molaire. Il en va donc de même pour la fugacité, d'une part, et pour la concentration ou la molalité, d'autre part. On peut, de ce fait, tracer des courbes du type de celles représentées sur les figures (2, I) et (3, I).

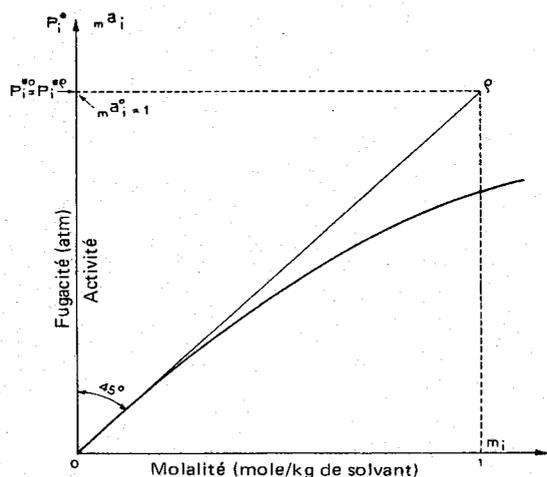


FIG. (3, I). — Mode de détermination de la fugacité P_i^* , qui correspond à l'état hypothétique de référence pour le soluté i au sein d'une solution placée dans les mêmes conditions de température que le système et à $P = 1$ atm, lorsque la composition est exprimée à l'aide de la molalité, en mole/kg de solvant. La valeur de P_i^* est obtenue à partir de l'ordonnée de l'intersection de la tangente à l'origine de la courbe avec la droite $m_i = 1$.

Les tangentes à l'origine y ont été indiquées. Admettons que le point χ ($P_i^{*o} = P_i^{*x}$) de la figure (2, I) et le point ρ ($P_i^{*o} = P_i^{*p}$) de la figure (3, I)

représentent respectivement l'état de référence, on aboutit à deux états de référence distincts et définis, pour une solution suffisamment diluée, par :

$$(62, I) \quad {}_x a_i = x_i$$

$$(63, I) \quad {}_m a_i = m_i$$

en se rappelant que $P_i^{*x} \neq P_i^{*p}$ et en symbolisant par ${}_x a_i$ et ${}_m a_i$ l'activité du composé i en solution, à l'état de référence.

Les relations (62, I) et (63, I) cessent d'être valables pour les solutions concentrées ; on posera :

$$(64, I) \quad {}_x a_i = ({}_x \gamma_i) (x_i)$$

$$(65, I) \quad {}_m a_i = ({}_m \gamma_i) (m_i)$$

${}_x \gamma_i$ et ${}_m \gamma_i$ sont appelés : coefficients d'activité [55]. On notera que : ${}_x \gamma_i \neq {}_m \gamma_i$, de même que ${}_x a_i \neq {}_m a_i$ (1).

L'état de référence, défini sur la figure (2, I) et rapporté à la pression du système, sera utilisé avantagement pour les gaz dissous. Considérons, en effet, un système gaz-liquide pour lequel s'applique la loi d'HENRY :

$$(66, I) \quad P_i = k_i x_i$$

où k_i représente le coefficient d'HENRY.

Aux pressions suffisamment faibles :

$$(67, I) \quad P_i = P_i^* = k_i x_i$$

Il en résulte qu'à l'état hypothétique de référence correspondant au point χ de la figure (2, I) :

$$(68, I) \quad P_i^{*x} = k_i$$

Dans le cas des corps non électrolysables, on utilise en général l'état de référence indiqué à la figure (3, I) pour une pression $P = 1$ atm. On trouve notamment des tables où sont indiquées les valeurs numériques des différentes fonctions thermodynamiques, à diverses températures et à $P = 1$, pour les corps en solution aqueuse à l'état hypothétique correspondant au point ρ de la figure (3, I). Nous avons symbolisé cet état par l'expression : a_q (hyp.), $m = 1$.

On se réfère également à cet état en parlant de « dilution infinie ». Effectivement, on observe pour l'état hypothétique à molalité unitaire que

(1) Pour la comparaison entre les activités et les coefficients d'activité relatifs à différents systèmes de références, voir par exemple ROSSINI [79] et HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

certaines grandeurs thermodynamiques relatives aux solutés, tout comme précédemment pour l'état hypothétique de référence des gaz, ont la même valeur que celles relatives à une solution ayant une dilution infinie. De même que pour les gaz, ceci n'est pas vérifié pour des grandeurs telles que l'entropie et les potentiels chimiques ou thermodynamiques.

d) *Solutions aqueuses d'électrolytes faibles.*

Soit un électrolyte faible MX en solution aqueuse ; on observe :



Puisqu'il s'agit d'un électrolyte faible, on pourra mesurer expérimentalement la concentration de MX, du moins pour des solutions dont la dilution n'est pas trop grande. L'état de référence le plus convenable, aussi bien pour les corps dissociés que pour les ions, sera donc choisi conformément à la figure (3, I) ; ce sera l'état hypothétique à molalité unitaire. On aura ainsi, pour des solutions suffisamment diluées :

$$(70, I) \quad m a_{MX} = m_{MX}; \quad m a_{M^+} = m_{M^+}; \quad m a_{X^-} = m_{X^-}.$$

e) *Solutions aqueuses d'électrolytes forts.*

La concentration des ions provenant de la dissociation d'un électrolyte fort est mesurable ; aussi, l'état de référence le plus pratique est-il, pour chaque type d'ion, l'état hypothétique à molalité unitaire, représenté à la figure (3, I). La détermination de la concentration de l'espèce chimique MX, non dissociée, présente par contre certaines difficultés. C'est pourquoi on fait appel à un état de référence différent de celui adopté jusqu'ici.

Symbolisons par $m a_2$, $m a_+$ et $m a_-$ les activités se rapportant à l'espèce non dissociée MX et aux ions M^+ et X^- . L'état de référence qui a été choisi pour MX se rapporte à une molalité unitaire et il est tel que :

$$(71, I) \quad m a_2 = (m a_+) (m a_-).$$

Nous reviendrons sur ce point dans un paragraphe situé plus loin et mentionnerons alors les conséquences de ce choix.

8. Etat idéal et état réel en solution.

Nous considérons, par définition, une solution ou un mélange comme étant idéal, si cette solution ou ce mélange homogène de gaz, de liquides

ou de solides est tel que le volume partiel molaire d'un quelconque des constituants est indépendant de la composition du système et égal au volume molaire qu'occuperait ce constituant dans les conditions de P et T du système.

$$(72, I) \quad \bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = v_i^p,$$

où :

V = le volume occupé par le système;

\bar{v}_i = le volume partiel molaire, occupé par le constituant i dans le système;

v_i^p = le volume molaire occupé par le composé i à l'état pur et dans les conditions de P et T du système considéré;

n_i = le nombre de molécules de i présentes dans le système.

Certains auteurs, PRIGOGINE et DEFAY en particulier [76], admettent comme étant parfaites par définition les solutions qui possèdent cette propriété pour une concentration quelconque.

Les solutions idéales suivent donc la loi d'additivité des volumes. De plus, la fugacité de chacun des constituants d'une solution idéale est liée par une relation simple — dans le domaine de pression 0, P — à la fugacité correspondant au même constituant pris à l'état pur et dans les conditions de P et T du système.

Considérons les relations (45, I) et (47, I); il vient :

$$(73, I) \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \bar{v}_i,$$

$$(74, I) \quad \left(d \mu_i = R T \frac{d P_i^*}{P_i^*} \right)_T.$$

Il résulte de ces deux relations qu'à température constante :

$$(75, I) \quad \frac{d P_i^*}{P_i^*} = \frac{\bar{v}_i d P}{R T}.$$

On obtient, en intégrant entre une pression P_e — suffisamment faible pour que le fluide se comporte comme un gaz parfait — et la pression P :

$$(76, I) \quad \ln \frac{P_i^*}{P_{i,e}^*} = \ln \frac{P_i^*}{x_i P_e} = \frac{1}{R T} \int_{P_e}^P \bar{v}_i d P;$$

où :

$P_{i,e}$ et x_i = respectivement, la pression partielle et la fraction molaire du constituant i dans le système, pour une pression totale P .

En ce qui concerne le constituant i pris à l'état pur, la relation suivante est valable :

$$(77, I) \quad \ln \frac{P_i^{*p}}{P_e} = \frac{1}{RT} \int_{P_e}^P v_i^p dP.$$

où :

P_i^{*p} = la fugacité de i à l'état pur, dans les conditions de P et T du système.

On obtient, en retranchant (77, I) de (76, I) :

$$(78, I) \quad \ln \frac{P_i^*}{x_i P_i^{*p}} = \frac{1}{RT} \int_{P_e}^P (\bar{v}_i - v_i^p) dP.$$

Si $\bar{v}_i = v_i^p$ dans le domaine de pression 0, P , il résulte que :

$$(79, I) \quad P_i^* = x_i P_i^{*p}.$$

Ceci s'énonce : la fugacité d'un constituant donné d'une solution idéale est égale — pour le domaine de pression 0, P — au produit de la fugacité de ce même constituant, pris à l'état pur et dans les conditions de P et T du système, par la fraction molaire correspondant à ce constituant dans la solution considérée.

On en déduit que si l'état de référence de chaque constituant d'une solution idéale est choisi comme étant l'état représenté par ce constituant pur et dans les conditions de P et T du système, l'activité est égale à la fraction molaire. En effet, on a selon (79, I) : $x_i = P_i^*/P_i^{*p}$; si $P_i^* = P_i^{*p}$, la valeur donnée à x_i devient, par définition, a_i :

$$(80, I) \quad x_i = \frac{P_i^*}{P_i^{*p}} = \frac{P_i^*}{P_i^{*o}} = a_i.$$

On peut donc écrire pour tout constituant d'une solution idéale, en supposant que l'état de référence a été choisi comme ci-dessus :

$$(81, I) \quad \mu_i = \mu_i^p + RT \ln x_i$$

où :

μ_i^p = le potentiel chimique du constituant i à l'état pur et dans les conditions de P et T du système.

La relation (79, I) cesse d'être vérifiée pour les solutions qui ne

sont pas idéales; cependant, on peut écrire, en gardant comme états de référence, ceux définis précédemment :

$$(82, I) \quad P_i^* = \gamma_i x_i P_i^{*p},$$

où :

γ_i = un coefficient d'activité dont la valeur numérique diffère de celles correspondant aux définitions utilisées jusqu'ici, puisqu'il se rapporte à un état de référence conforme à la figure (4, I) et donc différent de ceux représentés aux figures (2, I) et (3, I).

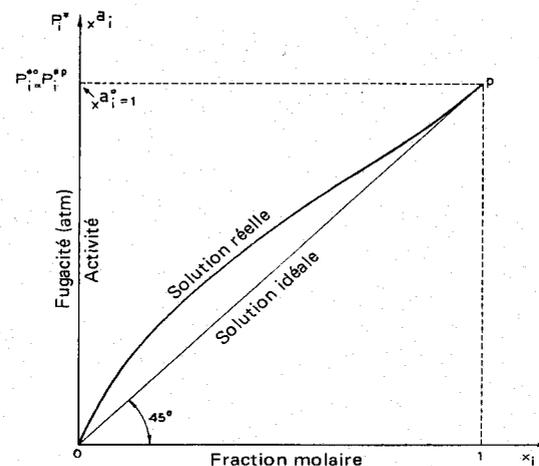


FIG. (4, I). — Etat de référence p , correspondant au corps pur chimiquement, dans les conditions de T et P du système.

Dans le cas d'une solution se comportant de manière idéale dans tout le domaine de composition, les points p et χ de la figure (2, I) coïncident et la courbe devient une droite à condition que le diagramme correspondant ait été construit pour une pression égale à celle du système. Il en est de même pour le diagramme (4, I). En effet, la relation (79, I) n'est vérifiée qu'à la pression du système, puisque P_i^{*p} est la fugacité du composé i pur à cette pression et non, par exemple, à la pression unitaire.

L'état de référence défini par la figure (4, I) est particulièrement commode pour l'étude des équilibres liquide-vapeur, que nous verrons dans un des volumes qui font suite à celui-ci. Cet état s'applique aussi bien à la phase liquide qu'à la phase vapeur.

9. Relation entre ΔG et ΔG° . Constantes d'équilibre.

Considérons un système homogène à une température et à une pression données, qui soit constitué de substances susceptibles de réagir entre elles selon une certaine relation chimique.

On présente par μ_i° le potentiel chimique d'une quelconque des substances en présence, à l'état de référence qui lui est propre et indépendamment du type de référence choisi. Si l'on pose (1) :

$$(83, I) \quad \Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ,$$

On obtient (2), en appliquant la relation (53, I) à (31, I) :

$$(84, I) \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_i \ln (a_i)^{\nu_i}.$$

Puisque, dans les conditions d'équilibre thermodynamique, $\Delta G = 0$, il en résulte :

$$(85, I) \quad \Delta G^\circ = -RT \sum_i \ln (a_{i,eq})^{\nu_i},$$

où :

$a_{i,eq}$ = l'activité du constituant i dans le système considéré, lorsque celui-ci atteint les conditions d'équilibre thermodynamique.

Comme la valeur numérique de ΔG° dépend uniquement de la référence choisie pour chaque composé prenant part à la réaction, ΔG° et $\sum_i (\ln a_{i,eq})^{\nu_i}$ sont donc indépendants du degré d'avancement de la réaction, contrairement à ΔG .

On peut, de ce fait, poser :

$$(86, I) \quad \Delta G^\circ = -RT \sum_i \ln (a_{i,eq})^{\nu_i} = -RT \ln K,$$

où :

K = constante d'équilibre.

Appliquant (86, I) à (84, I), on obtient :

$$(87, I) \quad \Delta G = -RT \ln K + RT \sum_i \ln (a_i)^{\nu_i}.$$

(1) La signification exacte de ΔG° sera précisée dans un paragraphe suivant de l'ouvrage.

(2) Par la suite, l'activité d'un composé i sera toujours représentée par a_i , indépendamment du type de référence choisi. On devra, cependant, bien garder à l'esprit que la valeur numérique de l'activité d'un composé donné dépend dans tous les cas de l'état de référence.

Lorsqu'il s'agit de réactions se produisant dans un système hétérogène, une constante K liée à ΔG° peut être encore définie en partant de la relation (86, I), si l'on tient compte de (44, I).

Soit, donc, une réaction définie de manière générale par :



On peut exprimer la constante d'équilibre sous la forme toujours valable :

$$(89, I) \quad K = \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (a_B)^b}.$$

L'état de référence relatif à chaque constituant sera choisi selon ce qui paraîtra le plus commode; mais ce choix influencera évidemment la valeur numérique aussi bien du ΔG° de la réaction que de l'activité telle qu'elle figure dans la relation (89, I).

Notons que, si le choix de l'ensemble des états de référence s'est porté sur une température quelconque mais une pression déterminée, non obligatoirement égale à celle du système — par exemple $P = 1$ atm —, K est alors uniquement fonction de la température. Si, par contre, une référence au moins se rapporte à la pression du système, K devient à la fois fonction de la température et de la pression.

On choisit généralement, dans le cas des réactions en phase gazeuse, l'état de référence défini par la figure (1, I). En tenant compte de (56, I), la relation (89, I) devient :

$$(90, I) \quad K = K_{P^*} = \frac{(P_R^*)^r (P_S^*)^s}{(P_A^*)^a (P_B^*)^b} = \frac{(\varphi_R)^r (\varphi_S)^s}{(\varphi_A)^a (\varphi_B)^b} \cdot \frac{(P_R)^r (P_S)^s}{(P_A)^a (P_B)^b} = \\ = \frac{(\varphi_R)^r (\varphi_S)^s}{(\varphi_A)^a (\varphi_B)^b} \cdot \frac{(x_R)^r (x_S)^s}{(x_A)^a (x_B)^b} \cdot P^{(r+s) - (a+b)}$$

Dans ce dernier cas, K_{P^*} est uniquement fonction de la température — et plus de la pression —; en effet, la référence a été prise à une pression bien définie — et égale à 1 atm — pour chacun des gaz prenant part à la réaction.

S'il s'agit d'une réaction se produisant en solution et si l'état de référence a été choisi conformément à la figure (3, I) pour l'ensemble des composés participant à cette réaction, on obtient en tenant compte de (65, I) :

$$(91, I) \quad K = K_a = \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (a_B)^b} = \frac{(\gamma_R)^r (\gamma_S)^s}{(\gamma_A)^a (\gamma_B)^b} \cdot \frac{(m_R)^r (m_S)^s}{(m_A)^a (m_B)^b}.$$

K_a est indépendante de la pression également dans ce cas, puisque les états de référence ont été définis à la pression unitaire. Si, au contraire, ils avaient été définis à la pression du système, K_a serait en principe aussi fonction de la pression. En fait, l'influence de la pression sur les systèmes condensés peut généralement être négligée, pourvu que la valeur en soit limitée à quelques dizaines d'atmosphères.

Des relations du même type que celles qui précèdent sont aisément obtenues pour tout autre état de référence.

Si des gaz — par exemple B et R — et des composés à l'état condensé — par exemple A et S — participent à une même réaction du type (88, I), il convient de choisir, pour les gaz, l'état de référence correspondant à $P^* = 1$ atm et, pour les autres substances, l'état pur ou un des autres états définis au cours du paragraphe précédent. Dans ces conditions, (89, I) peut maintenant être écrite :

$$(92, I) \quad K = \frac{(P_R^*)^r (a_S)^s}{(a_A)^a (P_B^*)^b}$$

Au cas où une ou plusieurs substances se trouvent dans une des phases du système à l'état pur et si, de plus, le ΔG_i^0 de formation (1) utilisé pour calculer le ΔG^0 de réaction est celui correspondant à l'état pur de la ou des substances à la température et à la pression du système, l'activité de ces substances au sein du système est évidemment égale à l'unité. Prenons pour exemple la réaction de décomposition de CaCO_3 pur en CaO et CO_2 . Les deux solides sont présents dans le système selon deux phases distinctes et à l'état pur. En supposant que la constante K d'équilibre de cette réaction ait été calculée à partir des ΔG^0 de formation de CaCO_3 et de CaO à l'état solide et du ΔG^0 de formation de CO_2 à l'état gazeux sous une pression $P^{*0} = 1$ atm on obtient :

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} P_{\text{CO}_2}^*}{a_{\text{CaCO}_3}} = P_{\text{CO}_2}^*$$

Aux températures suffisamment élevées pour que CO_2 puisse être considéré comme un gaz idéal, on peut écrire : $K = P_{\text{CO}_2}$.

Pour mieux mettre en évidence les relations intervenant entre ΔG , ΔG^0 et la constante d'équilibre, considérons à titre d'exemple une réaction ayant lieu entre des gaz parfaits et qui s'effectue sans variation du nombre de molécules : $A + B \rightleftharpoons R + S$.

(1) Les ΔG^0 de formation seront définis dans le cadre du paragraphe qui suit celui-ci.

Supposons maintenant que la fraction molaire des corps participant à la réaction puisse s'exprimer sous la forme : $x_A = x_B = x_0 - x$, $x_R = x_S = x$. Le ΔG correspondant à la réaction sera égal à :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln [x/(x_0 - x)]^2$$

Cette dernière relation permet de calculer ΔG en fonction de x . La forme générale de la fonction est représentée à la figure (5, I).

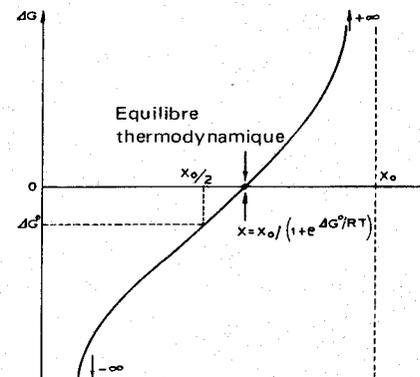


FIG. (5, I). — Représentation de la valeur ΔG en fonction de la composition du système, dans le cas d'une réaction du type : $A + B \rightleftharpoons R + S$, ayant lieu entre gaz parfaits.

On notera que si le système ne renferme initialement pas de R ou de S , ΔG est alors égal à $-\infty$. Si, par contre, A et B sont absents, ΔG prend la valeur $+\infty$. Dans le cas particulier considéré, $\Delta G = \Delta G^0$ pour $x = x_0/2$. Quelle que soit la composition initiale, le système — s'il est maintenu à température constante — évoluera de lui-même, ou éventuellement à l'aide des catalyseurs appropriés, vers l'équilibre thermodynamique, pour lequel on aura :

$$x = x_0 / (1 + \exp \Delta G^0 / RT)$$

10. Enthalpie libre, enthalpie et entropie standard de formation des composés.

Les ΔG^0 de réaction, à partir desquels les constantes d'équilibre peuvent être déterminées, se calculent à leur tour en fonction de

l'enthalpie standard de formation des composés à partir de leurs éléments.

Prenons pour exemple la réaction :



En tenant compte de (83, I) :

$$(94, I) \quad \Delta G^\circ = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \mu_{\text{CO}}^\circ - 2 \mu_{\text{H}_2}^\circ.$$

Par addition et soustraction d'une même quantité, la relation (94, I) devient :

$$(95, I) \quad \Delta G^\circ = (\mu_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \mu_{\text{C}}^\circ - 2 \mu_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ) - (\mu_{\text{CO}}^\circ - \mu_{\text{C}}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ) - (2 \mu_{\text{H}_2}^\circ - 2 \mu_{\text{H}_2}^\circ),$$

où :

μ_i° = le potentiel chimique de la substance i à la température envisagée et à l'état de référence qui lui est propre. On choisit comme état de référence, pour le carbone, le graphite placé sous une pression $P = 1$ atm.

Posons respectivement pour chaque expression entre parenthèses dans la relation (95, I) :

$$(96, I) \quad \Delta G_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \mu_{\text{C}}^\circ - 2 \mu_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ,$$

$$(97, I) \quad \Delta G_{\text{CO}}^\circ = \mu_{\text{CO}}^\circ - \mu_{\text{C}}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^\circ,$$

$$(98, I) \quad \Delta G_{\text{H}_2}^\circ = \mu_{\text{H}_2}^\circ - \mu_{\text{H}_2}^\circ = 0.$$

En portant les expressions précédentes dans (95, I), il vient :

$$(99, I) \quad \Delta G^\circ = \Delta G_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - \Delta G_{\text{CO}}^\circ.$$

D'une manière générale, on pourra écrire que, pour une réaction :

$$(100, I) \quad \Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_i^\circ.$$

ΔG_i° est de ce fait appelé enthalpie libre standard de formation de la substance i à partir de ses éléments, à la température envisagée.

On choisira pour chaque espèce chimique j figurant dans (96-98, I) — qu'il s'agisse d'un composé ou d'un élément — un état de référence tel que cette espèce s'y trouve à l'état pur. On pourra alors écrire :

$$(101, I) \quad \mu_j^\circ = h_j^\circ - T s_j^\circ,$$

où :

μ_j° , h_j° et s_j° = respectivement, l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie molaires du corps j à l'état pur et dans les conditions de référence qui lui sont propres.

Il en résulte :

$$(102, I) \quad \Delta G_i^\circ = \Delta H_i^\circ - T \Delta S_i^\circ,$$

où, par exemple pour la réaction (93, I) :

$$(103, I) \quad \Delta H_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ = h_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - h_{\text{C}}^\circ - 2 h_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2} h_{\text{O}_2}^\circ,$$

$$(104, I) \quad \Delta H_{\text{CO}}^\circ = h_{\text{CO}}^\circ - h_{\text{C}}^\circ - \frac{1}{2} h_{\text{O}_2}^\circ,$$

$$(105, I) \quad \Delta H_{\text{H}_2}^\circ = h_{\text{H}_2}^\circ - h_{\text{H}_2}^\circ = 0.$$

On pourrait écrire des relations analogues pour les entropies. ΔH_i° et ΔS_i° sont respectivement appelés enthalpie et entropie standard de formation du corps i à partir de ses éléments, à la température envisagée.

Il existe des relations absolument semblables à (102, I) pour les ΔG° de formation des composés à partir de leurs éléments en solution — en particulier aqueuse — L'état de référence devra être choisi en coïncidence avec une molalité unitaire, conformément à la figure (3, I). Dans ces conditions, la relation (101, I), relative au corps i pris en solution aqueuse et à l'état hypothétique de référence, devient :

$$(106, I) \quad \mu_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}} = h_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}} - T s_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}}.$$

La relation (102, I) s'écrit alors :

$$(107, I) \quad \Delta G_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}} = \Delta H_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}} - T \Delta S_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}}.$$

En tenant compte des mêmes observations que celles indiquées au cours du paragraphe précédent, on aboutit à :

$$(108, I) \quad \Delta H_{i,m=1}^{\circ,\text{aq(hyp.)}} = \Delta H_{i,m \rightarrow 0}^{\text{aq}},$$

où :

$\Delta H_{i,m \rightarrow 0}^{\text{aq}}$ = enthalpie de formation du soluté i à partir de ses éléments pour une solution de dilution infinie.

Pour des raisons analogues à celles évoquées au paragraphe précédent, une relation du type de (108, I) ne saurait être appliquée aux ΔG_i° , non plus qu'aux ΔS_i° .

Les valeurs numériques prises par les fonctions thermodynamiques standards, évoquées au cours de ce paragraphe, figurent pour de nombreuses substances et à diverses températures dans la littérature spécialisée. Quelques-unes de ces valeurs sont données dans le cadre du chapitre II.

11. Remarques sur la signification de ΔG° , ΔH° et ΔS° .

Soit une réaction intervenant entre différentes espèces chimiques à l'état gazeux. Supposons, par ailleurs, que l'état de référence relatif à chacune de ces substances ait été choisi pour une pression $P^{*0} = P = 1$ atm et une température T égale à celle du système. En tenant compte des relations établies au paragraphe précédent, on peut écrire les relations suivantes valables pour la réaction considérée :

$$(109, I) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \sum_i \nu_i h_i^\circ - T \sum_i \nu_i s_i^\circ;$$

$$(110, I) \quad \Delta H^\circ = \sum_i \nu_i h_i^\circ \text{ e } \Delta S^\circ = \sum_i \nu_i s_i^\circ,$$

où :

μ_i° , h_i° et s_i° = respectivement, le potentiel chimique, l'enthalpie et l'entropie molaire de chaque espèce chimique — qu'il s'agisse d'un élément ou d'un composé — dans les conditions de référence qui lui sont propres. Ces valeurs diffèrent de zéro, même en ce qui concerne les éléments, du moins si $T \neq 0$ °K.

Les relations précédentes montrent que les ΔG° , ΔH° et ΔS° se rapportant à la réaction considérée sont égales à la somme algébrique des grandeurs correspondantes et relatives à chaque réactif ou produit pris dans ses propres conditions de référence. Cette définition est particulièrement utile pour le calcul des fonctions thermodynamiques indiquées ci-dessus.

On peut néanmoins attribuer à ΔG° , ΔH° et ΔS° une autre signification.

Considérons, par exemple, deux systèmes idéaux et hypothétiques, l'un contenant uniquement les réactifs et l'autre exclusivement les produits de la réaction à la température T du système. Supposons, de plus, que pour chaque constituant $P_i^* = P_i = 1$ atm.

Chacune des fonctions thermodynamiques définies ci-dessus — ΔG° ,

ΔH° et ΔS° — représente la différence des valeurs prises par les fonctions d'état — μ° , h° et s° — pour l'un et l'autre systèmes considérés.

Il convient de noter que, si l'on examine les deux définitions qui précèdent, le symbole Δ n'a plus la signification immédiate d'opérateur $(\partial/\partial\xi)_{T,P}$, telle qu'elle a été introduite au cours d'un paragraphe antérieur. Envisageons pourtant un système idéal et hypothétique, contenant tous les gaz impliqués par la réaction et dans des conditions telles que, pour chacun $P_i^* = P_i = 1$ atm, indépendamment de la valeur des coefficients stœchiométriques de cette réaction.

On peut écrire alors :

$$(111, I) \quad \sum_i G_i^\circ = \sum_i H_i^\circ - T \sum_i S_i^\circ = G_{id.}^\circ,$$

$$(112, I) \quad \sum_i H_i^\circ = H_{id.}^\circ,$$

$$(113, I) \quad \sum_i S_i^\circ = S_{id.}^\circ,$$

où G_i° , H_i° et S_i° sont respectivement les grandeurs relatives à chaque constituant i pris dans ses conditions propres de référence et à la température T envisagée. $G_{id.}^\circ$, $H_{id.}^\circ$ et $S_{id.}^\circ$ sont les grandeurs relatives au système idéal et hypothétique, contenant simultanément tous les réactifs et produits de la réaction considérée, dans les conditions déjà précisées.

En tenant compte de (31, I), on obtient par différentiation de (111, I) par rapport au degré d'avancement de la réaction :

$$(114, I) \quad \left(\frac{\partial G_{id.}^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, P_{id.}} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta G^\circ.$$

ΔG° représente donc la dérivée partielle de $G_{id.}^\circ$, à T et P constantes, par rapport au degré d'avancement de la réaction considérée; $G_{id.}^\circ$ étant l'enthalpie libre d'un système idéal hypothétique, qui contiendrait chacun des constituants i prenant part à la réaction, dans des conditions telles que $P_i^* = P_i = 1$ atm. La pression $P_{id.}$ à laquelle est effectuée l'opération de dérivation (114, I), est donc celle du système hypothétique et non la pression réelle du système.

Les relations suivantes s'obtiennent de manière analogue :

$$(115, I) \quad \left(\frac{\partial H_{id.}^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta H_{id.}^\circ,$$

$$(116, I) \quad \left(\frac{\partial S_{id.}^{\circ}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta S_{id.}^{\circ}.$$

Une dernière remarque reste à faire. Ecrivons maintenant la relation (84, I) comme suit :

$$(117, I) \quad \Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta G^{\circ} + R T \sum_i \ln (a_i)^{\nu_i},$$

où :

P = la pression du système.

Soit un système réel, contenant chacun des réactifs et produits gazeux mis en jeu par la réaction, dans des conditions telles que $P_i^* = 1$ atm et donc $a_i = 1$. Les gaz faisant partie du système ne seront plus soumis à $P_i = 1$ atm. Désignons par $G_{réelle}^{\circ}$ la valeur de G relative à ce système. On note aussitôt que $G_{réelle}^{\circ} = G_{id.}^{\circ}$, conformément à la définition, faite plus haut, de cette dernière valeur. Tenant compte de (117, I), il en résulte :

$$(118, I) \quad \left(\frac{\partial G_{réelle}^{\circ}}{\partial \xi} \right)_{T,P_{réf.}} = \Delta G^{\circ},$$

où :

$P_{réf.}$ = la pression du système réel, qui a été défini ci-dessus et sert de référence.

ΔG° représente donc également la dérivée partielle de l'enthalpie libre $G_{réelle}^{\circ}$ par rapport au degré d'évolution de la réaction étudiée, à T et $P_{réf.}$ constantes; $G_{réelle}^{\circ}$ étant relative à un système réel qui contient chacun des réactifs ou produits i prenant part à la réaction, dans des conditions telles que $P_i^* = 1$ atm, soit $a_i = 1$.

Les mêmes observations pourraient être faites en ce qui concerne les réactions ayant lieu entre électrolytes, en phase aqueuse. Une fois encore, il est en effet possible de définir des systèmes, hypothétiques ou réels, où l'activité de chaque constituant soit unitaire, à condition toutefois qu'on se réfère à l'état hypothétique correspondant à une molalité unitaire.

Si, par contre, on envisage une réaction en phase liquide — par exemple, homogène — et que l'état pur et les conditions de P et T du système sont choisis comme référence pour chacun des réactifs et produits de réaction, il cesse d'être possible de trouver un système,

hypothétique ou réel, qui contienne chacun des constituants i dans des conditions telles que $a_i = 1$. La meilleure définition des fonctions thermodynamiques standards devient alors celle qui correspond aux relations (109, I) et (110, I). Pour pouvoir aboutir à la définition d'une fonction $G_{réelle}^{\circ}$, telle qu'une relation semblable à (118, I) soit établie, il faudrait se référer à un système — lui aussi réel — qui aurait une composition telle que $\sum_i \ln(a_i)^{\nu_i} = 0$; donc que $\Delta G = \Delta G_{réelle}^{\circ}$, conformément à (117, I).

Il ressort des considérations exposées dans le cadre de ce paragraphe, que le calcul des ΔG° de réaction — donc celui des constantes d'équilibre — est simple et qu'il ne faudrait pas confondre les ΔH° de réaction avec les chaleurs de réaction affectées du signe opposé. La détermination des ΔH réelles de réaction sera présentée dans un prochain chapitre.

12. Réactions thermodynamiquement favorisées ou défavorisées.

Nous conviendrons d'appeler réaction thermodynamiquement favorisée, une réaction dont ΔG° est négatif ou dont la K d'équilibre est > 1 .

Il en découle que, si une telle condition est vérifiée, un système maintenu à la température considérée, et constitué par les produits et réactifs entrant dans ladite réaction, évoluera — spontanément ou sous l'influence de catalyseurs — dans le sens de la réaction considérée, chaque espèce chimique étant présente à l'activité unitaire.

Compte tenu de la relation (109, I), les réactions peuvent être classées comme suit, en se basant sur le signe des fonctions ΔH° et ΔS° qui leur correspondent :

$\Delta H^{\circ} < 0$ et $\Delta S^{\circ} > 0$: réaction exothermique très favorisée

$\Delta H^{\circ} < 0$ et $\Delta S^{\circ} < 0$: réaction exothermique limitée par un équilibre

$\Delta H^{\circ} > 0$ et $\Delta S^{\circ} > 0$: réaction endothermique subissant un équilibre

$\Delta H^{\circ} > 0$ et $\Delta S^{\circ} < 0$: réaction endothermique non favorisée.

Il convient encore de noter que lorsque la température augmente la valeur numérique de ΔG° , donc aussi de K_{eq} , dépend de plus en plus de la ΔS° de réaction, tandis qu'à basse température ΔG° dépend surtout de ΔH° .

13. Représentation thermodynamique de la stabilité des composés vis-à-vis de leurs éléments.

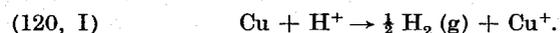
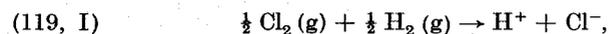
Par convention, nous dirons que la formation d'un corps composé à partir de ses éléments est favorisée, thermodynamiquement parlant, si l'enthalpie libre standard ΔG_i° correspondant à cette formation est négative. Cette convention signifie que le corps considéré est thermodynamiquement plus stable, dans les conditions de référence, que les éléments dont il est constitué, lorsque l'on se rapporte également pour ces derniers aux conditions de référence qui leur sont propres.

14. Remarques sur l'enthalpie libre standard de formation, à T et P constantes, des ions et des électrolytes en solution aqueuse.

La valeur de l'enthalpie libre standard de formation, ΔG° , des ions en solution aqueuse se trouve indiquée dans la littérature spécialisée [80], pour l'état hypothétique correspondant à $m = 1$. On dispose également de la valeur de ΔH à différentes molalités pour des solutions réelles.

La réaction à partir de laquelle il sera possible de définir l'enthalpie libre standard de formation ΔG° d'un ion en solution, doit être évidemment neutre du point de vue des charges électriques. Une autre charge que l'ion lui-même, pour lequel on détermine ΔG° , doit donc figurer dans cette réaction. Cette charge pourrait être théoriquement aussi bien un électron libre que tout autre ion ; en fait, on a choisi l'ion H^+ .

Aussi les ΔG de formation qui se rapportent aux ions Cl^- et Cu^+ en solution aqueuse, mettent en jeu les réactions suivantes :



Il résulte d'un tel choix que pour toute température :

$$(121, I) \quad \Delta G_{H^+, m=1}^{\circ, aq(hyp.)} = 0.$$

Ce choix est lié au fait que les ΔG° de formation des ions en solution aqueuse s'obtiennent par des mesures électrochimiques. Ainsi, pour l'ion Cl^- , ΔG° est déterminée à partir de la mesure de la différence de potentiel entre une électrode à chlore et une électrode à hydrogène.

On observe respectivement aux deux électrodes de la cellule les deux demi-réactions suivantes :



où : $e =$ un électron.

Les deux réactions précédentes, associées l'une à l'autre, équivalent à la réaction (119, I).

Dans le cas considéré, la cellule pourra fonctionner comme une pile, car ΔG° a, pour cette réaction, une valeur très négative, soit :

$$- 31\,350 \text{ cal/atome g à } 25^\circ C.$$

A la réaction (119, I), correspond :

$$(124, I) \quad \Delta G = \Delta G_{H^+} + \Delta G_{Cl^-} - \frac{1}{2} \Delta G_{Cl_2} - \frac{1}{2} \Delta G_{H_2};$$

En tenant compte de (121, I), ceci peut également s'écrire :

$$(125, I) \quad \begin{cases} \Delta G = \Delta G_{H^+, m=1}^{\circ, aq(hyp.)} + \Delta G_{Cl^-, m=1}^{\circ, aq(hyp.)} + R T \ln \frac{(a_{H^+}) (a_{Cl^-})}{(P_{H_2}^*)^{\frac{1}{2}} (P_{Cl_2}^*)^{\frac{1}{2}}} \\ \Delta G = \Delta G_{Cl^-, m=1}^{\circ, aq(hyp.)} + R T \ln \frac{(a_{H^+}) (a_{Cl^-})}{(P_{H_2}^*)^{\frac{1}{2}} (P_{Cl_2}^*)^{\frac{1}{2}}} \\ \Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln \frac{(a_{H^+}) (a_{Cl^-})}{(P_{H_2}^*)^{\frac{1}{2}} (P_{Cl_2}^*)^{\frac{1}{2}}} \end{cases}$$

Pour mieux expliquer le mode de détermination de ΔG° à partir de mesures électrochimiques, il convient de rappeler comment une mesure de différence de potentiel peut être réalisée à l'aide d'une cellule électrolytique, dans des conditions de réversibilité.

Supposons qu'une f.é.m. soit appliquée aux bornes d'une cellule, et que la valeur de cette f.é.m. soit égale à celle de la cellule elle-même, mais de signe contraire. Dans les conditions exactes d'équilibre, il n'en résulte aucun courant; la cellule ne subit aucune modification chimique. Si, par contre, la f.é.m. extérieure est augmentée très faiblement, on observe un courant, également très faible, et une transformation chimique limitée, car proportionnelle à l'intensité du courant. Partant de la valeur d'équilibre de la f.é.m., diminuons cette valeur d'une quantité égale à l'augmentation précédente, il devra en résulter un courant, et une

transformation, de même valeur absolue mais de signe contraire par rapport à ce qui avait été mesuré précédemment.

On conçoit maintenant comment il est possible de mesurer des ΔG par un procédé électrolytique — à l'aide, par exemple, d'un potentiomètre — et de déterminer pratiquement les conditions de réversibilité.

On a vu que, si un processus réversible a pour cadre un système échangeant un certain travail utile avec l'extérieur, on a : $\Delta G = -L_u$, conformément à la dernière des relations (21, I). S'il s'agit d'un travail électrique, la relation suivante — valable pour un processus réversible — s'applique alors :

$$(126, I) \quad L_u = n E F;$$

L_u = le travail électrique, dont le signe est positif s'il s'agit d'un travail élaboré par le système

n = le nombre des charges électriques qui sont mises en jeu par la réaction. Dans le cas de (119, I), $n = 1$.

F = 96 493,5 coulombs / éq.-g. On effectue normalement les calculs à l'aide de la valeur suffisamment approchée : $F = 96\,500$ coulombs.

E = la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule électrolytique. E possède le même signe que L_u .

La dernière relation indiquée en (125, I) peut être présentée sous une autre forme, en tenant compte des égalités (126, I) et (21, I) :

$$(127, I) \quad E = -\frac{\Delta G^\circ}{n F} - \frac{R T}{n F} \ln \frac{(a_{H^+}) (a_{Cl^-})}{(P_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} (P_{Cl_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}}$$

$$(128, I) \quad E = E^\circ - \frac{R T}{F} \ln \frac{(a_{H^+}) (a_{Cl^-})}{(P_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} (P_{Cl_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}} = \\ = E^\circ - \frac{R T}{F} \ln \frac{(\gamma_{H^+}) (m_{H^+}) (\gamma_{Cl^-}) (m_{Cl^-})}{(\varphi_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} (P_{H_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} (\varphi_{Cl_2}^\circ)^{\frac{1}{2}} (P_{Cl_2}^\circ)^{\frac{1}{2}}}$$

La tension E° a pour valeur :

$$(129, I) \quad E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{n F}$$

soit :

$$(130, I) \quad E^\circ \text{ (volt)} = -\frac{\Delta G^\circ \text{ (cal/atome-g)} \cdot (3600)}{n(96500) \cdot (860)}$$

Ceci représente la différence de potentiel mesurée aux bornes d'une pile, ou cellule d'électrolyse, réversible; chaque corps mis en jeu par (127, I) étant considéré à l'activité unitaire.

Dans le cas particulier envisagé, la valeur indiquée dans la littérature spécialisée est la suivante [80] :

$$\Delta G_{Cl^-, m=1}^{\circ, \text{aq (hyp.)}} = -31350 \text{ cal/atome-g, à } 25^\circ \text{C.}$$

A la réaction (119, I) correspond $E^\circ = 1,36$ volt. On peut aisément constater que ΔG° et E° sont bien conformes à la relation (129, I) puisque :

$$1,36 = \frac{(31350) \cdot (3600)}{1 \cdot (96500) \cdot (860)}$$

De là, on peut conclure que, dans la mesure où les coefficients d'activité et les autres termes apparaissant dans (128, I) sont connus, la détermination expérimentale de E permet d'accéder à la valeur de E° . On sait qu'à la pression atmosphérique : $\varphi_{H_2} \cong \varphi_{Cl_2} \cong 1$. On sait aussi que, par exemple, pour une solution décimolaire de HCl, la valeur de γ_{\pm} est :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{H^+})^{\frac{1}{2}} (\gamma_{Cl^-})^{\frac{1}{2}} = \frac{(a_{H^+})^{\frac{1}{2}} (a_{Cl^-})^{\frac{1}{2}}}{(m_{H^+})^{\frac{1}{2}} (m_{Cl^-})^{\frac{1}{2}}} = 0,796.$$

On peut encore noter que, si $m \rightarrow 0$, les coefficients d'activité tendent vers l'unité, par définition; la connaissance de E et des molalités suffit donc pour effectuer directement le calcul de la valeur E° .

Faisons maintenant quelques remarques sur la signification de la valeur ΔG_{MX}° , qui correspond à la formation d'un corps non dissocié, dans le cas d'un électrolyte fort MX en solution aqueuse. Il faut tenir compte, pour cela, de l'état de référence choisi précédemment et qui a donné lieu à la relation (71, I).

Soit donc la réaction de dissociation dans l'eau :



Il y correspond :

$$(132, I) \quad K = \frac{(a_+) (a_-)}{a_2};$$

L'équation (71, I) implique donc : $K = 1$, quelle que soit la température. On obtient par ailleurs, en tenant compte de (100, I) :

$$(133, I) \quad \Delta G_{MX, m=1}^{o, aq(hyp.)} = \Delta G_{M^+, m=1}^{o, aq(hyp.)} + \Delta G_{X^-, m=1}^{o, aq(hyp.)}$$

La relation suivante, valable pour les électrolytes forts, se déduit de (107 et 108, I) :

$$(134, I) \quad \Delta H_{MX, m \rightarrow o}^{aq} = \Delta H_{M^+, m \rightarrow o}^{aq} + \Delta H_{X^-, m \rightarrow o}^{aq}$$

En particulier, dans le cas des acides forts, on obtient en se référant à (121, I) et en partant de (134, I) :

$$(135, I) \quad \Delta G_{HX, m=1}^{o, aq(hyp.)} = \Delta G_{X^-, m=1}^{o, aq(hyp.)} \text{ et : } \Delta H_{HX, m \rightarrow o}^{aq} = \Delta H_{X^-, m \rightarrow o}^{aq}$$

Il importe donc peu de se référer aux $\Delta G_{MX, m=1}^{o, aq(hyp.)}$ plutôt qu'aux ΔG° de formation des ions dans les calculs relatifs aux électrolytes forts.

La détermination de ces valeurs ne permet cependant pas d'atteindre les constantes d'équilibre relatives aux électrolytes forts. Dans le cas des électrolytes faibles, il est, par contre, possible de calculer la constante de l'équilibre, étant donné le choix de l'état de référence qui a été fait pour l'espèce non dissociée. Considérons, par exemple, HCOOH en solution aqueuse ; il y correspond dans la littérature [80] :

$$\Delta G_{HCOOH, m=1}^{o, aq(hyp.)} = -85,1 \text{ kcal/mole à } 25^\circ \text{C et}$$

$$\Delta G_{HCOO^-, m=1}^{o, aq(hyp.)} = -80,0 \text{ kcal/mole à } 25^\circ \text{C.}$$

La constante de dissociation de l'acide, exprimée en fonction de l'activité, n'est autre que la constante de l'équilibre $HCOOH \rightleftharpoons HCOO^- + H^+$; aussi :

$$-RT \ln K_{HCOOH} = \Delta G_{HCOO^-, m=1}^{o, aq(hyp.)} - \Delta G_{HCOOH, m=1}^{o, aq(hyp.)}$$

On en déduit que $K_{HCOOH(25^\circ C)} = 1,76 \cdot 10^{-4}$, ce qui est la valeur indiquée dans la littérature [33].

Le cas des électrolytes possédant plusieurs degrés de dissociation est particulièrement intéressant. Considérons comme exemple l'acide sulfurique. On peut établir à partir des valeurs existant dans la littérature [80] :

$$\Delta G_{H_2SO_4, m=1}^{o, aq(hyp.)} = \Delta G_{SO_4^{2-}, m=1}^{o, aq(hyp.)} = -177,34 \text{ kcal/mole à } 25^\circ \text{C, et}$$

$$\Delta G_{HSO_4^-, m=1}^{o, aq(hyp.)} = -179,94 \text{ kcal/mole à } 25^\circ \text{C.}$$

Ces données ne permettent de déterminer que la constante de dissociation relative à l'équilibre : $HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$; en effet :

$$-RT \ln K_{HSO_4^-} = \Delta G_{SO_4^{2-}, m=1}^{o, aq(hyp.)} - \Delta G_{HSO_4^-, m=1}^{o, aq(hyp.)}$$

Soit :

$$K_{HSO_4^-} = 1,5 \cdot 10^{-2}$$

La valeur indiquée dans la littérature [33] est la suivante :

$$K_{C, HSO_4^-(18^\circ C)} = [H^+] [HSO_4^-] = 2 \cdot 10^{-2}$$

cependant, cette constante K_e est relative aux concentrations, contrairement à $K_{HSO_4^-}$ qui est exprimée en fonction des activités.

15. Potentiels normaux d'oxydoréduction. Classification électrochimique.

On a vu précédemment que l'équation (125, I) s'applique également lorsque ΔG° correspond à la formation d'un ion en solution. Il s'agit alors de ΔG° de réactions du type de (119, I) ou de (120, I). L'ion, dont la ΔG° de formation est à déterminer, y apparaît en présence de l'ion H^+ seulement. Toute réaction de ce type peut être représentée par deux demi-réactions — semblables à (122, I) et (123, I) — qui se produisent effectivement aux deux électrodes d'une cellule. La ΔG° qui correspond à la réaction globale considérée, est donc liée à la différence de potentiel de la pile réversible, constituée par une électrode à hydrogène — qui fonctionnerait dans le cadre d'un système où $P_{H_2} = 1 \text{ atm}$ et $a_{H^+} = 1$ — et une électrode constituée par le couple élément/ion; l'ion étant celui dont la mesure est envisagée.

Tout se passe donc comme si on avait défini des tensions de dépôt aux électrodes. En effet, en se basant une fois encore sur la réaction (119, I), on peut observer que (122, I) devient : $E_{Cl^-} = -\Delta G_{(119, I)}^\circ / nF$, lorsque l'on pose : $E_{H^+} = 0$.

On se réfère généralement à une demi-réaction d'oxydation — selon laquelle il y a formation d'un électron — pour définir ces tensions de dépôt aux électrodes.

C'est ainsi qu'on aboutit aux tensions standards d'oxydation et, par conséquent, à la classification électrochimique des éléments, conformément à la table (1, I).

TABLE (1, I)
Potentiels normaux d'oxydation, à 25 °C.
Classification électrochimique des éléments [33, 52]

Réaction	Potentiel normal (en volts)	Réaction	Potentiel normal (en volts)
Na → Na ⁺ + e	+ 2,714		
Mg → Mg ⁺⁺ + 2e	+ 2,375	2 OH ⁻ → H ₂ O + ½ O ₂ + 2e	- 0,401
Zn → Zn ⁺⁺ + 2e	+ 0,763	Cu → Cu ⁺⁺ + 2e	- 0,337
		Cu → Cu ⁺ + e	- 0,521
½ H ₂ → H ⁺ + e	0,000	Cl ⁻ → ½ Cl ₂ + e	- 1,358

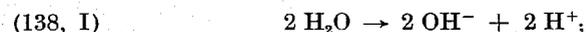
Mettons mieux en lumière les relations qui existent entre les tensions standards et les enthalpies libres de réactions; pour ce faire, examinons la réaction de dissociation électrolytique de l'eau :



On peut écrire, lorsque cette réaction se produit à 25 °C :

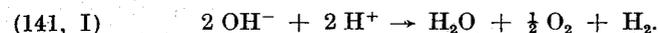
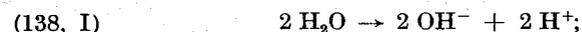
$$(137, I) \quad E^\circ = \frac{(\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) \cdot (3600)}{2(96500) \cdot (860)} = - \frac{(56690) \cdot (3600)}{2(96500) \cdot (860)} = - 1,23 \text{ volt.}$$

La réaction (136, I) est équivalente à la somme des réactions partielles suivantes :



Les demi-réactions (139 et 140, I) représentent les processus de décharge de l'oxygène et de l'hydrogène, qui se produisent respectivement à l'anode et à la cathode de la cellule.

En additionnant les réactions (139, I) et (140, I), on obtient un nouvel ensemble de réactions, lui aussi équivalent à (136, I) :



D'où l'égalité :

$$(142, I) \quad \Delta G_{(136, I)}^\circ = \Delta G_{(138, I)}^\circ + \Delta G_{(141, I)}^\circ.$$

Comme le nombre de charges qui intervient dans les réactions (138, I) et (141, I) est le même :

$$(143, I) \quad E_{(136, I)}^\circ = E_{(138, I)}^\circ + E_{(139, I)}^\circ + E_{(140, I)}^\circ.$$

Si l'on considère (138, I), il s'y applique :

$$(144, I) \quad \Delta G_{(138, I)}^\circ = 2 \Delta G_{\text{OH}^-, m=1}^{\circ, \text{aq}(\text{hyp.})} - 2 \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ, 1} = \\ = - 2 \cdot (37595) + 2 \cdot (56690) = 38190 \text{ cal}$$

De plus :

$$(145, I) \quad E_{(138, I)}^\circ = - \frac{(38190) \cdot (3600)}{2 \cdot (96500) \cdot (860)} = - 0,83 \text{ volt.}$$

On obtient de manière analogue :

$$E_{(139, I)}^\circ = \frac{-(\Delta G_{(141, I)}^\circ) \cdot (3600)}{2 \text{ F} \cdot (860)}$$

$$(146, I) \quad E_{(139, I)}^\circ = \frac{[56690 - 2(37595)] \cdot 3600}{2(96500) \cdot (860)} = - 0,40 \text{ volt.}$$

Cette dernière valeur représente la tension standard de l'électrode à oxygène, que l'on trouve indiquée dans la classification électrochimique des éléments, conformément à la table (1, I). Puisque $E_{(140, I)}^\circ = 0$, par définition, il en résulte :

$$E_{(136, I)}^\circ = - 0,83 - 0,40 = - 1,23 \text{ volt,}$$

C'est cette même valeur qui a été trouvée précédemment, à la relation (137, I).

La relation qui existe entre les potentiels standards et les ΔG° permet de comprendre immédiatement la signification thermodynamique de la classification électrochimique des éléments. Considérons, par exemple, la réaction :



On dit habituellement d'une telle réaction, qu'elle ne peut se produire étant donné l'ordre dans lequel se trouvent H⁺ et Cu⁺⁺ dans la classification électrochimique.

A 25 °C, cette réaction correspond [80] à :

$$(148, I) \quad \Delta G^\circ = \Delta G_{\text{CuSO}_4, m=1}^{\circ, \text{aq}(\text{hyp.})} - \Delta G_{\text{H}_2\text{SO}_4, m=1}^{\circ, \text{aq}(\text{hyp.})} = - 161810 + 177340 = \\ = + 15530 \text{ cal/mole.}$$

On tire de la classification électrochimique que la tension standard d'oxydation du cuivre en sa forme cuivrique à 25 °C, a pour valeur rapportée à l'électrode à hydrogène :

$$E^{\circ} = -0,337 \text{ volt.}$$

Comme :

$$(149, I) \quad \Delta G^{\circ} = - \frac{n E^{\circ} F 860}{3600}.$$

Il en résulte :

$$(150, I) \quad \Delta G^{\circ} = \frac{2 (0,337) \cdot (96500) \cdot (860)}{3600} = 15530 \text{ cal/mole.}$$

C'est bien la valeur trouvée précédemment. ΔG° étant de signe positif, la réaction n'est pas favorisée, au sens thermodynamique de ce terme.

Rappelons que le sulfate de cuivre est préparé industriellement selon la réaction : $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, laquelle est, par contre, favorisée thermodynamiquement.

16. Influence de la température sur quelques grandeurs thermodynamiques.

La valeur des ΔG° , comme celle des autres grandeurs thermodynamiques, n'est, en bien des cas, indiquée que pour quelques températures, dans la littérature spécialisée.

On peut obtenir certaines de ces grandeurs dans d'autres conditions de température, grâce aux relations suivantes :

$$(151, I) \quad \left(\frac{\partial (-\Delta G^{\circ}/RT)}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^{\circ}}{R T^2}$$

(équation de VAN'T HOFF);

$$(152, I) \quad \left(\frac{\partial (\Delta H^{\circ})}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i c_{P,i}$$

(loi de KIRCHHOFF);

$$(153, I) \quad \left(\frac{\partial (\Delta S^{\circ})}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i \frac{c_{P,i}}{T}$$

où :

$c_{P,i}$ = la chaleur molaire de la substance i , à pression constante.

Il convient de noter que dans des intervalles de température suffisamment faibles, ΔH° peut bien souvent être considéré comme indépendant de la variation de température. Aussi, deux valeurs de K — ou de ΔG° — suffisent-elles dans ce cas à la détermination de la valeur numérique de ΔH° .

Si ΔH° demeure constant, l'intégration de (151, I) donne :

$$(154, I) \quad \ln \frac{K}{K_1} = \frac{\Delta H^{\circ} (T - T_1)}{R T T_1}$$

où T_1 et K_1 sont données.

Donc, lorsque ΔG° peut être considéré comme constant, $\ln K$ est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue.

CHAPITRE II

PRÉVISION DES GRANDEURS PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES GAZ PARFAITS, DES LIQUIDES PURS, DES SOLIDES ET DES ÉLECTROLYTES

1. Avant-propos.

Pour pouvoir étudier, de manière quantitative, les équilibres chimiques ou les phénomènes d'ordre thermique ou énergétique qui sont mis en jeu lors d'une réaction, il est indispensable de connaître les enthalpies libres de formation, les enthalpies et les chaleurs molaires relatives aux diverses espèces chimiques en présence. Sachant, en outre, la valeur des chaleurs molaires en fonction de la température — et, si c'est nécessaire, la valeur des chaleurs latentes — on peut aussi calculer les enthalpies, les enthalpies libres et les entropies à différentes températures, dans la mesure où la valeur de ces fonctions est au moins connue à une température donnée. Il suffit, à ce sujet, de se reporter aux équations (151-153, I).

Voulant par la suite montrer, grâce à quelques exemples, l'utilité de ces grandeurs en Chimie industrielle, nous nous limiterons tout d'abord à la description de quelques méthodes de calcul et de certaines données qui s'y rapportent.

Nous envisagerons plus particulièrement, dans ce chapitre, le cas des substances chimiques pures à l'état gazeux et dans les conditions de référence, et le cas des corps à l'état condensé.

La détermination des grandeurs thermodynamiques relatives à des conditions autres que celles de référence ou à des systèmes constitués par plusieurs espèces chimiques est traitée au chapitre IV.

En se reportant aux ouvrages cités dans la bibliographie située à la fin du présent volume, on trouvera des valeurs très précises de ΔG° , ΔH° , ΔS° , c_p , etc., pour de nombreuses substances considérées à l'état gazeux, liquide, cristallin ou dissous — par exemple, dans l'eau — et à diverses températures [50, 41]. Ainsi, ROSSINI [81] donne-t-il entre autres les ΔG° et ΔH° de formation et les c_p des composés organiques — y compris les hydrocarbures — jusqu'à 1 500 °K; les mêmes valeurs relatives à quelques gaz simples sont indiquées jusqu'à 5 000 °K. Le même auteur donne, dans un autre ouvrage [80], les données thermodynamiques des substances minérales et des ions en solution aqueuse. Les informations dont on dispose sont toutefois insuffisantes pour de nombreux composés; il faut alors faire appel à des méthodes de calcul approché.

Ces méthodes, qui s'appliquent aux composés organiques, ont un caractère partiellement empirique. Elles proviennent du fait qu'en fonction de la composition et de la structure d'un corps composé, il est possible de prévoir certaines de ses propriétés physiques et thermodynamiques, si l'on dispose des données correspondantes pour un nombre limité d'autres substances.

On trouvera une excellente étude critique, faite par REID et SHERWOOD [77], passant en revue les différentes méthodes de détermination des grandeurs thermodynamiques, notamment dans le cas des composés organiques.

2. Calcul des enthalpies libres normales de formation (ΔG°) des substances organiques à l'état gazeux par la méthode de contribution des groupes.

Parmi les différentes méthodes ayant un caractère général et permettant de calculer les enthalpies libres de formation, il convient de citer celle basée sur une « contribution des groupes »; VAN KREVELEN et CHERMIN [101, 102] en sont les auteurs et la méthode est directement applicable au cas de nombreuses substances organiques à l'état gazeux.

Selon VAN KREVELEN et CHERMIN, on peut affecter à un groupe donné — par exemple, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, etc. — une certaine contribution à la valeur de l'enthalpie libre de formation à partir des éléments. Cette contribution est, en première approximation, indépendante du composé considéré, pourvu qu'on s'en réfère à une substance organique prise à l'état gazeux et dans les conditions de référence — c'est-à-dire, notamment, $P^\circ = P = 1 \text{ atm}$.

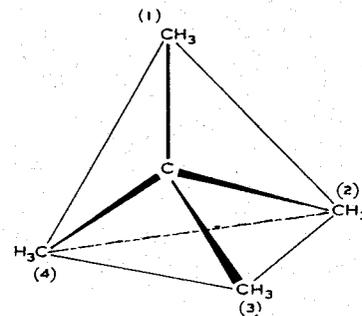
En conséquence, l'enthalpie libre de formation d'un composé organique donné à l'état gazeux peut être déterminée avec une bonne approximation en prenant pour valeur celle de la somme des contributions apportées par chacun des groupes qui le constituent.

En fait, on introduit également certains termes correctifs pour atteindre une valeur plus précise. Au total, la valeur, exprimée en kcal/mole, de ΔG° est donnée par la formule suivante, valable pour une température T et un composé supposé à l'état de référence sous forme de gaz :

$$(1, \text{II}) \quad \Delta G^\circ = \Sigma \Delta G^\circ \text{ des groupes} + \text{termes correctifs éventuels} \\ + RT \cdot 10^{-3} \ln \sigma.$$

Les termes correctifs ont été introduits pour tenir compte notamment de la nature, du nombre et de la position des ramifications, aussi bien que de la présence de cycles — qu'il s'agisse de cycles saturés ou non — au sein de la molécule. On trouvera les termes en question reportés, en fonction des différents cas qui peuvent se présenter, dans les tables (11-16, II). $RT \cdot 10^{-3} \ln \sigma$ est un terme permettant de tenir compte de la symétrie tridimensionnelle de la molécule. σ est le facteur de symétrie de la molécule; il est égal au nombre de configurations identiques que peut prendre la molécule dans l'espace par simple rotation autour de son axe de symétrie.

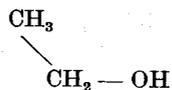
A titre d'exemple, on notera que $\sigma = 2$ pour le butadiène $-\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2-$ et que pour le benzène, comme pour le tétraméthylméthane $-\text{C}(\text{CH}_3)_4-$, $\sigma = 12$. Ce dernier composé possède la forme d'un tétraèdre régulier.



Prenons comme axe de symétrie la droite qui relie l'atome de carbone (1) à l'atome de carbone central; il existe au total quatre axes

de ce type, qui permettent de retrouver chacun trois fois la molécule inchangée après une rotation de 120° . Il en résulte bien que $\sigma = 4 \cdot 3 = 12$.

En ce qui concerne les composés n'ayant pas d'axe de symétrie, tel :



σ est naturellement égal à 1.

Van KREVELEN et CHERMIN ont posé, pour le ΔG° de chaque groupe figurant dans (1, II) :

$$(2, \text{II}) \quad \Delta G^\circ = A + \frac{B T}{100},$$

où A et B sont à peu près des constantes pour un certain domaine de la température T exprimée en $^\circ\text{K}$.

Comparons (2, II) à la relation ci-dessous :

$$(3, \text{II}) \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ,$$

La signification de B et A devient plus précise : A équivaut à une enthalpie de formation et $-B/100$ à une entropie de formation. Il convient toutefois de noter que A et $-B/100$ ne donnent, dans la plupart des cas, qu'une très grossière approximation de la valeur exacte de ΔH° et ΔS° ; en effet, l'expression de ΔG° en fonction de la température est assimilée à une relation linéaire pour un intervalle de température relativement important.

On trouvera dans les tables (1-16 II) les valeurs de B et A déterminées par Van KREVELEN et CHERMIN, ainsi que par CHERMIN seul [11], à partir de nombreuses données numériques émanant de diverses sources.

On peut déterminer, grâce à ces valeurs, l'enthalpie libre de formation de nombreux composés organiques, à T et P constants, jusqu'à $1\,500\,^\circ\text{K}$. Cette formation est considérée à partir des éléments entrant en jeu dans la formule du composé : le carbone est pris sous forme de graphite ; H_2 , Cl_2 , O_2 , etc., sont pris à l'état gazeux.

L'erreur introduite par cette méthode de calcul est généralement inférieure à $\pm 0,6$ kcal/mole. Elle s'applique particulièrement bien au cas des hydrocarbures ; ainsi, pour $T = 600\,^\circ\text{K}$ et $P = 1$ atm, obtient-on : 52,2 kcal/mole au lieu de 52,01 pour le méthyl-3-hexane, 69,17 kcal/mole

au lieu de 68,67 pour le styrène, 34,33 kcal/mole au lieu de 34,83 pour le *trans*-butène-2, 17,3 kcal/mole au lieu de 16,6 pour l'acétone. On observe toutefois des divergences notablement plus élevées ; ainsi, à $T = 298\,^\circ\text{K}$ et $P = 1$ atm, obtient-on : 17,62 kcal/mole au lieu de 15,35 pour le tétrachlorure de carbone, 16,67 kcal/mole au lieu de 25,16 pour le chlorure de méthylène. Dans d'autres conditions de température, l'erreur relative aux composés précédents est, par contre, moins importante.

Comme la méthode de contribution des groupes donnerait lieu à une erreur trop notable pour le premier terme de chaque série organique, tels C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , etc., les valeurs de A et B qui leur correspondent ont été indiquées directement dans les tables qui suivent.

CHERMIN [11bis] donne la valeur d'autres données qui permettent d'aboutir à la détermination relativement précise des ΔG° de formation et des autres fonctions thermodynamiques, au moins pour certaines séries de composés organiques.

TABLE (1, II)

Valeur de la contribution des groupes saturés pour la détermination des ΔG° , d'après CHERMIN [11]. Ces contributions sont représentées selon la formule générale

$$A + \frac{BT}{100} \text{ et exprimées en kcal/mole.}$$

Groupe ou composé	de 300 à 600 $^\circ\text{K}$		de 600 à 1 500 $^\circ\text{K}$	
	A	B	A	B
CH_4	- 18,719	2,180	- 21,161	2,587
$-\text{CH}_3$	- 10,833	2,176	- 12,393	2,436
$-\text{CH}_2-$	- 5,283	2,443	- 5,913	2,548
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	- 0,756	2,942	- 0,756	2,942
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	+ 3,060	3,636	+ 3,840	3,506

Le calcul relatif aux ΔG° de formation des paraffines et oléfines cycliques s'effectue à partir des termes correspondant à $-\text{CH}_2-$ ou à $-\text{CH}=\text{CH}-$, tout comme pour les carbures non cycliques. Il convient d'y adjoindre un terme correctif pour tenir compte de l'influence du ou des cycles.

TABLE (2, II)

Contribution des différents groupes pour la détermination des ΔG° .
Cas des radicaux mettant en jeu des doubles liaisons de type oléfinique ou allénique,
d'après CHERMIN [11]. Cette contribution correspond à la formule : $A + \frac{BT}{100}$,
lorsque ΔG° est exprimée en kcal/mole.

Groupe ou composé	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
$H_2C=CH_2$	+ 11,653	1,552	9,451	1,889
$H_2C=C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown \end{array}$	14,281	1,642	13,513	1,770
$H_2C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	16,823	1,864	15,785	2,037
$\begin{array}{l} H \\ \diagdown \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown \end{array}$	18,407	1,834	16,781	2,114
$\begin{array}{l} H \\ \diagdown \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown H \end{array}$	17,019	2,007	16,755	2,051
$\begin{array}{l} H \\ \diagdown \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20,273	2,306	19,913	2,366
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	23,955	2,839	25,731	2,543
$H_2C=C=CH_2$	45,293	1,010	43,439	1,319
$H_2C=C=C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown \end{array}$	48,871	1,063	48,133	1,186
$H_2C=C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	51,159	1,481	51,159	1,481
$\begin{array}{l} H \\ \diagdown \end{array} C=C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	53,156	1,528	52,690	1,609

Les ΔG° de formation des composés aromatiques et des dioléfines conjuguées s'obtiennent à partir de valeurs de contributions autres que celles relatives aux groupes $—CH=CH—$, $—CH=C<$, etc., envisagés dans le cas des oléfines. Les phénomènes de conjugaison modifient, en effet, la configuration électronique et les dimensions géométriques des groupes non saturés des diènes conjugués et des composés aromatiques,

TABLE (3, II)

Contribution des groupes mettant en jeu des doubles liaisons conjuguées, pour la détermination des ΔG° d'après CHERMIN [11]. Cette contribution correspond à la formule : $A + \frac{BT}{100}$, lorsque ΔG° est exprimée en kcal/mole.

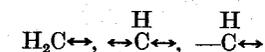
Groupe	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
$H_2C \leftrightarrow$	9,634	1,088	8,980	1,197
$\begin{array}{c} H \\ \leftrightarrow C \leftrightarrow \end{array}$	3,100	0,610	2,536	0,704
$\begin{array}{c} H \\ - C \leftrightarrow \end{array}$	12,302	1,438	12,408	1,420
$\begin{array}{c} \\ \leftrightarrow C \leftrightarrow \end{array}$	5,280	0,994	5,634	0,935

TABLE (4, II)

Contribution des groupes mettant en jeu des triples liaisons, pour la détermination des ΔG° d'après CHERMIN [11]. Cette contribution correspond à la formule : $A + \frac{BT}{100}$, lorsque ΔG° est exprimée en kcal/mole.

Groupe	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
$HC \equiv$	27,104	— 0,775	26,678	— 0,704
$—C \equiv$	27,478	— 0,617	27,346	— 0,595

de manière telle que les données se rapportant aux liaisons non conjuguées cessent d'être valables. Les groupes conjugués ont été indiqués dans les tables de la manière suivante :



etc.

Les valeurs, qui figurent à la table (5, II), consacrée aux composés aromatiques, ont été établies en tenant compte de l'influence du cycle benzénique ; aussi, les termes correctifs appliqués à ce type de composés

doivent-ils uniquement tenir compte de la présence éventuelle de ramifications et de la symétrie.

TABLE (5, II)

Contribution des groupes mettant en jeu des liaisons aromatiques, pour la détermination des ΔG° d'après CHERMIN [11]. Cette contribution correspond à la formule :

$$A + \frac{BT}{100}, \text{ lorsque } \Delta G^\circ \text{ est exprimée en kcal/mole.}$$

Groupe	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
	3,100	0,610	2,536	0,704
	5,280	0,994	5,634	0,935
	2,260	0,553	2,566	0,502

On notera la faible valeur des termes correctifs, indiqués aux tables (14 et 15, II) ; ces termes sont relatifs aux ramifications. Ainsi, aucune correction n'est-elle envisagée dans le cas de deux ramifications, du type $-\text{CH}_3$ et non adjacentes qui se rapportent à un hydrocarbure non cyclique. On observera également qu'en ce qui concerne la formation de deux isomères, ce sont éventuellement des groupes différents qui interviennent ; aussi, l'enthalpie libre de formation se différencie-t-elle, en général, d'un isomère à l'autre.

Dans le cas de l'alcool *n*-butylique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ et de l'alcool isobutylique $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, on considère respectivement :

$$(4, \text{ II}) \quad \Delta G_{n-\text{C}_4}^\circ = \Delta G_{-\text{CH}_3}^\circ + 3 \Delta G_{-\text{CH}_2}^\circ + \Delta G_{-\text{OH}}^\circ,$$

$$(5, \text{ II}) \quad \Delta G_{i-\text{C}_4}^\circ = 2 \Delta G_{-\text{CH}_3}^\circ + \Delta G_{-\text{CH}}^\circ + \Delta G_{-\text{CH}_2}^\circ + \Delta G_{-\text{OH}}^\circ.$$

En retranchant la seconde expression de la première, on obtient :

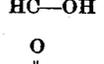
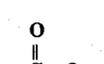
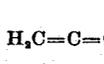
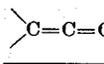
$$(6, \text{ II}) \quad \Delta G_{n-\text{C}_4}^\circ - \Delta G_{i-\text{C}_4}^\circ = -\Delta G_{-\text{CH}_3}^\circ + 2 \Delta G_{-\text{CH}_2}^\circ - \Delta G_{-\text{CH}}^\circ.$$

L'exemple précédent permet également d'illustrer le fait que la méthode de contributions ne saurait s'appliquer à l'étude d'équilibres mettant en jeu des variations très faibles d'enthalpie libre.

TABLE (6, II)

Contribution des groupes possédant un ou plusieurs atomes d'oxygène, pour la détermination des ΔG° , d'après VAN KREVELEN et CHERMIN [101]. Cette contribution

correspond à la formule : $A + \frac{BT}{100}$, lorsque ΔG° est exprimée en kcal/mole.

Groupe ou composé	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K		$T_{\text{max}} \text{ °K} (*)$
	A	B	A	B	
H_2O	- 58,076	1,154	- 59,138	1,316	1500
$-\text{OH}$	- 41,56	1,28	- 41,56	1,28	1500
$-\text{O}-$	- 15,79	- 0,85			
	- 18,37	0,80	- 16,07	0,40	600
H_2CO	- 29,118	0,653	- 30,327	0,854	1500
	- 29,28	0,77	- 30,15	0,83	1000
	- 28,08	0,91	- 28,08	0,91	1500
	- 87,660	2,473	- 90,569	2,958	1500
	- 98,39	2,86	- 98,83	2,93	1500
	- 92,62	2,61	- 92,62	2,61	800
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	- 14,515	0,295	- 14,515	0,295	900
$\text{HC}=\text{C}=\text{O}$	- 12,86	0,46	- 12,86	0,46	900
	- 9,62	0,72	- 9,38	0,73	900

(*) Température maximum à laquelle les valeurs obtenues par la formule $A + BT/100$ ont pu être comparées aux données rapportées dans divers ouvrages.

TABLE (7, II)

Contribution des groupes contenant de l'azote, pour la détermination des ΔG° d'après VAN KREVELEN et CHERMIN [101]. Cette contribution est exprimée en kcal/mole, selon la formule $A + \frac{BT}{100}$.

Groupe ou composé	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K		T_{\max} °K(*)
	A	B	A	B	
HCN	31,179	- 0,826	30,874	- 0,775	1500
-C≡N	30,75	- 0,72	30,75	- 0,72	1200
-N≡C	46,32	- 0,89	46,32	- 0,89	700
NH ₃	- 11,606	2,556	- 12,972	2,784	1500
-NH ₂	2,82	2,71	- 6,78	3,98	
	12,93	3,16	12,93	3,16	
	19,46	3,82	19,46	3,82	
	11,32	1,11	12,26	0,96	1000
-NO ₂	- 9,0	3,70	- 14,19	4,38	

TABLE (8, II)

Contribution des groupes contenant du soufre (**), pour la détermination des ΔG° d'après VAN KREVELEN et CHERMIN [101, 102]. Cette contribution est exprimée en kcal/mole, selon la formule $A + \frac{BT}{100}$.

Groupe ou composé	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K		T_{\max} °K (*)
	A	B	A	B	
H ₂ S	- 20,552	1,026	- 21,366	1,167	1500
-SH	- 10,68	1,07	- 10,68	1,07	1500
-S-	- 3,32	1,42	- 3,32	1,44	1500
	- 0,97	0,51	- 0,65	0,44	1500
	- 30,19	3,39	- 30,19	3,39	1200
	- 82,58	5,58	- 80,69	5,26	1200

(*) Température maximum à laquelle les valeurs obtenues par la formule $A + BT/100$ ont pu être comparées aux données figurant dans divers ouvrages.

(**) Les valeurs présentées correspondent au soufre à l'état de gaz.

TABLE (9, II)

Contribution des groupes constitués à partir d'halogènes (**), pour la détermination des ΔG° d'après VAN KREVELEN et CHERMIN [101, 102]. Cette contribution est exprimée en kcal/mole, selon la formule $A + \frac{BT}{100}$.

Groupe ou composé	de 300 à 600 °K		de 600 à T_{\max}		T_{\max} °K (*)
	A	B	A	B	
HF	- 64,476	- 0,145	- 64,884	- 0,081	1500
-F	- 45,10	- 0,20			600
HCl	- 22,100	- 0,215	- 22,460	- 0,156	1500
-Cl	- 8,25	0	- 8,25	0	1500
HBr	- 12,553	- 0,234	- 13,010	- 0,158	1500
-Br	- 1,62	- 0,26	- 1,62	- 0,26	1200
HI	- 1,330	- 0,225	- 1,718	- 0,176	1500
-I	+ 7,80	0	+ 7,80	0	1500

TABLE (10, II)

Enthalpie libre de formation pour quelques composés simples, d'après VAN KREVELEN et CHERMIN [101, 102].

$$\Delta G^\circ = A + \frac{BT}{100} \text{ (en kcal/mole)}$$

Composé	de 300 à 600 °K		de 600 à T_{\max}		T_{\max} °K (*)
	A	B	A	B	
C ₂ H ₆	- 21,539	4,583	- 24,588	5,093	1500
CO	- 26,582	- 2,122	- 26,582	- 2,122	1500
CO ₂	- 94,076	- 0,061	- 94,234	- 0,035	1500
CH ₃ OH	- 49,440	3,480	- 51,330	3,795	1500
COCl ₂	- 52,01	0,94	- 52,01	0,94	1000
CNCl	34,151	- 0,430	34,151	- 0,430	1000
(CN) ₂	71,889	- 1,059	71,889	- 1,059	1000
SO ₂ (***)	- 86,657	1,735	- 86,657	1,735	1500
SO ₃ (***)	- 109,813	3,943	- 109,813	3,943	1200
NO	21,543	- 0,301	21,543	- 0,301	1500
NO ₂	7,933	1,486	7,933	1,486	1000
N ₂ O ₄	7,112	5,460			
COS (***)	- 49,414	- 0,245	- 49,269	- 0,265	1500
CS ₂ (***)	- 3,310	- 0,150	- 3,104	- 0,177	1500

(*) Température maximum à laquelle les valeurs obtenues par la formule $A + BT/100$ ont pu être comparées aux données figurant dans divers ouvrages.

(**) Les données correspondant à cette table concernent les halogènes et les composés à l'état gazeux.

(***) Valeurs rapportées au soufre à l'état gazeux.

TABLE (11, II)

Valeur des termes correctifs à introduire pour le calcul des ΔG° de formation des carbures cycliques saturés. Ces termes sont établis selon la formule $A + \frac{BT}{100}$, (d'après CHERMIN [11]).

	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
cycle à 3 atomes de carbone	27,215	— 3,147	26,495	— 3,027
cycle à 4 atomes de carbone	25,689	— 2,910	24,459	— 2,696
cycle à 5 atomes de carbone	5,511	— 2,583	3,417	— 2,234
cycle à 6 atomes de carbone	— 0,707	— 1,623	— 1,145	— 1,550

TABLE (12, II)

Valeur des termes correctifs à introduire pour le calcul des ΔG° de formation des carbures cycliques non saturés, d'après CHERMIN [11]. Ces termes sont établis selon la formule $A + \frac{BT}{100}$, en kcal/mole.

	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
cycle penténique	— 3,455	— 2,448	— 2,189	— 2,237
cycle hexénique	— 1,043	— 2,070	— 0,737	— 2,121

TABLE (13, II)

Valeur des termes correctifs à introduire pour le calcul des ΔG° de formation des composés possédant un ou plusieurs hétérocycles, d'après VAN KREVELEN et CHERMIN [101]. Ces termes sont établis selon la formule $A + \frac{BT}{100}$, en kcal/mole.

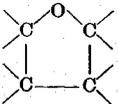
	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
	12,86	— 0,63	12,86	— 0,63
	— 5,82	0,25	— 3,53	— 0,16

TABLE (14, II)

Valeur des termes correctifs à introduire pour le calcul des ΔG° de formation des hydrocarbures ramifiés non cycliques, d'après CHERMIN [11]. Ces termes sont établis selon la formule $A + \frac{BT}{100}$, en kcal/mole.

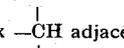
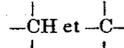
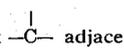
	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
3 radicaux 	2,312	0	2,312	0
radicaux 				
adjacents	1,625	0	1,625	0
3 radicaux 	2,543	0	2,543	0

TABLE (15, II)

Valeur des termes correctifs à introduire pour le calcul des ΔG° de formation des carbures cycliques saturés et ramifiés, d'après CHERMIN [11]. Ces termes sont établis selon la formule $A + \frac{BT}{100}$, en kcal/mole.

Type de ramification	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
Ramifications selon des cycles à 5 atomes				
ramification simple	— 0,665	— 0,065	— 0,443	— 0,102
ramification double, en positions :				
1,1	— 1,880	— 0,138	— 1,112	— 0,266
1,2 <i>cis</i>	— 1,485	+ 0,245	+ 0,939	— 0,159
1,2 <i>trans</i>	— 2,163	— 0,138	— 1,377	— 0,269
1,3 <i>cis</i>	— 1,423	0	— 0,637	— 0,131
1,3 <i>trans</i>	— 1,888	— 0,138	— 1,048	— 0,278
Ramifications selon des cycles à 6 atomes				
ramification simple	— 0,370	— 0,106	0,452	— 0,243
ramification double, en positions :				
1,1	— 1,722	0	0,432	— 0,215
1,2 <i>cis</i>	— 0,500	0	1,423	— 0,322
1,2 <i>trans</i>	— 2,003	— 0,138	— 0,173	— 0,443
1,3 <i>cis</i>	— 3,055	0	— 1,687	— 0,228
1,3 <i>trans</i>	— 1,718	0	0,262	— 0,330
1,4 <i>cis</i>	— 1,152	0	0	— 0,192
1,4 <i>trans</i>	— 3,125	+ 0,034	— 1,205	— 0,286

TABLE (16, II)

Valeur des termes correctifs à introduire pour le calcul des ΔG° de formation des hydrocarbures aromatiques substitués, d'après CHERMIN [11]. Ces termes sont établis selon la formule $A + \frac{BT}{100}$, en kcal/mole.

Emplacement et nombre des substitutions	de 300 à 600 °K		de 600 à 1 500 °K	
	A	B	A	B
2 substitutions en positions :				
1,2	0,955	+ 0,055	1,687	- 0,067
1,3	0,352	- 0,057	0,574	- 0,094
1,4	- 0,183	+ 0,105	0,615	- 0,028
3 substitutions en positions :				
1,2,3	1,453	- 0,112	1,039	- 0,043
1,2,4	0,297	- 0,070	0,243	- 0,061
1,3,5	- 0,320	- 0,137	- 0,436	- 0,116
4 substitutions en positions :				
1,2,3,4	3,664	- 0,007	4,456	- 0,139
1,2,3,5	2,861	+ 0,025	3,359	- 0,058
1,2,4,5	2,736	- 0,150	3,072	- 0,206
5 substitutions	4,400	+ 0,091	5,468	- 0,087
6 substitutions	8,254	+ 0,260	10,006	- 0,032

Généralisons l'exemple précédent et considérons les deux isomères suivants :



où :

X = un radical tel que $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{Cl}$, etc.,

$$\alpha = \beta + \gamma + 2.$$

La différence d'enthalpie libre entre les deux isomères s'obtient à partir de la méthode de contribution des groupes :

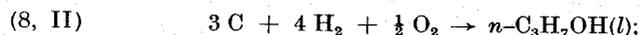
$$(7, II) \quad \Delta G_I^\circ - \Delta G_{II}^\circ = -\Delta G_{-\text{CH}_3}^\circ + 2\Delta G_{-\text{CH}_2}^\circ - \Delta G_{-\text{CH}}^\circ.$$

La valeur ci-dessus est théoriquement indépendante de X et de la valeur prise pour α , β et γ . En fait, on ne vérifie cette relation que de manière approximative.

3. Calcul des enthalpies de formation (ΔG°) pour les composés organiques à l'état condensé.

Lorsque la tension de vapeur d'un composé à l'état liquide ou solide est connue, il devient possible de déterminer, à l'aide de la méthode de contribution des groupes, l'enthalpie libre de formation de ce corps à l'état condensé et dans les conditions de température correspondantes.

Considérons, par exemple, la réaction de formation de l'alcool *n*-propylique à partir de ses éléments :



où :

$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}(l)$ = l'alcool *n*-propylique à l'état liquide.

Il y correspond une enthalpie libre ΔG° , telle que :

$$(9, II) \quad \Delta G_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol} = \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol} - 3\mu_{\text{C}}^{oc} - 4\mu_{\text{H}_2}^{og} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{og};$$

où les indices *l*, *c* et *g* représentent respectivement les états liquides, solides (cristallins) et gazeux. En additionnant et soustrayant la même quantité $\mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og}$ de la relation (9, II), il vient :

$$(10, II) \quad \Delta G_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol} = \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol} - \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og} + \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og} - 3\mu_{\text{C}}^{oc} - 4\mu_{\text{H}_2}^{og} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{og}.$$

Examinons l'expression suivante :

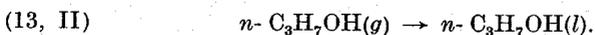
$$(11, II) \quad \Delta G_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og} = \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og} - 3\mu_{\text{C}}^{oc} - 4\mu_{\text{H}_2}^{og} - \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}^{og}.$$

Elle représente l'enthalpie libre de formation de l'alcool *n*-propylique, telle qu'on la détermine par la méthode de contribution des groupes à l'état gazeux et dans les conditions de référence.

Il en résulte :

$$(12, II) \quad \Delta G_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og} = \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol} - \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og} + \Delta G_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol}.$$

La différence $\mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{ol} - \mu_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}}^{og}$ représente l'enthalpie libre de condensation de l'alcool :



La relation suivante s'applique à cette condensation :

$$(14, \text{II}) \quad \Delta G = \mu'_{n-C_3H_7OH} - \mu''_{n-C_3H_7OH} - RT \ln P_{s,n-C_3H_7OH}^*$$

Comme $\Delta G = 0$ à l'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide, il en résulte que $P_{s,n-C_3H_7OH}^* = P_{n-C_3H_7OH}^*$ = la tension de vapeur de l'alcool à la température considérée. D'où la relation :

$$(15, \text{II}) \quad \mu'_{n-C_3H_7OH} - \mu''_{n-C_3H_7OH} = RT \ln P_{s,n-C_3H_7OH}^*$$

En appliquant ceci à la relation (12, II) et supposant que $\mu'_{n-C_3H_7OH} = \mu''_{n-C_3H_7OH}$, on obtient — sans tenir compte de la variation du potentiel chimique du liquide en fonction de la pression :

$$(16, \text{II}) \quad \Delta G_{n-C_3H_7OH}^{ol} = \Delta G_{n-C_3H_7OH}^{og} + RT \ln P_{s,n-C_3H_7OH}^*$$

Dans le cas où les vapeurs se comportent comme des gaz parfaits, $P_s^* \cong P_s$. D'où :

$$(17, \text{II}) \quad \Delta G_{n-C_3H_7OH}^{ol} = \Delta G_{n-C_3H_7OH}^{og} + RT \ln P_{s,n-C_3H_7OH}$$

L'enthalpie libre de formation d'un composé à l'état condensé — qu'il s'agisse de l'état liquide ou solide — est égale à l'enthalpie libre de formation de ce même composé, considéré à l'état gazeux, à un terme $RT \ln P_s^*$ près — P_s désignant la tension de vapeur du composé, à la température considérée.

Les données relatives aux tensions de vapeur des composés organiques se trouvent notamment dans les ouvrages de ROSSINI [81], MAXWELL [60], TIMMERMANN [60], JORDAN [43] et PERRY [75].

La relation (16, II) se démontre directement en se basant sur les considérations suivantes. L'enthalpie libre de formation d'un composé à l'état condensé et à la pression $P = 1$ atm est égale à l'enthalpie libre de formation à l'état gazeux, augmentée de la valeur du travail qui correspond au passage de l'état de référence à l'état condensé. Soit un système pris dans les conditions d'équilibre à la température considérée et constitué par le composé à l'état pur, condensé et en présence de sa vapeur. Les potentiels chimiques relatifs à ce composé dans les deux phases sont égaux. Le travail effectué pour passer de l'état gazeux à l'état liquide et de la pression $P^* = 1$ atm à P_s , est bien égal à $RT \ln P_s^*/P^*$, en désignant par P_s la tension de vapeur du composé. Le travail qui correspond au passage du liquide de la pression P_s à la pression unitaire peut être, en général négligé.

4. Calcul des enthalpies libres de formation (ΔG°) pour les composés organiques en solution.

Connaissant la tension de vapeur d'un composé et sa solubilité dans un solvant donné, il est alors possible de déterminer, par la méthode de contribution des groupes, l'enthalpie libre de formation ΔG° de ce composé à partir de ses éléments et en solution dans le solvant considéré.

Calculons, par exemple, l'enthalpie libre de formation ΔG° de l'acide succinique en solution dans l'acétone.

La méthode de contribution des groupes permet d'obtenir ΔG° pour la formation de l'acide succinique à l'état gazeux — et hypothétique — qui correspond à la pression $P^{*o} = P = 1$ atm et à la température considérée.

La valeur de la tension de vapeur de l'acide succinique permet d'établir ΔG° pour la formation de ce composé à l'état solide. Le calcul du travail relatif au passage de l'état solide à l'état dissous dans l'acétone — pour une certaine concentration choisie comme référence — implique la connaissance des données mises en jeu par le phénomène de solubilité.

Soit un système constitué par une solution saturée d'acide succinique dans l'acétone ; on peut écrire, dans les conditions d'équilibre :

$$(18, \text{II}) \quad \mu_{\text{acide succinique}}^c = \mu_{\text{acide succinique}}^{\text{solution}}$$

$$(19, \text{II}) \quad \mu_{\text{acide succinique}}^c = \mu_{\text{acide succinique}}^{o, \text{solution}} + RT \ln a_{\text{acide succinique}}^{\text{solution}}$$

où :

$$a = \text{l'activité de l'acide en solution.}$$

Les valeurs numériques de μ^o et de a dépendent de l'état de référence choisi.

Puisqu'on est en présence du corps non dissous, l'activité s'obtient facilement à partir des valeurs connues, relatives à la solubilité. Ainsi, admettant que la solution est idéale et qu'elle est à la concentration unitaire — qui correspond à un état hypothétique —, on a :

$$(20, \text{II}) \quad a = m ;$$

où :

m = la solubilité de l'acide succinique, exprimée en termes de molalité et relative à la température considérée.

On trouvera les données se rapportant à la solubilité des composés organiques dans divers solvants, en consultant notamment les ouvrages de STEPHEN et STEPHEN [92] et de SEIDEL [84, 85] ; SEIDEL [86] présente également les valeurs relatives aux composés minéraux et organométalliques.

Il convient de noter que ce mode de détermination n'est, en ce qui concerne les substances à l'état condensé ou en solution, qu'approché ; on aboutit parfois à des valeurs notablement éloignées de la réalité.

5. Détermination des ΔH° de formation des composés organiques.

Diverses méthodes plus ou moins rigoureuses de détermination des ΔH° de formation des composés organiques — pris à l'état gazeux et dans les conditions hypothétiques de référence qui correspondraient à $P^{\circ} = P^* = 1$ atm — ont été proposées, notamment par REID et SHERWOOD [77].

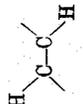
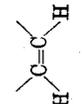
Nous décrivons ici la méthode de FRANKLIN [24], qui donne la valeur des ΔH° de formation de nombreux composés organiques non halogénés jusqu'à la température de 1 500 °K. En ce qui concerne les composés halogénés, il existe également certaines méthodes de détermination des ΔH° de formation à partir des éléments constitutifs [77] ; cependant, l'erreur à laquelle on aboutit est parfois si notable qu'il est préférable de s'en rapporter aux données propres à chaque composé et que l'on trouvera notamment dans [81], [5] et [11].

La méthode de FRANKLIN prend, elle aussi, en considération la contribution des groupes — tout comme la méthode de VAN KREVELEN et CHERMIN, vue précédemment à l'occasion de l'étude de la détermination des ΔG° de formation. Il convient, également dans ce cas, de tenir compte de termes correctifs lorsque des cycles ou des ramifications font partie de la structure de la molécule.

Les données numériques mises en jeu par ce mode de calcul sont indiquées à la table (17, II) pour quelques valeurs de la température. Les radicaux se rapportant à des composés aromatiques ou à des doubles liaisons conjuguées ont été symbolisés d'une manière analogue à celle employée dans le paragraphe précédent, relatif au calcul des ΔG° .

La valeur de l'erreur commise en appliquant la méthode de FRANKLIN est généralement inférieure à $\pm 0,5$ kcal/mole.

TABLE (17, II)
Valeur de la contribution des groupes pour la détermination des ΔC° de formation des composés organiques à l'état de gaz parfait sous la pression $P^* = P = 1$ atm, d'après FRANKLIN [24].

Groupe	kcal/mole																	
	0 °K	298 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1500 °K									
-CH ₃	--	8,26	--	10,12	--	10,71	--	11,22	--	11,64	--	12,27	--	12,64	--	12,82	--	12,87
-CH ₂ -	--	3,673	--	4,926	--	5,223	--	5,465	--	5,648	--	5,871	--	5,941	--	5,886	--	5,692
-CH-	0,18	--	1,09	--	1,17	--	1,12	--	1,05	--	0,80	--	0,50	--	0,12	--	0,33	
-C-	1,74	0,80	1,07	1,45	1,89	2,77	3,60	4,38	5,34									
H ₂ C=	7,26	6,25	5,88	5,57	5,30	4,88	4,60	4,44	4,31									
C=CH ₂	16,73	15,00	14,47	14,01	13,62	13,03	12,67	12,50	12,39									
	19,03	17,83	17,57	17,37	17,17	16,92	16,82	16,83	16,92									
	20,31	18,88	18,42	18,07	17,77	17,37	17,14	17,09	17,12									

(voir suite)

TABLE (17, II) (suite)

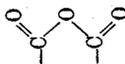
Groupe	kcal/mole									
	0 °K	298 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1500 °K	
$\text{C}=\text{CH}_2$	18,20	16,89	16,68	16,53	16,40	16,23	16,16	16,24	16,39	
$\text{C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}$	21,10	20,19	20,10	20,08	20,07	20,13	20,24	20,24	20,75	
$\text{C}=\overset{\diagup}{\text{C}}\diagdown$	25,08	24,57	24,74	24,88	25,06	25,38	25,76	(26,2)	(26,9)	
=C=	33,0	33,42	33,59	33,71	33,82	33,95	34,03	34,06	34,06	
HC≡	27,16	27,10	27,07	27,02	26,97	26,81	26,65	26,50	26,27	
-C≡	27,12	27,34	27,42	27,48	27,50	27,53	27,49	27,51	27,46	
$\swarrow \text{CH} \searrow$	4,00	3,30	3,09	2,92	2,79	2,59	2,47	2,42	2,40	
$\swarrow \text{C} \searrow$	5,76	5,57	5,59	5,63	5,62	5,72	5,85	5,99	6,14	
$\swarrow \text{C} \leftrightarrow \searrow$	5,29	4,28	4,33	4,28	4,27	4,56	4,16	3,51	(voir suite)	

TABLE (17, II) (suite)

Groupe	kcal/mole									
	0 °K	298 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1500 °K	
$\leftrightarrow \text{CH}_3$	11,3	10,08	9,81	9,64	9,48	9,25	9,12	9,06	9,05	
$\overset{\text{H}}{\leftrightarrow} \text{C} -$	12,65	12,04	12,11	12,16	12,17	12,27	12,43	12,59	12,66	
-OH (fonction primaire)	-40,1	-41,9			-42,2		-40,6			
-OH (fonction secondaire)	-43,1	-44,9			-44,6		-41,4			
-OH (fonction tertiaire)	-46,9	-49,2			-48,9		-44,4			
-OH (fonction phénol)	-44,0	-46,9			-45,6		-39,9			
$\text{H} \text{C}=\text{O}$	-32,7	-33,9			-34,0		-33,9			
$\text{C}=\text{O}$	-30,6	-31,6			-31,2		-30,5			
$\text{O} \text{C}=\text{OH}$	-93,1	-94,6			-93,0		-90,4			

(voir suite)

TABLE (17, II) (suite)

Groupe	kcal/mole								
	0 °K	298 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1500 °K
 (fonction ester)		- 79,8							
-O- (fonction éther)		- 27,2							
		-102,6							
-NH ₂ (fonction alkylamine)		2,8							
		12,0							
		- 19,2							
-NH ₂ (aniline)		- 0,8							
-NO ₂		- 8,5							
-ONO		- 10,9							

(voir suite)

TABLE (17, II) (suite)

Groupe	kcal/mole								
	0 °K	298 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1500 °K
-ONO ₂		- 18,4							
-C≡N		29,5							
-N=C		44,4							
-SH		5,7							
-S-		11,6							
↔ S ↔		11,3							

Termes correctifs, relatifs aux carbures cycliques saturés										
Cycle à 6 atomes de C	1,10	- 0,45	- 1,13	- 1,67	- 1,96	- 2,12	- 1,86	- 1,41	- 0,52	
Cycle à 5 atomes de C	6,72	5,68	4,94	4,28	3,74	3,00	2,57	2,22	1,96	
Cycle à 4 atomes de C	18,8	18,4	18,0	17,6	17,0	16,4	15,6	15,2	14,4	
Cycle à 3 atomes de C	24,4	24,22	23,87	23,58	23,38	22,89	22,50	22,15	21,60	

(voir suite)

TABLE (17, II) (suite)

Groupe	kcal/mole								
	0 °K	298 °K	400 °K	500 °K	600 °K	800 °K	1000 °K	1200 °K	1500 °K
Termes correctifs relatifs aux carbures saturés et ramifiés									
Chaîne latérale C ₂ H ₅	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
3 —CH adjacents	1,6	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
un radical —C— et un radical —CH adjacents	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
deux radicaux —C— adjacents	5,0	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
radicaux —C— non adjacents aux groupes méthyles terminaux	2,1	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Termes correctifs relatifs aux substitutions sur des noyaux aromatiques									
diméthyl-1,2 ou méthyléthyl-1,3	0,1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
méthyléthyl-1,3 ou triméthyl-1,2,3	0,9	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

On obtient, par exemple, à $T = 298 \text{ °K}$ [77] :

<i>n</i> -heptane :	— 44,87 kcal/mole au lieu de — 44,89 kcal/mole
2-2-3-triméthylbutane :	— 48,39 kcal/mole au lieu de — 48,96 kcal/mole
<i>cis</i> -butène-2 :	— 1,36 kcal/mole au lieu de — 1,67 kcal/mole
éthylbenzène :	+ 7,02 kcal/mole au lieu de + 7,12 kcal/mole

L'erreur relative aux composés autres que les hydrocarbures est, d'une manière générale, plus élevée ; on obtient ainsi, pour les composés qui suivent, à $T = 298 \text{ °K}$:

acétaldéhyde :	— 44,0 kcal/mole au lieu de — 39,76 kcal/mole
acétone :	— 51,8 kcal/mole au lieu de — 51,79 kcal/mole
acide acétique :	— 104,7 kcal/mole au lieu de — 104,72 kcal/mole
méthanol :	— 52,0 kcal/mole au lieu de — 48,1 kcal/mole
alcool <i>n</i> -propylique :	— 61,87 kcal/mole au lieu de — 61,17 kcal/mole
alcool isopropylique :	— 67,2 kcal/mole au lieu de — 62,41 kcal/mole

Dans le cas de certains composés, la méthode de FRANKLIN fournit des valeurs trop approximatives pour qu'elles puissent être utilisables. Ainsi, l'hydrazine : $\Delta H_{298 \text{ °K}}^{\circ}$ calculée = 5,6 kcal/mole, $\Delta H_{298 \text{ °K}}^{\circ}$ expérimentale = 22,5 kcal/mole ; le gaz cyanogène : $\Delta H_{298 \text{ °K}}^{\circ}$ calculée = 59,0 kcal/mole, $\Delta H_{298 \text{ °K}}^{\circ}$ expérimentale = 73,84 kcal/mole ; l'anhydride acétique : $\Delta H_{298 \text{ °K}}^{\circ}$ calculée = — 122,8 kcal/mole, $\Delta H_{298 \text{ °K}}^{\circ}$ expérimentale = — 148,82 kcal/mole.

La méthode de FRANKLIN permet la détermination des ΔH° de formation des composés placés dans les conditions hypothétiques de référence se rapportant à l'état gazeux. Pour obtenir les ΔH° de ces mêmes composés à l'état condensé, il convient de tenir compte de l'enthalpie de condensation. Les données relatives à l'enthalpie de condensation des composés organiques se trouvent notamment dans les ouvrages de ROSSINI [81], de DREISBACH [20] et de BEILSTEIN [5]. On se reportera, en outre, au paragraphe 10 du présent chapitre.

On calculera, par exemple pour un composé à l'état liquide :

$$(21, II) \quad \Delta H^{ol} = \Delta H^{og} + \Delta H_{\text{cond}}$$

où :

ΔH^{ol} et ΔH^{og} = les enthalpies ΔH° de formation du composé à partir de ses éléments, respectivement à l'état de gaz parfait et à l'état liquide, pour la température considérée et la pression atmosphérique.

6. ΔG° et ΔH° de formation des ions en solution aqueuse et des composés minéraux.

Dans le cas des composés minéraux, il ne semble pas aisé de mettre au point une méthode de calcul des fonctions thermodynamiques qui aurait un caractère général, comparable à celui de la méthode de contribution des groupes indiquée pour les composés organiques.

TABLE (18, II)

Valeur des ΔG° et ΔH° standards de formation des électrolytes et des ions en solution aqueuse, selon l'état hypothétique correspondant à $m = 1$, $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ atm}$. Ces valeurs sont exprimées en kcal/mole ou atome-gramme et ont été établies par ROSSINI [80].

Espèce chimique	ΔG°	ΔH°	Espèce chimique	ΔG°	ΔH°
H ⁺	0	0	Ca ⁺⁺	- 132,18	- 129,77
H ₂ SO ₄ (*)	- 177,34	- 216,90	Ca(OH) ₂	- 207,37	- 239,68
SO ₄ ⁻	(*) - 177,34	- 216,90	CaSO ₄ (*)	- 309,52	- 346,67
HSO ₄ ⁻ (*)	- 179,94	- 211,70	Cu ⁺⁺	+ 15,53	+ 15,39
HCl	- 31,350	- 40,023	CuSO ₄ (*)	- 161,81	- 201,51
Cl ⁻	- 31,350	- 40,023	Na ⁺	- 62,589	- 57,279
H ₂ CO ₃	- 149,00	- 167,0	NaOH	- 100,184	- 112,236
HCO ₃ ⁻	- 140,31	- 165,18	NaCl	- 93,939	- 97,302
CO ₃ ⁻	- 126,22	- 161,63	NaHCO ₃		- 222,5
CO ₂	- 92,31	- 98,69	HNO ₃	- 26,41	- 49,372
H ₂ S (*)	- 6,54	- 9,4	CO $\begin{matrix} \text{ONH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$		- 150,4
HS ⁻ (*)	3,01	- 4,22	(CO $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$)	- 48,72	- 76,30
HCN	26,8	25,2			
CN ⁻	39,6	36,1			
HCOOH	- 85,1	- 98,0			
HCOO ⁻	- 80,0	- 98,0			
OH ⁻	- 37,595	- 54,957			
NH ₄ ⁺	- 19,00	- 31,74			
NH ₄ OH		- 87,64			
NH ₄ Cl		- 71,76			
(NH ₄) ₂ CO ₃	- 164,22	- 225,11			
NH ₄ HCO ₃	- 159,31	- 196,92			
NH ₄ NO ₃		- 81,11			
(NH ₄) ₂ SO ₄ (*)		- 280,38			
NH ₃	- 6,37	- 19,32			

(*) En partant de la variété rhomboédrique de S.

Il convient donc de se reporter, dans chaque cas, aux références bibliographiques [80].

On trouvera reportée dans les tables (18, II), (19, II) et (20, II) la valeur des ΔH° et des ΔG° de formation de quelques ions en solution aqueuse et de quelques composés minéraux à l'état pur ou en solution aqueuse, à $T = 25^\circ\text{C}$. La détermination de ces mêmes fonctions à d'autres températures s'obtient à l'aide des relations (151, I), (152, I) et (153, I) pourvu qu'on dispose de la valeur des chaleurs molaires dans l'intervalle de température considéré et, s'il y a changement d'état, des chaleurs latentes.

TABLE (19, II)

Valeur des ΔG° et ΔH° standards de formation de quelques substances à l'état pur sous une forme liquide ou gazeuse et dans les conditions suivantes de température et de pression : $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$. L'état de référence choisi pour les gaz correspond aux conditions hypothétiques où l'on aurait $P^* = P = 1\text{ atm}$. Ces valeurs sont extraites de l'ouvrage de ROSSINI [80].

Substance à l'état gazeux	ΔG°	ΔH°	Substance à l'état liquide	ΔG°	ΔH°
CO ₂	- 94,260	- 94,052	H ₂ O	- 56,690	- 68,317
CO	- 32,808	- 26,4157	H ₂ O ₂		- 44,84
CS ₂ (*)	15,55	27,55	HNO ₃	- 19,100	- 41,404
H ₂ O	- 54,635	- 57,798	HNO ₃ · H ₂ O	- 78,41	- 112,96
H ₂ O ₂	- 25,24	- 32,52	HNO ₃ · 3 H ₂ O	- 193,70	- 252,20
H ₂ S(*)	- 7,892	- 4,815	HCN	29,0	- 25,2
HCN	28,7	31,2	H ₂ SO ₄		- 193,91
HCl	- 22,769	- 22,063	SO ₃ (*)		- 104,67
S(*)	43,57	53,25			
SO ₂ (*)	- 71,79	- 70,96			
SO ₃ (*)	- 88,52	- 94,45			
NH ₃	- 3,976	- 11,046			
NO	20,72	21,60			
NO ₂	12,39	8,09			
N ₂ O ₄	23,49	2,31			
N ₂ O	24,76	19,49			
N ₂ O ₅		3,6			

(*) En partant du soufre à l'état rhomboédrique.

TABLE (20, II)
 ΔG° et ΔH° standards de formation de divers corps à l'état de cristaux purs, d'après ROSSINI [80].
 Les valeurs sont exprimées en kcal/mole et se rapportent à $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1$ atm.

Substance	ΔG°	ΔH°	Substance	ΔG°	ΔH°
NH_4HCO_3	—	203,7	C (graphite)	0	0
NH_4Cl	— 48,73	— 75,38	Fe_2O_3 (hématite)	— 177,1	— 196,5
NH_4NO_3	—	87,27	Fe_3O_4 (magnétite)	— 242,4	— 267,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	— 215,19	— 281,86	FeS_2 (pyrite)	— 39,84	— 42,52
NH_4HSO_4	—	244,83	$\text{FeS} (\alpha)$	— 23,32	— 22,72
$\text{CO} \begin{array}{l} \text{ONH}_4 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	— 109,47	— 154,21	FeSO_4	0	— 220,5
$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	—	47,12	P (blanc)	— 30,4	0
CaC_2	—	79,634	CuO	— 34,98	— 37,1
CaCO_3 (calcite)	— 16,2	— 15,0	Cu_2O	— 11,7	— 39,84
(aragonite)	— 269,78	— 288,45	CuS	— 158,2	— 11,6
CaCN_2	— 269,53	— 288,49	CuSO_4	— 449,3	— 184,00
CaCl_2	— 179,3	— 84,0	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	— 250,4	— 544,45
CaO	— 144,4	— 151,9	Na_2CO_3	— 203,6	— 270,3
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	— 214,33	— 235,30	NaHCO_3	— 91,79	— 226,5
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\alpha)$	— 929,7	— 986,2	NaCl	— 149,00	— 101,99
(β)	— 932,0	— 988,9	NaOH	— 302,78	— 175,17
CaSO_4 (anhydrite)	— 315,56	— 342,42	$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	— 330,90
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} (\alpha)$	— 343,02	— 376,47	Na_2SO_4	0	— 269,2
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	— 429,19	— 483,06	S (rhomboédrique)	—	0
			ZnO	— 76,05	— 83,17
			$\text{ZnS} (\text{blende})$	— 47,4	— 48,5
			ZnSO_4	— 208,31	— 233,88

TABLE (21, II)
 ΔH de formation des électrolytes en solution aqueuse, à 25°C , d'après ROSSINI [80].
 Les valeurs sont données en kcal/mole.

Quantité en solution	HCl	H_2SO_4	HNO_3	HCOOH	NH_4OH	NaOH	NaCl	NH_4NO_3	Na_2CO_3
aq (hyp.), $m = 1$	— 40,023	— 216,90	— 49,372	— 98,0	— 87,64	— 112,236	— 97,302	— 81,11	
1 mole d' H_2O	— 28,331	— 200,62	— 44,538	— 98,00					
5 » »	— 37,371	— 207,78	— 48,270	— 97,96	— 87,42	— 111,015		— 83,03	
10 » »	— 38,671	— 209,93	— 49,014	— 97,94	— 87,55	— 112,148	— 97,768	— 82,46	
20 » »	— 39,218	— 211,00	— 49,212		— 87,59	— 112,235	— 97,572	— 81,95	— 277,91
30 » »	— 39,413	— 211,28	— 49,234		— 87,60	— 112,203	— 97,455	— 81,72	— 277,55
40 » »	— 39,516	— 211,38	— 49,232		— 87,60	— 112,175		— 81,58	— 277,30
50 » »	— 39,577	— 211,44	— 49,230	— 97,95	— 87,61	— 112,154	— 97,340	— 81,49	— 277,09
100 » »	— 39,713	— 211,59	— 49,231	— 97,96	— 87,62	— 112,108	— 97,250	— 81,30	— 276,57
500 » »	— 39,874	— 212,25	— 49,267		— 87,62	— 112,117		— 81,12	
1000 » »	— 39,913	— 212,69	— 49,286		— 87,61	— 112,139	— 97,228	— 81,10	
5000 » »	— 39,972	— 214,09	— 49,323		— 87,61	— 112,186	— 97,260		
10000 » »	— 39,987	— 214,72	— 49,336		— 87,61	— 112,201	— 97,271		
50000 » »	— 40,007	— 215,98	— 49,355		— 87,61	— 112,220	— 97,288		
∞ (*) » »	— 40,023	— 216,90	— 49,372	— 98,0	— 87,64	— 112,236	— 97,302	— 81,11	

La table (21, II) présente les ΔH de formation de certains composés minéraux en solution aqueuse à diverses concentrations et à 25 °C.

On note que les données figurant dans cette table sont en accord avec les relations étudiées au chapitre précédent : soit, pour les électrolytes forts du type MX :

$$(22, \text{II}) \quad \Delta G_{MX, m=1}^{\text{co, aq (hyp.)}} = \Delta G_{M^+, m=1}^{\text{co, aq (hyp.)}} + \Delta G_{X^-, m=1}^{\text{co, aq (hyp.)}};$$

$$(23, \text{II}) \quad \Delta H_{MX, m=1}^{\text{co, aq (hyp.)}} = \Delta H_{M^+, m=1}^{\text{co, aq (hyp.)}} + \Delta H_{X^-, m=1}^{\text{co, aq (hyp.)}}.$$

Pour chaque électrolyte en solution aqueuse :

$$(24, \text{II}) \quad \Delta H_{m=1}^{\text{coaq (hyp.)}} = \Delta H_{m \rightarrow 0}^{\text{aq}}.$$

7. Chaleur molaire des gaz parfaits à l'état pur.

On trouve les chaleurs molaires des diverses espèces chimiques, à l'état pur et à différentes températures, notamment dans les ouvrages suivants : ROSSINI [81] et MAXWELL [60] présentent les caractéristiques des hydrocarbures jusqu'à 1 500 °K ; TIMMERMANS [98], CHERMIN [11] et BALSTEIN [5] indiquent les valeurs relatives à de nombreuses substances organiques ; ROSSINI [80] offre un répertoire des substances minérales, tandis qu'on trouve les valeurs se rapportant à certains gaz simples dans l'ouvrage d'HILSENATH [36] et les caractéristiques de diverses substances dans l'ouvrage de PERRY [75] et le *Handbook of Chemistry and Physics* [33]. Il est, par ailleurs, possible de déterminer ces valeurs dans certains cas, à l'aide de méthodes approchées.

REID et SHERWOOD [77], ainsi qu'à GAMBILL [27], rapportent ces différentes méthodes.

Pour un gaz donné, les chaleurs molaires se rapportant à un volume ou à une pression constante sont données respectivement par les relations suivantes :

$$(25, \text{II}) \quad c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V,$$

$$(26, \text{II}) \quad c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P;$$

où :

c_V et c_P = respectivement, la chaleur molaire à volume constant et à pression constante, en cal/mole°C.

u et h = respectivement, l'énergie interne molaire et l'enthalpie molaire du gaz pur.

Les deux grandeurs c_P et c_V sont liées l'une à l'autre par l'expression qui suit. On en trouvera la démonstration dans un cours de Chimie physique.

$$(27, \text{II}) \quad c_P = c_V + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Dans le cas des gaz parfaits, cette dernière relation se réduit à :

$$(28, \text{II}) \quad c_P = c_V + R.$$

Comme tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits dans la mesure où les pressions mises en jeu tendent vers zéro, la relation (28, II) s'applique donc toujours à pression faible.

Nous présentons dans ce paragraphe le calcul des chaleurs molaires relatives aux gaz parfaits et symbolisons par c_P° et c_V° les grandeurs qui leur correspondent et qui sont également valables pour l'état hypothétique de référence où $P^{*\circ} = P^\circ = 1$ atm.

On notera qu'il suffit, conformément aux relations (25, II) et (28, II), de connaître la fonction u pour pouvoir calculer les chaleurs molaires d'un gaz parfait.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la nature de ce gaz et de la température, dans la mesure où aucune interaction n'est mise en jeu à l'échelle moléculaire. L'énergie interne molaire u d'un gaz parfait peut, dans ces conditions, être déterminée en n'examinant qu'une molécule prise isolément. Cette énergie u est décomposable selon les éléments suivants :

1° $u_{\text{trans.}}$ = l'énergie relative au mouvement de translation de la molécule considérée comme un corps rigide,

2° $u_{\text{rot. ext.}}$ = l'énergie relative au mouvement de rotation de la molécule considérée comme un corps rigide,

3° $u_{\text{rot. int.}}$ = l'énergie relative au mouvement de rotation de chacun des radicaux constituant la molécule, par rapport au reste de cette molécule ; cette rotation a lieu, par exemple pour les éthers et les esters, selon les liaisons C—C et C—O,

4° $u_{\text{vibr. ax.}}$ = l'énergie correspondant à la vibration de chacune des liaisons contenues dans la molécule, selon l'axe de cette liaison,

5° $u_{\text{vibr. angul.}}$ = l'énergie relative à la vibration de chaque liaison de la molécule vis-à-vis des liaisons adjacentes,

6° divers facteurs, d'origine électronique, nucléaire ou relativiste, dont l'influence sur la valeur de l'énergie interne peut, dans le cadre de cet ouvrage, être considérée comme indépendante de la température.

La théorie cinétique des gaz permet de déterminer la valeur des deux premiers éléments indiqués ci-dessus dans le cas d'un gaz parfait. On sait, en effet, que cette théorie attribue à chaque degré de liberté de la molécule une valeur partielle de c_p^0 , égale à $1/2 R$ selon le principe de l'équipartition de l'énergie. Il en résulte les valeurs suivantes :

pour les gaz parfaits monoatomiques, ayant, de ce fait, 3 degrés de liberté résultant de la translation :

$$(29, II) \quad \begin{cases} c_v^0 = \frac{3}{2} R \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}; \\ c_p^0 = \frac{5}{2} R \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}; \end{cases}$$

pour les gaz parfaits diatomiques, ayant, de ce fait, 3 degrés de liberté résultant de la translation et 2 résultant de la rotation externe, si l'on néglige l'influence de la rotation de la molécule autour de la liaison interatomique :

$$(30, II) \quad \begin{cases} c_v^0 = \frac{5}{2} R \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}; \\ c_p^0 = \frac{7}{2} R \text{ cal/mole } ^\circ\text{C}. \end{cases}$$

Cette théorie ne permet pas de prévoir de variations des chaleurs molaires en fonction de la température.

On observe, en fait, une variation notable des chaleurs molaires des gaz en fonction de la température, tout particulièrement s'il s'agit de gaz polyatomiques. Cette variation a deux raisons fondamentales ; tout d'abord, le principe d'équipartition de l'énergie cesse d'être vérifié aux très faibles températures, au moins en ce qui concerne la répartition selon les degrés de liberté relatifs au mouvement transversal et à la rotation externe. Ainsi, tandis que c_p demeure égale, pour l'argon, à 4,968 cal/mole $^\circ\text{C}$ [36] de 250 $^\circ\text{K}$ à 700 $^\circ\text{K}$ sous une pression de 0,01 atm, les données reportées dans la table (22, II) et relatives à l'hydrogène montrent que la chaleur molaire à pression constante est inférieure au terme $7/2 R$ — soit 6,955 cal/mole $^\circ\text{C}$ — lorsque la température est assez basse, et qu'elle dépasse par contre 7 cal/mole $^\circ\text{C}$ aux températures plus élevées.

TABLE (22, II)
Chaleur molaire de l'hydrogène à pression constante,
 c_p^0 , en fonction de la température [36].

T ($^\circ\text{K}$)	c_p^0 (cal/mole)	T ($^\circ\text{K}$)	c_p^0 (cal/mole)
50	4,977	500	6,993
100	5,393	1000	7,219
200	6,518	2000	8,195
300	6,893	3000	8,859
400	6,975	5000	9,749

En outre, la contribution provenant des éléments $u_{\text{rot. int.}}$ et $u_{\text{vibr.}}$ s'élève avec la température, tout particulièrement lorsqu'il s'agit de molécules complexes.

La théorie cinétique ne permet pas non plus de prévoir la contribution provenant des vibrations internes de la molécule ; c'est pourquoi on fait souvent appel à des relations empiriques du type suivant :

$$(31, II) \quad \begin{cases} c_p = a + b T + c T^2 \\ c_p = a + b T + c/T^2 \\ c_p = a + b T + c T^2 + d T^3; \end{cases}$$

où :

T = la température,
 a, b, c et d = des coefficients empiriques qui diffèrent d'une relation à l'autre.

Ces relations, qui permettent souvent de déterminer les chaleurs molaires de manière précise, impliquent évidemment la connaissance des paramètres propres à chaque gaz. La valeur des paramètres se rapportant à la première des relations (31, II) est donnée, pour quelques gaz, dans la table (23, II).

On obtient des résultats également satisfaisants en appliquant certains principes de mécanique statistique au calcul des chaleurs molaires des molécules polyatomiques. Ces résultats sont particulièrement remarquables dans le cas des molécules dont la complexité n'est pas trop élevée.

Nous nous bornerons à indiquer dans ce paragraphe la méthode de BENNEWITZ et ROSSNER [6], modifiée par DOBRATZ [18] ; elle s'applique de manière assez générale au calcul de c_p pour les composés organiques

TABLE (23, II)

Chaleur molaire de quelques gaz considérés comme étant parfaits.
Valeur des constantes utilisées dans la relation : $c_p^0 = a + bT + cT^2$, lorsque les résultats sont exprimés en cal/mole. Les valeurs qui suivent proviennent de l'ouvrage de SMITH et VAN NESS [90] et des auteurs qu'ils citent.

Composé	Formule moléculaire	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
<i>Carbures saturés non ramifiés</i>				
méthane	CH ₄	3,381	18,044	— 4,300
éthane	C ₂ H ₆	2,247	38,201	— 11,049
propane	C ₃ H ₈	2,410	57,195	— 17,533
<i>n</i> -butane	C ₄ H ₁₀	3,844	73,350	— 22,655
<i>n</i> -pentane	C ₅ H ₁₂	4,895	90,113	— 28,039
<i>n</i> -hexane	C ₆ H ₁₄	6,011	106,746	— 33,363
<i>n</i> -heptane	C ₇ H ₁₆	7,094	123,447	— 38,719
<i>n</i> -octane	C ₈ H ₁₈	8,163	140,217	— 44,127
Variation par atome de C supplémentaire, au-delà de l'octane		1,097	16,667	— 5,338
<i>α-définies non ramifiées</i>				
éthylène	C ₂ H ₄	2,830	28,601	— 8,726
propylène	C ₃ H ₆	3,253	45,116	— 13,740
butène-1	C ₄ H ₈	3,909	62,848	— 19,617
pentène-1	C ₅ H ₁₀	5,347	78,990	— 24,733
hexène-1	C ₆ H ₁₂	6,399	95,752	— 30,116
heptène-1	C ₇ H ₁₄	7,488	112,440	— 35,462
octène-1	C ₈ H ₁₆	8,592	129,076	— 40,775
Variation par atome de C supplémentaire, au-delà de l'octane		1,097	16,667	— 5,338
<i>Composés divers</i>				
acétaldéhyde (*)	C ₂ H ₄ O	3,364	35,722	— 12,236
acétylène	C ₂ H ₂	7,331	12,622	— 3,889
acide chlorhydrique	HCl	6,732	0,433	0,370
eau	H ₂ O	7,256	2,298	0,283
alcool éthylique	C ₂ H ₅ O	6,990	39,741	— 11,926
alcool méthylique	CH ₃ O	4,394	24,274	— 6,855
ammoniac	NH ₃	6,086	8,812	— 1,506
anhydride carbonique	CO ₂	6,214	10,396	— 3,545
anhydride sulfurique	SO ₃	6,077	23,537	— 0,687
anhydride sulfureux	SO ₂	7,116	9,512	3,511
azote	N ₂	6,524	1,250	— 0,001
benzène	C ₆ H ₆	— 0,409	77,621	— 26,429

(voir suite)

TABLE (23, II) (suite)

Composé	Formule moléculaire	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
butadiène-1,3	C ₄ H ₆	5,432	53,224	— 17,649
cyclohexane	C ₆ H ₁₂	— 7,701	125,675	— 41,584
chlore	Cl ₂	7,576	2,424	— 0,965
hydrogène	H ₂	6,947	— 0,200	0,481
hydrogène sulfuré	H ₂ S	6,662	5,134	— 0,854
oxyde d'azote	NO	7,020	— 0,370	2,546
oxyde de carbone	CO	6,420	1,665	— 0,196
oxygène	O ₂	6,148	3,102	— 0,923
toluène	C ₇ H ₈	0,576	93,493	— 31,227

(*) Valable de 298 à 1 000 °K.

à l'état gazeux. Cette méthode implique la connaissance des différents degrés de liberté de la molécule, qui sont relatifs aux diverses possibilités de mouvement de cette molécule dans son ensemble ou par parties. Pour une molécule constituée de n atomes, avec $n \geq 3$, ces degrés de liberté sont les suivants :

somme des degrés de liberté de la molécule : $3n$,

degrés de liberté relatifs à un mouvement de translation de la molécule : 3, degrés de liberté relatifs à une rotation de la molécule dans son ensemble : 3. Il s'agit de la rotation externe de la molécule ; pour une molécule linéaire, le nombre des degrés de liberté qu'il convient d'adopter pour parvenir à la détermination de la contribution de la rotation interne à la valeur de c_p^0 est égal à 2,

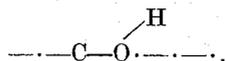
degrés de liberté relatifs à la rotation d'une partie de la molécule vis-à-vis d'une autre partie : n'_r , où n'_r désigne le nombre de liaisons simples pouvant donner naissance à la rotation de radicaux constitués par plusieurs atomes

degrés de liberté dus à la vibration de chaque liaison selon son axe : $\sum_i q_i$; où $\sum_i q_i$ symbolise le nombre des liaisons que possède la molécule, degrés de liberté dus aux variations des angles se rapportant aux valences : $3n - 6 - n'_r - \sum_i q_i$.

On remarque que chacun de ces degrés de liberté correspond à un des types de mouvement considérés lors de la distinction faite entre les différents constituants de l'énergie interne de la molécule.

Conformément à la théorie cinétique des gaz, on doit admettre que chaque degré de liberté participant aux mouvements d'ensemble, de translation ou de rotation, de la molécule fournit à la valeur de c_p une contribution égale à $1/2 R$.

La même valeur est attribuée à la participation des degrés de liberté n_r' , qui correspondent à la rotation de chaque ensemble d'atomes au sein de la molécule. Cette hypothèse n'est fondée que pour des températures supérieures à 250-300 °K ; aux températures plus basses, les mouvements de rotation interne cessent de correspondre à des degrés de liberté. Ainsi, pour l'éthane $\text{CH}_3\text{—CH}_3$: $n_r' = 1$; pour l'alcool éthylique $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$: $n_r' = 1$. Dans ce dernier cas, la rotation du groupe —OH autour de la liaison C—O ne doit pas être prise en considération puisqu'il ne lui correspond qu'une rotation de l'atome d'hydrogène et non d'un ensemble d'atomes autour de l'axe C—O :



La contribution de chaque degré de liberté correspondant aux autres types de mouvement est inférieur à R et variable avec la température.

En se basant sur les considérations précédentes et admettant que les contributions dues aux degrés de liberté sont additives et indépendantes les unes des autres, on aboutit aux relations suivantes — qui sont les équations établies par BENNEWITZ et ROSSNER [6] et modifiées par DOBRATZ [18].

(32, II)

$$c_p^o = \frac{3R}{2} + \frac{3R}{2} + n_r' \frac{R}{2} + \sum_i q_i c_{\nu_i} + \left(\frac{3n - 6 - n_r' - \sum_i q_i}{\sum_i q_i} \right) \sum_i q_i c_{\delta_i}$$

et :

(33, II)

$$c_p^o = 4R + n_r' \frac{R}{2} + \sum_i q_i c_{\nu_i} + \left(\frac{3n - 6 - n_r' - \sum_i q_i}{\sum_i q_i} \right) \sum_i q_i c_{\delta_i}$$

où :

n = le nombre total d'atomes contenus dans la molécule,

n_r' = le nombre de liaisons simples autour desquelles une rotation d'un groupement d'atomes peut se produire ; en fait, n_r' a pour valeur celle de la somme des liaisons C—C , et des liaisons C—O dans le cas des éthers et des esters,

$\sum_i q_i$ = le nombre des liaisons impliquées dans la molécule,

c_{ν_i} = la contribution à la chaleur molaire provenant de la vibration de la liaison i selon son axe,

c_{δ_i} = la contribution à la chaleur molaire provenant de la vibration radiale de la liaison i .

On détermine les termes c_{ν_i} et c_{δ_i} à l'aide de la fonction d'EINSTEIN :

$$R(X^2) \frac{(\exp X)}{(\exp X - 1)^2} \quad \text{où} \quad X = \frac{h\nu}{kT} = \frac{hC}{\lambda kT} = \frac{h\omega C}{kT}$$

avec :

h = la constante de Planck,

k = la constante de Boltzman,

ν = la fréquence caractéristique de la vibration,

C = la vitesse de la lumière,

λ = la longueur d'onde,

$\omega = 1/\lambda =$ le nombre d'onde.

TABLE (24, II)

Fréquences de vibrations, ω_ν et ω_δ , correspondant à certaines liaisons mises en jeu par des composés gazeux. Les données sont exprimées en nombres d'onde (cm^{-1}) et correspondent aux valeurs indiquées par STULL et MAYFIELD [93], GAMBILL [27] et RAO [76 bis].

Liaison	ω_ν	ω_δ	Liaison	ω_ν	ω_δ
C—H (aliphatique)	2914	1247	C=S	1050	530
C—C (aliphatique)	989	390	S—S	500	260
C=C (aliphatique et symétrique)	1618	599	S—H	2570	1050
C=C (aliphatique et symétrique)	1664	421	C—N	990	390
C≡C (aromatique)	2215	333	C=N	1620	845
C—H (aromatique)	3045	1318	N—N	990	390
C—C (aromatique)	989	390	N—H	2920	1320
C=C	1618	844	N—O	1030	205
C—I	500	260	N=O	1700	390
C—Br	560	280	C—O	1030	205
C—Cl	650	330	C=O	1700	390
C—F	1050	530	O—H	3420	1150
C—S	650	330			

On peut attribuer à c_{v_i} et c_{δ_i} des valeurs approximatives, qui ne dépendent que de la nature de la liaison considérée. Effectivement, les données spectroscopiques permettent d'affirmer que deux fréquences fondamentales correspondent à une liaison, quel qu'en soit le type. L'une des fréquences provient de la vibration axiale et l'autre, de la vibration radiale. Ces deux fréquences peuvent, elles aussi, être considérées comme étant à peu près indépendantes de la nature de la molécule dont la liaison fait partie.

Les valeurs des fréquences correspondant aux vibrations radiales et axiales des liaisons les plus usuelles sont indiquées à la table (24, II) sous la forme de ω_v et ω_δ .

A chaque valeur ω/T — où T est exprimée en $^\circ\text{K}$ —, correspond une valeur de contribution à la chaleur molaire, calculée grâce à la fonction d'EINSTEIN. On trouvera une liste de ces valeurs à la table (25, II).

La table (25, II) permet d'observer que la contribution se rapportant aux degrés de liberté d'origine vibratoire tend vers R lorsque $\omega/T \rightarrow 0$. Cette limite est égale à R , et non à $1/2 R$ comme pour les degrés de liberté relatifs aux mouvements de translation et de rotation, puisque la contribution à la chaleur molaire provenant de mouvements vibratoires est la somme de deux termes : l'un se rapporte à l'énergie cinétique mise en jeu par ce mouvement vibratoire et l'autre concerne l'énergie potentielle de séparation des radicaux associés par la liaison considérée. Il convient, en outre, de noter que le principe d'équipartition de l'énergie est d'autant mieux vérifié pour tous les degrés de liberté que la température est plus élevée. En conséquence, la valeur maximum de la chaleur molaire est égale, pour une molécule non linéaire et dans la mesure où la contribution à c_P provenant de l'énergie sous forme électronique est négligeable, à :

$$(34, \text{II}) \quad c_{P, \max}^0 = 4R + \left(3n - 6 - \frac{n_r'}{2} \right) R$$

Dans le cas d'une molécule diatomique, pour laquelle le nombre des degrés de liberté dus à la rotation externe est égal à 2 et $n_r' = 0$:

$$(35, \text{II}) \quad c_{P, \max}^0 = \frac{9}{2} R.$$

Pour mieux préciser dans quelles limites la méthode de calcul ci-dessus est applicable, nous noterons qu'elle ne permet pas de déterminer de différence de chaleur molaire entre deux isomères et qu'elle ne peut être employée dans le cas des composés du type du cyclobutène ou du cyclopropane, c'est-à-dire ayant des angles de valence qui diffèrent nota-

blement de la valeur normale. En outre, les contributions des phénomènes vibratoires sont évaluées comme étant égales pour les composés naphthéniques et aromatiques.

TABLE (25, II)
Contribution c , exprimée en cal/mole $^\circ\text{K}$, et relative à l'influence des phénomènes vibratoires, associés aux liaisons, sur la valeur des chaleurs molaires, d'après TAYLOR et GLASSTONE [97].

ω/T	c	ω/T	c	ω/T	c
0,10	1,9834	0,95	1,7045	2,40	0,8000
0,12	1,9819	1,00	1,6770	2,50	0,7453
0,14	1,9801	1,05	1,6487	2,60	0,6928
0,16	1,9780	1,10	1,6196	2,70	0,6429
0,18	1,9756	1,15	1,5897	2,80	0,5953
0,20	1,9731	1,20	1,5592	2,90	0,5502
0,22	1,9703	1,25	1,5281	3,00	0,5080
0,24	1,9671	1,30	1,4966	3,10	0,4680
0,26	1,9638	1,35	1,4646	3,20	0,4305
0,28	1,9601	1,40	1,4324	3,40	0,3627
0,30	1,9563	1,45	1,3999	3,50	0,3323
0,32	1,9521	1,50	1,3671	3,75	0,2651
0,34	1,9478	1,55	1,3340	4,00	0,2099
0,36	1,9430	1,60	1,3010	4,50	0,1286
0,40	1,9330	1,65	1,2680	5,00	0,0775
0,45	1,9188	1,70	1,2349	5,50	0,0454
0,50	1,9033	1,75	1,2018	6,00	0,0265
0,55	1,8863	1,80	1,1690	6,50	0,0151
0,60	1,8680	1,85	1,1363	7,00	0,00852
0,65	1,8481	1,90	1,1038	7,50	0,00474
0,70	1,8272	1,95	1,0716	8,00	0,00265
0,75	1,8047	2,00	1,0398	8,50	0,00145
0,80	1,7813	2,10	0,9772	9,00	0,000792
0,85	1,7568	2,20	0,9161	9,50	0,000431
0,90	1,7312	2,30	0,8570	10,00	0,000232

L'intervalle de température pour lequel cette méthode est applicable est : 250-1100 °K. La limite supérieure en est fixée par le fait qu'à température élevée, la contribution à la valeur de l'énergie de la molécule provenant de sa constitution électronique cesse d'être négligeable et devient une fonction importante de la température. La limite inférieure est due, comme nous l'avons indiqué précédemment, au fait que le principe d'équipartition de l'énergie cesse d'être valable.

Le domaine de l'erreur que l'on commet en calculant les chaleurs molaires des composés organiques par la méthode précédente est généralement de l'ordre de $\pm 5\%$. On obtient notamment les résultats suivants : pour le méthane à 700 °K : 34,08 cal/mole°K, au lieu d'une valeur expérimentale qui est égale à : 34,20 cal/mole°K ; pour le méthylcyclopentane à 500 °K : 46,97 cal/mole°K, au lieu de 44,94 ; pour le *cis*-butène-2 à 1 000 °K : 46,77 cal/mole °K, au lieu de 46,15.

8. Chaleur molaire des liquides.

On trouvera les valeurs correspondant aux chaleurs molaires des liquides dans les ouvrages qui ont été cités au début du paragraphe précédent. Nous décrirons seulement la méthode de SAKIADIS et COATES [83], qui assure la détermination assez précise de c_V pour de nombreuses substances organiques.

Il existe bien d'autres méthodes de calcul de la chaleur molaire des liquides à l'état pur ; on les trouvera rapportées et analysées dans les ouvrages de REID et SHERWOOD [77] et de GAMBILL [26].

Le principe mis en œuvre par la méthode de SAKIADIS et COATES est analogue à celui exposé au paragraphe précédent pour le calcul des chaleurs molaires des gaz.

Les degrés de liberté relatifs aux divers types de mouvement d'une molécule à l'état liquide sont les mêmes que ceux étudiés pour l'état gazeux. Cependant, dans le cas des liquides, on ne peut plus faire correspondre à chaque degré de liberté, relatif notamment aux mouvements de la molécule prise dans son ensemble, une contribution à la chaleur molaire ayant comme valeur $1/2 R$. Il y a, en effet, une différence importante entre les mouvements mis en jeu à l'état liquide et à l'état gazeux. Certaines études ont montré qu'en ce qui concerne le calcul de l'énergie interne des liquides, le mouvement de translation de chaque molécule prise isolément est assimilable à une oscillation harmonique, autour d'une position

moyenne. La rotation externe est, par contre, assimilable à un mouvement de torsion que l'on peut également considérer comme une oscillation harmonique ayant une certaine fréquence fondamentale. L'énergie relative à chacune de ces oscillations est décomposable en deux éléments ; l'un correspond à l'énergie cinétique, l'autre à l'énergie potentielle et chacun contribue à la valeur de c_V selon $1/2 R$. Il en résulte que la contribution à c_V , relative à la translation et à la rotation externe, est égale à $3 R$, respectivement pour chacun de ces mouvements, au lieu de $3/2 R$ — comme dans le cas des gaz.

La contribution relative à la rotation interne peut, elle aussi, être prise comme étant égale à R pour chaque degré de liberté.

En tenant compte de ces observations et de celles qui ont été faites dans le cas des gaz, on aboutit à la relation suivante, qui est appelée équation de SAKIADIS et COATES [83] :

$$(36, \text{II}) \quad c_V = (6 + n_r') R + \sum_i q_i c_{v_i} + \frac{3n - 6 - n_r' - \sum_i q_i}{\sum_i q_i} (s) \sum_i q_i c_{\delta_i}$$

où :

c_V = la chaleur molaire à volume constant, exprimée en cal/mole °K,

n_r' = le nombre des liaisons autour desquelles peut s'effectuer la rotation libre d'un groupement d'atomes vis-à-vis d'un autre. Il s'agit pratiquement des liaisons C—C et C—O dans le cas des esters et des éthers,

$\sum_i q_i$ = le nombre des liaisons contenues dans la molécule,

n = le nombre des atomes contenus dans la molécule,

c_{v_i} et c_{δ_i} = respectivement, la contribution à la chaleur molaire due aux mouvements axiaux de vibration des liaisons et aux mouvements de vibration des angles de valence, conformément à la fonction d'EINSTEIN, s = terme dont la valeur numérique est variable avec le poids moléculaire, mais indépendante de la température. Voir la figure (1, II).

Le calcul des termes c_{v_i} et c_{δ_i} s'effectue, comme pour les gaz, à partir des valeurs de ω_v et ω_δ , que l'on trouvera à la table (26, II), et à l'aide de la table (25, II).

La valeur du coefficient s est donnée à la figure (1, II) en fonction du poids moléculaire pour divers types de composés organiques.

La méthode de SAKIADIS et COATES permet généralement d'aboutir à la détermination de la chaleur molaire des liquides organiques, prise à volume constant, avec une précision de $\pm 4\%$.

TABLE (26, II)

Fréquences fondamentales de vibration, ω_v et ω_δ , correspondant aux liaisons mises en jeu par certains composés à l'état liquide. Les valeurs sont données en nombres d'onde (cm^{-1}); elles proviennent des ouvrages de SAKIALIS et COATES [83], d'HERZBERG [35] et de RAO [76 bis].

Liaison	ω_v	ω_δ	Liaison	ω_v	ω_δ
>C-H	2960	—	C—O	1030	205
$\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	—	1450	C=O	1700	390
$\text{<C} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	—	1000	C—N	900	370
$\text{>C} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	—	1450	C=N	1620	845
>C-H	3020	—	C≡N	2250	—
$\text{=C} \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	—	1100	C—S	650	330
≡C-H	3300	700	C=S	1550	530
C—C	900	370	>C-F	1100	530
C=C	1650	—	>C-Cl	650	330
C≡C	2050	—	>C-Br	560	280
$\text{C}-\text{C}=\text{C}$	—	600	>C-I	500	260
$\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}$	—	300	O—H	3400	1150
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	—	350	N—H	3350	1320
			N—O	1030	205
			N=O	1700	390
			N—N	990	390
			S—H	2570	1050
			S—S	500	260

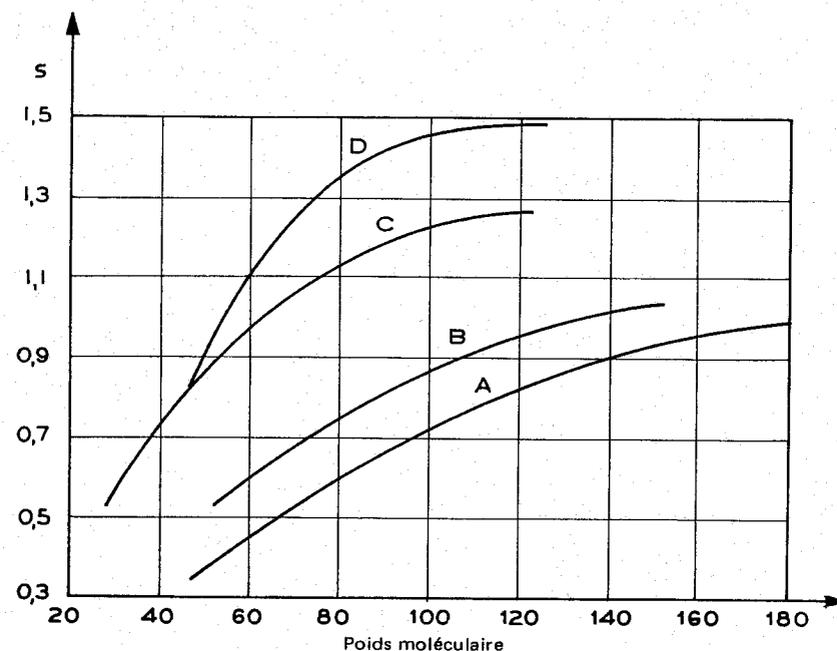


FIG. (1, II). — Représentation de la valeur du paramètre s entrant dans la formule (36, II), en fonction du poids moléculaire de quelques liquides. La courbe A se rapporte aux composés aliphatiques : hydrocarbures, naphènes et éthers. B correspond aux composés aromatiques : hydrocarbures, composés halogénés, esters et cétones. C se rapporte à des composés aliphatiques, tels que les acides, les alcools et les éthers. D correspond à des composés aromatiques, tels que les alcools, les amines et les mercaptans. Ces résultats proviennent de l'ouvrage de SAKIALIS et COATES [83].

Cette méthode s'applique dès -50°C , mais elle cesse d'être valable pour les molécules de faibles dimensions et, plus généralement, pour les deux premiers termes de chaque série organique.

En fait, la connaissance des chaleurs molaires des liquides à pression constante est beaucoup plus utile qu'à volume constant ; la détermination exacte de c_p , c_v étant connu, — implique, malheureusement, la connaissance de grandeurs physico-chimiques dont on ne dispose pas dans tous les cas.

Il convient de noter, parmi les différentes méthodes de calcul approximatif de c_p à partir de c_v , la méthode de WADA [103], dont les conditions d'emploi sont les plus satisfaisantes. On trouvera d'autres méthodes dans

les ouvrages de REID et SHERWOOD [77], de SAKIADIS et COATES [83] et de GAMBILL [26]. La méthode de WADA est basée sur la relation suivante :

$$(37, \text{ II}) \quad c_P = c_V \left(\frac{\Gamma}{A} \right)^7;$$

où Γ et A sont deux paramètres dont la valeur s'obtient à l'aide des données figurant à la table (27, II) par simple addition, conformément à la composition chimique de la molécule.

TABLE (27, II)

Contribution des liaisons à la valeur des paramètres Γ et A , mis en jeu par la relation (37, II), d'après WADA [103].

Liaison	Γ	A
C—C	— 1,10	— 1,07
C—O	2,05	2,78
C—S	5,43	—
C—N	0,40	0,24
C—H	5,10	4,16
C—F	—	6,57
C—Cl	12,91	12,55
C—Br	15,54	15,33
C—I	19,65	—
O—H	4,64	5,07
N—H	5,57	5,00
C=C	5,68	6,36
C=O	9,93	9,08
C=S	16,83	—
C=N	7,60	—
N=O	8,17	8,28
C≡N	14,13	—
cycle	4,80	— 0,43

Les valeurs numériques de Γ et A peuvent être considérées comme étant indépendantes de la température.

On trouvera la chaleur spécifique c_P — exprimée en cal/g°C — pour quelques liquides d'origine minérale à la table (28, II).

Les valeurs correspondant aux autres liquides d'origine minérale se trouvent notamment dans les ouvrages de ROSSINI [80], de LANDOLT [50] et de PERRY [75], ainsi que dans les *International critical tables* [41].

TABLE (28, II)

Chaleur molaire, c_P , de quelques liquides de la chimie minérale. Les valeurs sont exprimées en cal/g°C. a représente le coefficient de température dans la relation : $c_P = c_P^0 + aT$, lorsque T est donnée en °C. Ces valeurs proviennent de l'ouvrage d'HOUGEN, WATSON et RAGATZ [39] et des auteurs qu'ils citent.

Liquide	T °C	c_P	c_P^0	a	Intervalle de température, en °C
Ammoniac	— 40	1,051			
	0	1,098			
	60	1,215			
	100	1,479			
Mercure	0	0,0335			
	60	0,0330			
	100	0,0329			
	200	0,0329			
	280	0,0332			
Acide nitrique	25	0,417			
Nitrate de sodium	350	0,430			
Acide sulfurique	25	0,369	0,339	0,00038	10° ÷ 45 °C
Anhydride sulfureux	— 20	0,3130	0,318	0,00028	10° ÷ 140 °C
Eau	0	1,008			
	15	1,000			
	100	1,006			
	200	1,061			
	300	1,155			

Les chaleurs spécifiques de certaines solutions aqueuses d'électrolytes sont indiquées, en particulier, dans les ouvrages de TIMMERMANS [99] et de PERRY, ainsi que dans le *Handbook of Chemistry and Physics* [33].

9. Chaleur atomique et chaleur molaire des solides.

On trouvera la valeur des chaleurs atomiques ou molaires et les chaleurs spécifiques des différentes espèces chimiques ou substances de la chimie minérale et organique, à l'état solide, notamment dans les ouvrages cités aux paragraphes précédents [50, 80, 75, 33, 41].

Il convient de citer, parmi les méthodes de détermination ne faisant appel qu'à la connaissance de la formule chimique, les règles bien connues de DULONG et PETIT, et de NEUMANN et KOPP.

Selon la règle — aussi nommée loi — de DULONG et PETIT, la chaleur atomique des éléments à l'état solide et cristallin devrait être égale à 6,2 cal/atome g °C. En fait, une telle valeur n'est observée, à la température ambiante et à volume constant, que pour les éléments ayant un poids atomique supérieur à 40, en première approximation. En ce qui concerne les éléments plus légers, c_v est inférieur à cette valeur pour la température ambiante mais tend vers 6,2 lorsque la température s'accroît.

Selon la règle de NEUMANN et KOPP, la chaleur molaire d'un composé solide à l'état cristallin est approximativement égale à la somme des capacités calorifiques des éléments qui le constituent. Les données permettant d'aboutir à la détermination des c_p des solides à 20 °C sont les suivantes : pour C, 1,8 ; H, 2,3 ; O, 4,0 ; B, 2,7 ; Si, 3,8 ; F, 5,0 ; S et P, 5,4 ; la valeur à appliquer dans le cas des autres éléments est 6,3.

10. Chaleur latente de vaporisation des liquides.

La chaleur de vaporisation, tout comme la température d'ébullition et la tension de vapeur des liquides, est essentiellement fonction de la nature des forces de liaison intermoléculaire qui caractérisent l'état liquide.

Les liquides dont le caractère polaire est très marqué donnent lieu à des phénomènes d'association résultant de la formation de liaisons hydrogène ; la conséquence en est une chaleur de vaporisation et une température d'ébullition relativement élevées et une tension de vapeur relativement faible.

Ainsi, l'eau bout à 100 °C et possède une chaleur latente de 9717 cal/mole, tandis que l'éthylène — bien qu'ayant un poids moléculaire plus élevé — bout à — 103,8 °C et a une chaleur latente égale à 3237 cal/mole pour cette dernière température.

On comprend également pourquoi CO et N₂ — qui ont des structures isoélectroniques, qui ont le même poids moléculaire et qui ne se prêtent pas à des phénomènes d'association — ont des températures d'ébullition T_{eb} , et des chaleurs de vaporisation λ , à $P = 1$ atm., très voisines : $T_{eb, CO} = -191,5$ °C ; $T_{eb, N_2} = -195,8$ °C ; $\lambda_{CO} = 1443$ cal/mole ; $\lambda_{N_2} = 1333$ cal/mole.

Les chaleurs latentes et les tensions de vapeur des liquides se trouvent dans de nombreux ouvrages, notamment dans ceux de DREISBACH [20], de ROSSINI [81] [80], de MAXWELL [60], de TIMMERMANS [98] et de JORDAN [43].

En l'absence des données désirées, on peut également faire appel aux relations qui se déduisent de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON pour aboutir à la détermination des chaleurs latentes de vaporisation des liquides :

$$(38, II) \quad \frac{dP_s}{dT} = \frac{(\partial H/\partial \xi)_{T,P}}{T(\partial V/\partial \xi)_{T,P}} = \frac{\Delta H_{év}}{T \Delta V_{év}} = \frac{\Delta H_{év}}{T(v^v - v^l)}$$

où :

P_s = la tension de vapeur ;

T = la température correspondant à la condition de vapeur saturante, en °K ;

$\Delta H_{év}$ = l'enthalpie molaire de vaporisation, c'est-à-dire la différence d'enthalpie entre la vapeur saturante et le liquide ;

v^v et v^l = respectivement, le volume molaire à l'état de vapeur saturante et à l'état liquide ;

Si l'on pose, conformément à la relation (2, IV) :

$$(39, II) \quad v^v = \frac{z^v R T}{P_s}$$

$$(40, II) \quad v^l = \frac{z^l R T}{P_s},$$

on obtient en substituant les termes appropriés de (38, II) et procédant à quelques transformations élémentaires :

$$(41, II) \quad \frac{d \ln P_s}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{év}}{R(z^v - z^l)}$$

Avant de procéder à l'intégration de (41, II), il convient de noter que $\Delta H_{év}$, et $(z^v - z^l)$ sont des fonctions de la température. Ainsi, au point critique, ces deux grandeurs ont une valeur nulle. Cependant, on observe expérimentalement que, dans le cas de nombreuses espèces chimiques, le rapport $\Delta H_{év}/(z^v - z^l)$ ne s'écarte pas trop notablement d'une certaine valeur moyenne, lorsque la température varie.

En conséquence, intégrons (41, II) — en supposant $\Delta H_{év}/(z^v - z^l)$ constant — de $P = 1$ atm, condition pour laquelle on a $T = T_{eb}$, à $P = P_c$, avec $T = T_c$. On obtient une relation approchée :

$$(42, II) \quad (\Delta H_{év})_{P=1} = \frac{R T_c T_{eb} (z_{eb}^v - z^l) \ln P_c}{T_c - T_{eb}}$$

où :

$T_{\text{éb}}$ = la température d'ébullition à $P = 1$ atm ;

$(\Delta H_{\text{év}})_{P=1}$ et $z_{\text{éb}}^0$ = respectivement, l'enthalpie de vaporisation et le coefficient de compressibilité de la vapeur à $T_{\text{éb}}$;

T_c et P_c = respectivement, la température et la pression dans les conditions critiques se rapportant au liquide considéré.

En fait, le terme $(z_{\text{éb}}^0 - z^1) \cong 1$ — conformément aux observations de REID SHERWOOD [77] et des auteurs qu'il cite en référence —; la relation (42, II) devient :

$$(43, \text{II}) \quad (\Delta H_{\text{év}})_{P=1} = \frac{R T_c T_{\text{éb}} \ln P_c}{T_c - T_{\text{éb}}}$$

Cette dernière relation, appliquée à $T = T_{\text{éb}}$, permet de déterminer la valeur de la chaleur de vaporisation de nombreux liquides d'origine aussi bien organique que minérale avec une précision satisfaisante ; elle implique la connaissance de la température critique, de la pression critique et de la température d'ébullition à pression atmosphérique. Dans de nombreux cas, la limite de l'erreur est $\pm 5\%$; cependant, on aboutit parfois à des erreurs notablement plus élevées — par exemple pour l'éthylène et le cyclohexane —. On trouvera les données correspondant à l'état critique de quelques espèces chimiques à la table (2, IV). L'enthalpie de vaporisation à une température autre que $T_{\text{éb}}$, s'obtient en employant l'équation de WATSON [104] — ce qui suppose que l'enthalpie de vaporisation soit connue à une température T_1 quelconque :

$$(44, \text{II}) \quad \Delta H_{\text{év}} = \Delta H_{\text{év}_1} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_1}} \right)^{0,38}$$

où :

$\Delta H_{\text{év}}$ et $\Delta H_{\text{év}_1}$ = respectivement, l'enthalpie de vaporisation aux températures T et T_1 ;

T_r et T_{r_1} = respectivement, T/T_c et T_1/T_c .

En tenant compte de (43, II), la relation (44, II) peut être aussi écrite :

$$(45, \text{II}) \quad \Delta H_{\text{év}} = R T_{\text{éb}} \ln P_c \frac{(1 - T_r)^{0,38}}{(1 - T_{\text{éb},r})^{1,38}}$$

où :

$$T_{\text{éb},r} = T_{\text{éb}}/T_c$$

Les relations (44, II) et (45, II) permettent d'aboutir à des valeurs numériques satisfaisantes dans de nombreux cas, du moins lorsque la température est inférieure à $(T_c - 10)^\circ\text{K}$.

Outre la méthode qui vient d'être exposée, il existe d'autres moyens de parvenir à une détermination approximative des chaleurs latentes de vaporisation ; on se reportera notamment à l'ouvrage de REID et SHERWOOD [77] pour leur description.

Nous mentionnerons, cependant, la relation récemment proposée par YOSIM et OWENS [106]. Elle s'applique aux liquides n'ayant pas un caractère ionique et permet de déterminer $\Delta H_{\text{év}}$ pour la pression atmosphérique, à partir du diamètre de la molécule non associée, de la température d'ébullition à $P = 1$ atm et des volumes molaires à l'état de vapeur et à l'état liquide pour $P = 1$ atm.

11. Valeur et détermination corrélatrice des tensions de vapeur des liquides purs.

Différentes méthodes de détermination et de représentation approchée de la tension de vapeur des liquides à partir d'un nombre limité de données ont été proposées [77] [15].

Nous nous limiterons ici à indiquer quelques formules dont l'application est aisée et dont les résultats sont généralement satisfaisants.

Considérons l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON sous la forme approchée qui suit :

$$(46, \text{II}) \quad \frac{d \ln P_s}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{év}}}{R T^2}$$

où :

P_s = la tension de vapeur ;

$\Delta H_{\text{év}}$ = l'enthalpie de vaporisation.

En admettant que $\Delta H_{\text{év}}$ = constante, on obtient par intégration de (46, II) :

$$(47, \text{II}) \quad \ln P_s = - \frac{\Delta H_{\text{év}}}{R T} + \text{constante}$$

Conformément à cette équation, le logarithme de la tension de vapeur d'un liquide devrait être une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue. En fait, une telle relation n'est vérifiée avec la précision nécessaire que pour des intervalles de température limités, des pressions suffisamment peu élevées et un certain choix de substances.

La tension de vapeur des liquides peut, par contre, être représentée de manière intéressante à l'aide d'une équation du type :

$$(48, II) \quad \log P_s = K - k \Phi(T).$$

En effet, on constate que la fonction $\Phi(T)$ est identique pour de nombreuses substances et que K a pratiquement la même valeur pour toutes les substances appartenant à la même série de la chimie organique. Seule la valeur de k dépend de la substance elle-même.

Il résulte de ce qui précède qu'en choisissant judicieusement l'échelle des températures, il est possible d'établir un diagramme — dit de Cox [14] — pour l'ensemble des corps appartenant à une série donnée. On trouvera à la figure (2, II) un tel diagramme, valable pour les n -paraffines.

Le réseau des droites qui sont représentées sur ce diagramme a un point de convergence.

On peut établir simplement par un moyen graphique l'échelle de température qui convient à un diagramme de ce type, à partir de la fonction $P_s(T)$, ou d'un nombre suffisant de points, se rapportant à un des constituants de la série considérée ou même à un liquide quelconque, tel que l'eau. En procédant ainsi, on évite d'avoir recours explicitement à la fonction $\Phi(T)$.

On aboutit à une détermination de la tension de vapeur de nombreux composés avec une approximation de l'ordre de $\pm 5\%$.

Notons que, selon CALINGAERT et DAVIS [10], la fonction $\Phi(T)$ qui apparaît dans (48, II) est égale à $1/(T - \tau)$, où $\tau \cong 43^\circ\text{K}$ notamment pour les composés n'ayant pas un caractère polaire trop marqué et possédant une température d'ébullition supérieure à 250°K . ANTOINE [1] avait proposé, jadis, une équation de ce type.

La règle de TROUTON, bien connue, est — elle aussi — un cas particulier de la méthode de COX-ANTOINE.

La règle de TROUTON, appliquée à un liquide pur en ébullition sous la pression atmosphérique, s'exprime selon la relation suivante :

$$(49, II) \quad \Delta S_{év.} = \frac{\Delta H_{év.}}{T_{éb.}} \cong 21 \text{ kcal/}^\circ\text{K mole}$$

où :

$\Delta S_{év.}$ et $\Delta H_{év.}$ = respectivement, l'entropie et l'enthalpie de vaporisation ;

$T_{éb.}$ = la température d'ébullition pour $P = 1 \text{ atm}$.

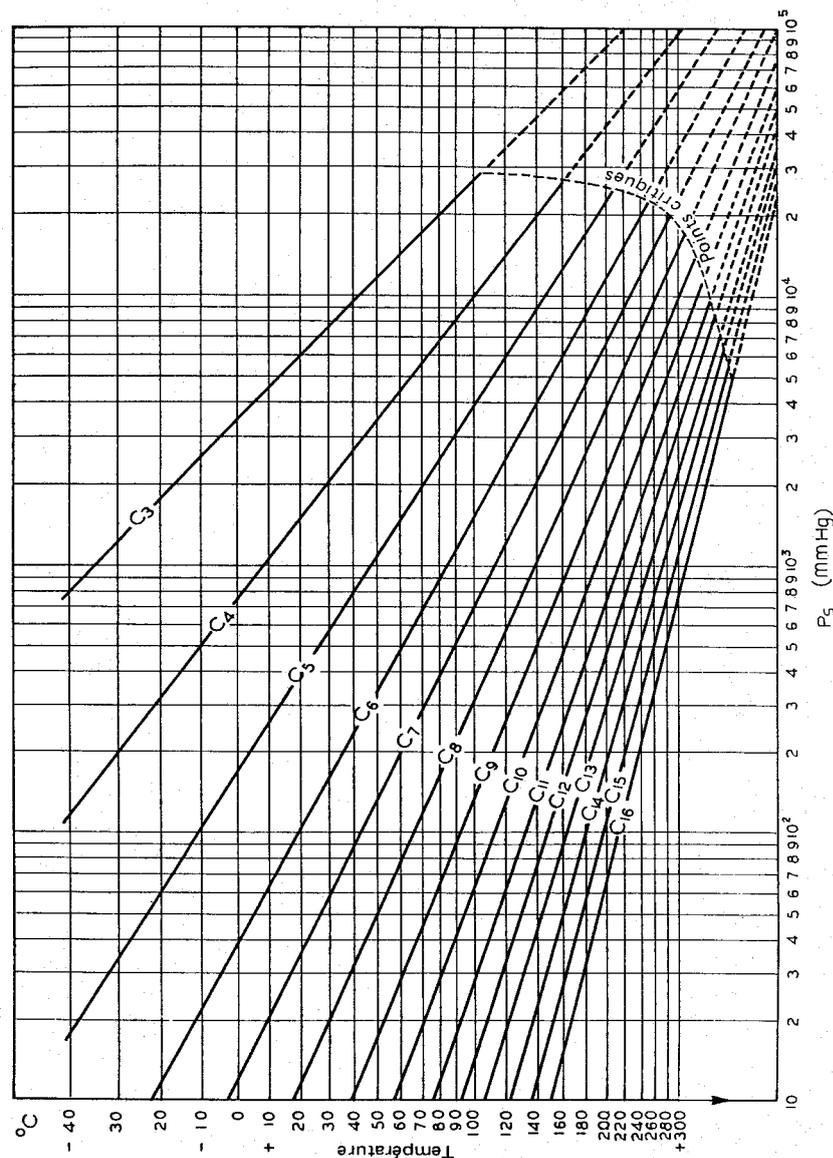


FIG. (2, II). — Diagramme de Cox, relatif aux carbures saturés non ramifiés.

En appliquant (49, II) à l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON, il en résulte la relation approchée :

$$(50, \text{II}) \quad \ln P_s = \frac{\Delta H_{\epsilon b}}{R} \left(\frac{1}{T_{\epsilon b}} - \frac{1}{T} \right),$$

Soit, dans le cas des logarithmes de base 10 :

$$(51, \text{II}) \quad \log P_s = 4,6 \left(1 - \frac{T_{\epsilon b}}{T} \right),$$

La relation ainsi obtenue est bien du type représenté par (48, II).

La règle de TROUTON, donc aussi (51, II), s'applique aux liquides ne subissant pas d'associations, ayant une valeur de $T_{\epsilon b}$ peu élevée et un poids moléculaire de l'ordre de 100.

MILLER [64] a proposé récemment la représentation suivante de la tension de vapeur des liquides :

$$(52, \text{II}) \quad \log P_{s,r} = \frac{-G}{T_r} [1 - T_r^2 + k(1 - T_r)^3]$$

où :

$$P_{s,r} = P_s/P_c;$$

$$T_r = T/T_c;$$

P_c, T_c = respectivement, la pression et la température dans les conditions critiques ;

G s'obtient, lorsque la pression est comprise entre 10 et 1 500 mm Hg, à l'aide de la relation suivante :

$$(53, \text{II}) \quad G = 0,2471 + 0,19654 a;$$

Lorsque la température est comprise entre $T_{\epsilon b}$ et T_c , on obtient des résultats plus satisfaisants en utilisant :

$$(54, \text{II}) \quad G = 0,2271 + 0,19654 a.$$

Le paramètre a , qui intervient dans (53, II) et (54, II), se calcule à partir de la relation :

$$(55, \text{II}) \quad a = \frac{T_{\epsilon b,r} \ln P_c}{1 - T_{\epsilon b,r}}$$

Soit, en tenant compte de (43, II) :

$$(56, \text{II}) \quad a = \frac{(\Delta H_{\epsilon b})_{P=1}}{R T_c}$$

où :

$$T_{\epsilon b,r} = T_{\epsilon b}/T_c;$$

$$(\Delta H_{\epsilon b})_{P=1} = \text{enthalpie de vaporisation à } P = 1 \text{ atm.}$$

Le paramètre k s'obtient à partir de (52, II), les autres grandeurs qui paraissent dans cette relation étant remplacées par leur valeur numérique pour $P = 1$ atm.

Les équations de MILLER fournissent des résultats satisfaisants, notamment pour de nombreux composés organiques ne présentant pas de phénomène d'association en phase gazeuse. Elles ne s'appliquent pas à des liquides tels que les alcools, les acides carboxyliques, les substances offrant des possibilités d'association entre molécules — par exemple HF — ou les substances susceptibles de se dissocier — par exemple N_2O_4 —.

On trouvera d'autres méthodes de détermination et de représentation des tensions de vapeur des liquides notamment dans l'ouvrage de REID et SHERWOOD [77].

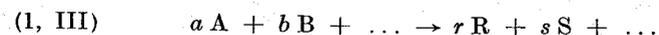
CHAPITRE III

APPLICATION DES ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION (ΔG°) ET DES ÉNERGIES DE LIAISON A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

1. Calcul du rendement à l'équilibre thermodynamique à l'aide des ΔG° .

La détermination du rendement maximum, pour une réaction donnée dans les conditions d'équilibre thermodynamique, est une première et importante application des ΔG° de formation des composés chimiques à l'étude des processus de la chimie industrielle.

Soit un procédé basé sur la réaction :



On entend par rendement global en R, rapporté à A, le terme :

$$(2, \text{III}) \quad \eta_A^R = \frac{(q_R/M_R)a}{(q_A/M_A)r};$$

où :

q_R = le poids de produit R obtenu ;

q_A = le poids de réactif A employé ;

M_R et M_A = respectivement, les poids moléculaires de R et A.

Si l'on se réfère, par contre, à la somme des substances A et B :

$$(3, \text{III}) \quad \eta_{(A+B)}^R = \frac{(q_R/M_R)(a+b)}{(q_A/M_A + q_B/M_B)r};$$

D'une manière générale :

$$(4, \text{III}) \quad \eta_{(A+B)}^{(R+S)} = \frac{(q_R/M_R + q_S/M_S) (a + b)}{(q_A/M_A + q_B/M_B) (r + s)}$$

Dans le cas des réactions qui mettent en jeu des produits de poids moléculaire inconnu ou indéfini — par exemple, lors de la formation de gommes synthétiques, de hauts polymères vinyliques... — le rendement se rapporte non pas aux moles, mais au poids de substance utile qui est produit et que l'on compare à la quantité théorique, selon une réaction quantitative.

Nous verrons, dans une autre partie de cet ouvrage, les règles qu'il convient de respecter pour obtenir — pour un processus donné — le rendement global en un ou plusieurs produits dans les meilleures conditions ; ce rendement étant rapporté à une ou plusieurs substances initiales. Nous nous limiterons, dans ce paragraphe, à prendre comme référence celle qui correspond au calcul du taux maximum dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

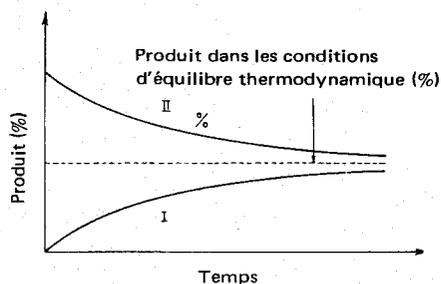


FIG. (1, III). — Allure de la courbe représentant l'évolution de la composition d'un système, où une réaction chimique a lieu, en fonction du temps.

Soit un système maintenu à température constante et subissant une réaction chimique ; supposons, en outre, que l'on puisse mesurer les compositions en fonction du temps. Dans le cas où le système ne contenait initialement aucun des produits de la réaction, on observera une courbe semblable à la courbe I de la figure (1, III). Lorsque le temps de réaction se prolonge, le système évolue vers les conditions d'équilibre qui le caractérisent ; il les atteint au bout d'un temps théoriquement infini.

Dans le cas où le système contenait initialement les produits de

réaction en une quantité supérieure à celle qui correspond aux conditions d'équilibre, on observera une courbe ayant la forme de II (1).

Théoriquement, aucune réaction n'est totale et ne se produit jusqu'à la disparition complète des substances de départ ; une réaction s'arrête lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Dans les conditions d'équilibre, toutes les substances — aussi bien celles de départ que celles produites par la réaction — sont présentes en quantités plus ou moins élevées.

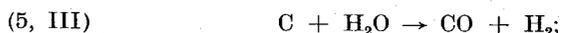
Partant d'un système ne contenant pas initialement de produits de la réaction, le taux obtenu lorsque cette réaction a atteint les conditions d'équilibre thermodynamique est un taux maximum, du moins pour une réaction effectuée en une seule opération et sans qu'il y ait eu ni séparation d'un produit de la réaction, ni recyclage.

Le fait de connaître le taux maximum, défini par les conditions d'équilibre thermodynamique qui caractérisent une réaction donnée, est très important ; car, si l'on connaît — en outre — l'influence des conditions opératoires sur la variation de ce taux, on peut en déduire la validité d'une réaction — notamment sur le plan industriel — et, comme nous le verrons par la suite, certains facteurs permettent de suivre l'évolution de la réaction réalisée à l'échelle industrielle.

Les conditions d'équilibre dépendent évidemment du type de la réaction mise en jeu et de la manière dont elle est utilisée.

D'une manière générale, les réactions qui sont accompagnées d'un dégagement de chaleur très élevé ou de la disparition d'une des phases initialement en présence, se produisent pratiquement de manière totale ; par contre, de nombreuses réactions se produisant en phase homogène sont limitées.

Ainsi, la réaction de la vapeur d'eau avec le carbone à haute température peut notamment donner lieu aux réactions suivantes :



La première des deux réactions peut se produire de manière pratiquement totale, c'est-à-dire jusqu'à disparition de la phase solide, et le rendement $\eta_{\text{C}^{(\text{CO}+\text{CO}_2)}}$ vis-à-vis du carbone peut pratiquement atteindre la

(1) Les compositions initiales sont supposées telles qu'elles puissent donner lieu à la même composition finale dans les deux cas considérés.

valeur unitaire. La réaction (6, III), qui a lieu en phase homogène, a par contre un rendement $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2}$ en H_2 , vis-à-vis d' H_2O , toujours inférieur à 1 ; en fin de réaction, tous les réactifs et produits mis en jeu sont encore présents en quantités plus ou moins notables.

L'étude faite jusqu'ici était essentiellement qualitative, mais la détermination très précise de la valeur du rendement thermodynamique correspondant à un processus donné est également possible dans de nombreux cas.

Ainsi, lorsque la constante d'équilibre d'une réaction, qui se produit en milieu homogène entre des composés gazeux à l'état parfait, est connue, on peut facilement calculer la composition du système à partir de la composition de départ ; on en déduit, grâce à la relation (4, III), le rendement à l'équilibre thermodynamique.

Les constantes d'équilibre s'obtiennent à partir des ΔG° de réaction, qui proviennent elles-mêmes des ΔG° standards de formation des composés prenant part à la réaction. On se reportera, à ce sujet, aux relations (86, I) et (100, I).

Dans le cas des systèmes réels, la détermination du rendement à l'équilibre thermodynamique implique la connaissance des coefficients de fugacité, conformément à (90, I), ou des coefficients d'activité, conformément à (91, I) ; ces coefficients doivent être connus pour toutes les substances prenant part à la réaction et dans les mêmes conditions que le système lui-même.

On trouvera le calcul relatif à certains de ces coefficients au chapitre suivant.

2. Influence des erreurs introduites par les ΔG° sur le calcul des K d'équilibre et des rendements.

ΔG° étant lié à la constante d'équilibre par une formule logarithmique, les erreurs, même faibles, relatives à ΔG° introduisent une imprécision notable dans le calcul des K d'équilibre et, par conséquent, dans les prédictions du rendement à l'équilibre.

Supposons, par exemple, que ΔG° soit connue à 500 cal/mole près et posons :

$$(7, \text{III}) \quad \Delta G^\circ = \Delta G^{\circ'} + 500;$$

$$(8, \text{III}) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K;$$

$$(9, \text{III}) \quad \Delta G^{\circ'} = -RT \ln K';$$

$\Delta G^{\circ'}$ et K' = respectivement, la valeur approximative de ΔG° et celle de K .

Il en résulte :

$$(10, \text{III}) \quad \Delta G^\circ - \Delta G^{\circ'} = RT \ln \frac{K'}{K} = 500 \text{ cal/mole};$$

Soit :

$$(11, \text{III}) \quad \ln \frac{K'}{K} = \frac{500}{RT} \cong \frac{250}{T}.$$

On établit, à partir de cette dernière relation, notamment que :

$$\text{si } T = 300 \text{ }^\circ\text{K}, \quad K' = 2,30 K,$$

$$\text{si } T = 500 \text{ }^\circ\text{K}, \quad K' = 1,65 K.$$

L'importance de l'erreur ainsi introduite dans la détermination du rendement à l'équilibre thermodynamique dépend évidemment de la stœchiométrie de la réaction et de la valeur prise par K .

Considérons la réaction :



Le rendement $x = \eta_{\text{B}}$ est lié à la constante d'équilibre K par :

$$(13, \text{III}) \quad x = \frac{K}{(1 + K)}.$$

Si K a une valeur très supérieure à 1 — ce qui correspond à $\Delta G^\circ \ll 0$ — l'erreur faite sur x pourra être considérée comme étant négligeable ; la réaction s'effectuera presque exclusivement de la gauche vers la droite et le rendement aura pratiquement comme valeur 1.

Si, par contre, K est très inférieure à 1 — soit $\Delta G^\circ > 0$ — l'erreur relative que l'on commet lors du calcul du rendement peut être notable.

On voit donc qu'une même erreur, absolue, faite sur ΔG° , peut donner lieu à des erreurs relatives bien différentes, lors du calcul du rendement, selon que ΔG° a une valeur positive ou négative.

Si ΔG° est connue à différentes températures, il en sera de même pour le rendement correspondant aux conditions d'équilibre. Supposons que ΔG° ne soit déterminée qu'avec une certaine imprécision, il peut être utile d'évaluer avec quelle erreur la température permettant d'obtenir un certain rendement est établie.

Utilisons les mêmes symboles que pour les relations (7, III) et

(11, III). La relation cherchée entre les températures T et T' est la suivante :

$$(14, \text{III}) \quad \frac{\Delta G^{o'}}{T'} = \frac{\Delta G^o}{T} = -R \ln K$$

soit :

$$(15, \text{III}) \quad \Delta T = T' - T = T \left(\frac{\Delta G^{o'} - \Delta G^o}{\Delta G^o} \right) = \frac{\Delta(\Delta G^o)}{\Delta G^o} T,$$

où :

$\Delta(\Delta G^o)$ = l'erreur absolue avec laquelle ΔG^o est connue.

Les relations précédentes, qui sont relatives à une valeur donnée du rendement — donc de la constante d'équilibre —, permettent de conclure que l'erreur absolue commise au cours du calcul de la température d'obtention d'un rendement fixé est proportionnelle à la valeur absolue de cette température et à l'erreur relative avec laquelle ΔG^o est connue.

3. Détermination de la température et de la pression de réaction à partir des ΔG^o de réaction.

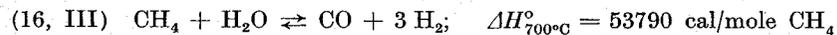
Le fait de connaître les ΔG^o de réaction en fonction de la température permet fréquemment de tirer d'intéressantes conclusions quant aux conditions opératoires à respecter pour parvenir à la réalisation d'une réaction donnée à l'échelle industrielle.

Les exemples qui suivent, illustrent ceci aussi bien dans le cas de réactions endothermiques que pour des réactions exothermiques. On trouvera encore d'autres exemples dans la partie de l'ouvrage consacrée aux critères de conduite des processus chimiques industriels.

a) Exemples de réactions endothermiques

Le cas des réactions endothermiques est tout particulièrement intéressant à étudier, car il correspond souvent à une température opératoire assez proche de celle pour laquelle ΔG^o a une valeur nulle.

Considérons ainsi la réaction :



C'est actuellement une des réactions les plus importantes pour l'élaboration de gaz de synthèse.

La connaissance des ΔG^o de formation de CO , H_2O et CH_4 permet d'aboutir à la valeur de ΔG^o , pour une réaction se produisant de 600 à 1 500 °K, selon une formule assez précise :

$$(17, \text{III}) \quad \Delta G^o = + 53717 - 60,25 T \text{ (}^\circ\text{K) cal/mole CH}_4.$$

Cette dernière relation montre que ΔG^o s'annule, dans le cas de la réaction (16, III), pour $T \cong 900$ °K. Il en résulte qu'à une telle température, la constante d'équilibre relative à (16, III) est égale à 1. Supposons, en outre, que la réaction se soit produite à partir d'un mélange équimoléculaire de CH_4 et de H_2O et à une pression absolue égale à 1 atmosphère ; la quantité de méthane transformé dans les conditions d'équilibre correspondra à environ 53 %.

Il convient de noter que la réaction considérée est fortement endothermique ; on peut, en conséquence, obtenir un rendement nettement plus élevé, en opérant à une température supérieure mais assez voisine de 900 °K. On conçoit, d'autre part, qu'il n'est pas avantageux de chercher à atteindre une température trop élevée, étant donné que la chaleur de réaction doit — dans le cas envisagé — provenir d'un échange par l'intermédiaire d'une paroi.

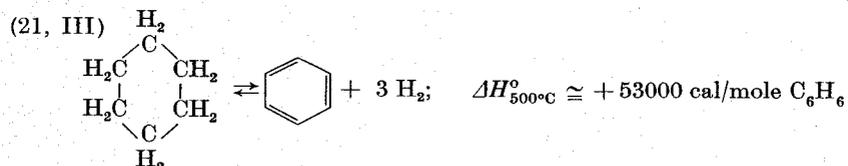
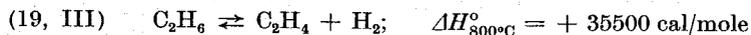
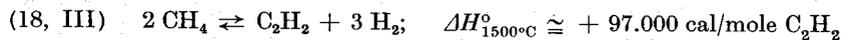
En fait, on opère, pour obtenir un rendement suffisant de CH_4 , à une température voisine de 700 °C et avec un excès de vapeur d'eau, car le prix de ce réactif est relativement faible.

Dans ces conditions, la réaction doit être catalysée — à l'aide d'un catalyseur au Ni — de sorte que la vitesse soit élevée et qu'il n'y ait pas formation de noir de fumée, provenant d'un cracking éventuel du méthane.

En ce qui concerne la pression opératoire, les seules considérations thermodynamiques suggéreraient une réaction à pression réduite, en faisant abstraction de toute notion de sécurité ; la réaction se produit, en effet, avec une augmentation du nombre des molécules et à l'état gazeux. Il convient toutefois de tenir compte du fait que les gaz de synthèse doivent être, dans une phase ultérieure, utilisés sous pression. C'est la raison pour laquelle, sachant que (16, III) est accompagnée d'une multiplication du nombre des molécules par un facteur 2, on comprime les gaz avant d'effectuer la réaction et on obtient ainsi un gain notable sur l'énergie à mettre en jeu. Par ailleurs, le méthane et la vapeur d'eau dont on dispose sont généralement sous pression. L'ensemble de ces considérations a eu pour résultat que les procédés les plus modernes, basés sur la réaction

(16, III), utilisent une pression de l'ordre de quelques dizaines d'atmosphères.

Les réactions de déshydrogénation des hydrocarbures, appliquées au stade industriel, constituent autant d'exemples fort intéressants. Ainsi :



Les réactions du type précédent sont toutes endothermiques. Partant, par exemple, des données fournies par VAN KREVELEN et CHERMIN et présentées au chapitre précédent, on obtient les ΔG° de formation correspondantes, exprimées en kcal/mole et pour T comprise entre 600° et 1500°K (1) :

$$\Delta G_{\text{CH}_4}^\circ \cong - 21160 + 25,87 T; \quad \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_2}^\circ \cong + 53356 - 15,46 T;$$

$$\Delta G_{\text{C}_2\text{H}_6}^\circ \cong - 24588 + 50,93 T; \quad \Delta G_{\text{C}_4\text{H}_8}^\circ \cong + 9451 + 18,89 T;$$

$$\Delta G_{\alpha\text{-C}_4\text{H}_8}^\circ \cong - 4793 + 67,54 T; \quad \Delta G_{\text{C}_6\text{H}_6}^\circ \cong + 23032 + 39,40 T;$$

$$\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^\circ \cong - 36623 + 138,76 T; \quad \Delta G_{\text{C}_4\text{H}_6}^\circ \cong + 15216 + 47,18 T.$$

Les données ci-dessus permettent d'établir la valeur des ΔG° de réaction, qui s'annule respectivement pour les valeurs de T indiquées ci-après :

$$\Delta G_{(18, \text{III})}^\circ \cong + 95676 - 67,20 T; \quad \Delta G^\circ = 0 \text{ a } T \cong 1440^\circ\text{K};$$

$$\Delta G_{(19, \text{III})}^\circ \cong + 34039 - 32,04 T; \quad \Delta G^\circ = 0 \text{ a } T \cong 1060^\circ\text{K};$$

$$\Delta G_{(20, \text{III})}^\circ \cong + 27825 - 28,14 T; \quad \Delta G^\circ = 0 \text{ a } T \cong 990^\circ\text{K};$$

$$\Delta G_{(21, \text{III})}^\circ \cong + 51839 - 91,58 T; \quad \Delta G^\circ = 0 \text{ a } T \cong 565^\circ\text{K}.$$

La connaissance de la température à laquelle la ΔG° de réaction s'annule, est très utile, car, à cette température, il correspond $K_{\text{eq}} = 1$,

(1) Cette détermination de valeurs thermodynamiques pourrait être faite également à l'aide du diagramme de FRANCIS, que nous verrons au prochain paragraphe.

les systèmes ayant pour constituants les réactifs et les produits d'une réaction donnée, présents à la fugacité unitaire, se trouvent dans les conditions d'équilibre thermodynamique, du moins vis-à-vis de la réaction considérée. Le pourcentage de produit utile atteint alors, au sein du système, la valeur de 33 %, en supposant — ce qui est raisonnable — que les gaz sont à l'état parfait. Ces résultats s'appliquent à chacune des réactions écrites ci-dessus.

On peut déterminer par le calcul, cependant, qu'à 1440°K et pour $P = 1 \text{ atm}$, le rendement maximum en acétylène que l'on puisse atteindre par la réaction de formation à partir du méthane, est égal à 66 %. A la même pression, mais à une température de 1400°K , le rendement maximum serait, par contre, de 26 % seulement. Une variation aussi marquée du rendement, alors que la variation de température est relativement faible, s'explique par le fait que la valeur absolue de ΔH° est, dans le cas considéré, très élevée.

En ce qui concerne la réaction de déshydrogénation de l'éthane en butène, le rendement maximum que l'on puisse espérer, en opérant à $P = 1 \text{ atm}$ et à la température correspondant à $\Delta G^\circ = 0$, a pour valeur $\sqrt{0,5}$, soit 70,7 %.

La réaction de déshydrogénation du cyclohexane en benzène a, dans les mêmes conditions, un rendement maximum égal à 75 %.

Ces données montrent que, pour donner lieu à un rendement suffisant en un seul contact, les réactions endothermiques considérées ci-dessus doivent être réalisées à une température supérieure, égale ou tout au plus légèrement inférieure à la température pour laquelle $\Delta G^\circ = 0$.

La température de réaction est même, en fait, choisie selon des considérations étrangères à la thermodynamique; on doit, en effet, envisager les moyens disponibles pour fournir la chaleur de réaction, la résistance des matériaux, la stabilité des produits et des catalyseurs mis éventuellement en jeu.

Ainsi, dans le cas de la formation de l'acétylène à partir du méthane, la chaleur nécessaire à la réaction peut-elle très difficilement provenir d'un échange à travers une paroi, étant donné que la valeur minimum de la température de réaction est très élevée. On utilise, de ce fait, un arc électrique — procédé que l'on avait adopté notamment à Hüls, en Allemagne, pour les premières installations industrielles avant la dernière guerre mondiale [30, 46] — ou la combustion partielle du méthane, en introduisant, en mélange avec ce gaz, de l'oxygène en défaut — comme

pour le procédé thermiquement autonome de SACHSSE [3, 46, 82] — ou encore en envoyant l'hydrocarbure dans une enceinte de matière réfractaire préchauffée — comme pour le procédé WULFF [8, 46] —. De toutes façons, la chaleur nécessaire à la réaction est donc fournie dans le réacteur lui-même et la température peut atteindre des valeurs supérieures à 1 440 °K — par exemple, 1 500 °C —. A cette dernière température, l'emploi d'un catalyseur devient superflu. Certains procédés modernes, toutefois encore à l'étude, font appel à un arc à plasma, ce qui permet d'atteindre des températures notablement plus élevées [25]. Récemment, on a également proposé [72 bis] de réaliser (18, III) dans un réacteur en graphite, chauffé extérieurement par un procédé électrique.

Les procédés industriels d'élaboration de l'éthylène à partir de l'éthane font généralement appel à des réacteurs tubulaires, la chaleur de réaction étant fournie par échange au travers de la paroi. La température est, de ce fait, limitée : à 800 °C, la réaction peut encore être effectuée sans catalyseur.

En ce qui concerne la production du butadiène à partir du *n*-butène, il convient de limiter la température à une valeur de 600-650 °C, soit environ 120 à 70° en-dessous de la température pour laquelle ΔG° s'annule, de manière à limiter la formation de produits secondaires et de produits de décomposition des réactifs. On parvient à un rendement plus élevé en opérant à pression réduite, puisque la réaction se produit avec une augmentation du nombre des molécules ; mieux encore, on fait appel à un diluant — la vapeur d'eau — qui a pour conséquence de réduire la pression partielle de chacun des réactifs. La chaleur de réaction est obtenue, dans ce dernier cas, en préchauffant le gaz diluant, dont on emploie alors un gros excès. Il convient, en outre, de catalyser la réaction.

La réaction (21, III), qui correspond à la déshydrogénation du cyclohexane en benzène, peut, par contre, être effectuée sans inconvénient à une température supérieure à celle où $\Delta G^\circ = 0$ — soit 565 °K. On opère, pratiquement à 450-500 °C, de manière que la vitesse de réaction soit suffisamment élevée ; dans ces conditions, le rendement à l'équilibre est, lui aussi, très élevé. Cependant, étant donnée la valeur relativement faible de la température, la réaction doit être catalysée.

Les pressions mises en œuvre pour réaliser les réactions considérées ci-dessus sont généralement assez faibles.

Une étude plus approfondie et basée sur des considérations thermodynamiques permet d'aboutir à des conclusions autres que celles relatives à la température opératoire des processus précédents.

Ainsi, on établit à l'aide du diagramme de FRANCIS, étudié au paragraphe (III, 4), qu'au-dessus de 1 600 °K, environ, l'instabilité thermodynamique de l'acétylène est inférieure à celle de tous les autres hydrocarbures. Ceci explique, au moins partiellement, le fait que les procédés exploitant la réaction (18, III) fonctionnent vers 1 500 °C et fournissent un pourcentage limité d'hydrocarbures autres que C_2H_2 et CH_4 non converti.

Le diagramme de FRANCIS permet également de conclure que la préparation de l'acétylène et de l'éthylène est, du point de vue thermodynamique, plus avantageuse en partant de paraffines supérieures qu'en utilisant le méthane ou l'éthane. En effet, à la température nécessitée par la synthèse, les ΔG° et ΔH° des réactions ont une valeur qui diminue lorsque le nombre des atomes de carbone de la paraffine de départ augmente, dans une série donnée, par exemple linéaire.

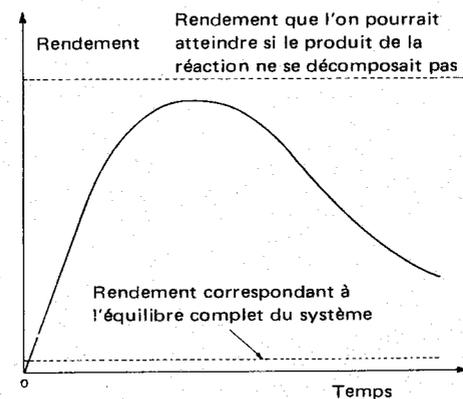


FIG. (2, III). — Représentation qualitative de la variation du rendement en fonction du temps de réaction, lorsque le produit de la réaction souhaitée n'est pas thermodynamiquement stable dans les conditions opératoires.

Les réactions (18-21, III), étudiées dans le présent paragraphe, se rapportent toutes au cas où les produits obtenus sont thermodynamiquement instables dans les conditions de température où ils sont préparés. Cette instabilité est établie vis-à-vis des éléments qui constituent la molécule. Si l'équilibre thermodynamique absolu était atteint — ce qu'on peut calculer en tenant compte des réactions de formation de chaque carbure à partir de ses éléments — le rendement en produit conforme aux proces-

sus envisagés serait dérisoire : on n'obtiendrait, à l'équilibre, que du carbone et de l'hydrogène.

L'allure de la courbe représentant le rendement en fonction du temps réactionnel est donnée à la figure (2, III) ; elle est valable pour l'ensemble des processus étudiés ici.

Il convient donc de limiter le temps de réaction pour parvenir à des taux satisfaisants. Il faudra parfois faire appel à des catalyseurs spécifiques de manière à éviter que les substances mises en jeu ne se décomposent selon certaines réactions secondaires.

Compte tenu du fait que la vitesse des réactions, qu'il s'agisse de la réaction principale ou des réactions secondaires, augmente avec la température, il convient de maîtriser d'autant plus étroitement le temps de contact que la température opératoire est élevée. Ainsi, les réactifs mis en jeu par la préparation de l'acétylène à partir du méthane ne séjournent-ils dans la zone réactionnelle, portée à haute température, que pendant quelques millisecondes. A la sortie des réacteurs, les produits sont immédiatement refroidis par un violent courant d'eau, de sorte que le système cesse d'évoluer.

Les considérations précédentes permettent de conclure qu'il est donc possible d'obtenir un rendement, en un produit donné, supérieur à la quantité que laisse prévoir l'équilibre thermodynamique absolu du système.

La réaction suivante constitue un autre exemple intéressant de processus endothermique :



Il y correspond, lorsque T est comprise entre 600 et 1 500 °K :

$$\Delta G^\circ = + 21543 - 3,01 T \text{ (}^\circ\text{K) cal/mole NO.}$$

A 5 000 °K, ΔG° a encore une valeur faible mais positive — égale à 6 807 cal/mole selon [81]. On voit donc qu'il ne sera possible d'obtenir un mélange gazeux, contenant quelques pourcents de NO, à partir de l'air, qu'à une température très élevée.

Ainsi, à 2 000 °C, l'équilibre thermodynamique ne correspond qu'à un mélange où 1 % seulement de NO est présent. Comme la réaction se produit sans changement du nombre des molécules, l'augmentation de la pression n'a pas d'influence notable sur la position de l'équilibre. C'est une des raisons pour lesquelles la réalisation industrielle de la réaction (22, III) paraît actuellement dénuée d'intérêt. Il fut un temps où cette réaction eut

des applications industrielles, dans des cas tout à fait particuliers, notamment lorsque, disposant d'énergie électrique à bas prix, il ne pouvait en être fait un meilleur usage.

L'oxyde d'azote NO — qui sert à la préparation de l'acide nitrique — est obtenu industriellement à partir de l'oxydation de l'ammoniac par l'air ; étant donné les considérations précédentes, on utilise de manière préférentielle ce mode opératoire en dépit du prix de l'ammoniac.

b) Exemples de réactions exothermiques très favorisées.

Nous examinerons plus particulièrement, parmi les réactions exothermiques auxquelles correspond un ΔG° toujours négatif pour le domaine de température ayant un intérêt pratique, celles qui permettent d'obtenir des corps thermodynamiquement stables dans les conditions opératoires.

Considérons comme exemple la réaction de synthèse de l'acide chlorhydrique à partir de ses éléments :



Il y correspond, pour T comprise entre 600 et 1 500 °K :

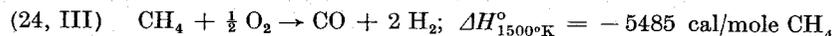
$$\Delta G_{\text{HCl}}^\circ = - 22460 - 1,56 T \text{ (cal/mol)}$$

On est en présence d'une réaction exothermique et, thermodynamiquement, très favorisée, même aux températures élevées, puisque ΔG° est toujours de valeur négative. Le produit de la réaction étant stable par rapport à ses éléments constitutifs et aucune réaction secondaire n'étant à craindre, on pourra opérer à température élevée. Dans les conditions adiabatiques, la température atteint environ : $21\,000/7 = 3\,000$ °C. A cette température, l'acide chlorhydrique est partiellement dissocié, mais la molécule se reforme spontanément au cours du refroidissement qui suit ; ainsi, il suffit que les gaz sortent de la zone réactionnelle à 1 000 °C. Dans ces conditions, la constante d'équilibre relative à (23, III) est égale à $1,45 \times 10^4$. Nous examinerons à nouveau cette réaction dans la partie de cet ouvrage consacrée aux critères de réalisation industrielle des processus chimiques ; les aspects cinétiques et technologiques en seront alors discutés.

Considérons, par contre, le cas où les réactifs utilisés peuvent également donner naissance à d'autres produits que ceux correspondant à la réaction souhaitée.

Le processus de préparation des gaz de synthèse, CO et H₂, à partir du méthane et de l'oxygène, est un exemple de réactions multiples.

Selon ce processus, la réaction souhaitée est la suivante :

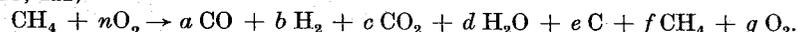


Cependant, CH₄ et O₂ peuvent réagir également entre eux pour donner naissance à divers produits, tels que CO, H₂O, C, C₂H₂, CH₂O, etc.

Il convient donc d'examiner dans quelles conditions CH₄ et O₂ peuvent éventuellement donner naissance à un système dont la composition à l'équilibre thermodynamique absolu correspondrait à un rendement suffisamment élevé en CO et H₂ vis-à-vis de CH₄ et O₂.

On remarquera tout d'abord qu'à une température suffisamment élevée, les seuls produits thermodynamiquement stables par rapport à leurs éléments et pouvant provenir d'une réaction entre CH₄ et O₂, sont : CO, CO₂ et H₂O. Il faut également tenir compte qu'à haute température, le méthane se décompose en ses éléments, l'hydrogène et le carbone, et qu'un faible pourcentage de méthane peut se trouver présent dans les conditions d'équilibre absolu, en particulier si l'on opère sous pression. La réaction globale qui suit permet alors d'étudier le système considéré dans son ensemble :

(25, III)



On devra, de plus, examiner si le processus peut être rendu thermiquement autonome dans le domaine de température qui permettrait d'obtenir un rendement satisfaisant à l'équilibre.

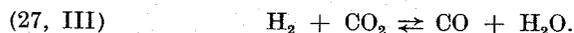
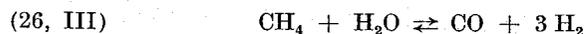
Si l'on admet comme données la pression opératoire, la composition du mélange de départ et la température initiale, les variables restant à définir pour fixer les conditions de réaction sont au nombre de 8, en comptant la température à l'équilibre.

En opérant avec un défaut d'oxygène, par rapport aux conditions et stœchiométriques de combustion totale du méthane, le pourcentage d'oxygène restant présent à l'équilibre sera négligeable. Supposons que l'on soit, par ailleurs, dans des conditions telles qu'il ne puisse se produire de carbone à l'état d'élément, à l'équilibre ; le nombre des variables à déterminer devient alors égal à 6. Il conviendra de vérifier, « a posteriori », que l'hypothèse relative à l'absence de carbone est bien fondée.

Six équations suffisent donc pour déterminer l'état du système. Il s'agit, tout d'abord, des relations fournies par le bilan de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Il faut y associer la relation exprimant le bilan

thermique et deux relations représentant les conditions d'équilibre, de sorte que tous les constituants présents à l'équilibre soient pris en considération.

MAYLAND et HAYS [61] ont choisi, dans leur étude de cet équilibre, les deux équations :



L'équilibre suivant permet de vérifier l'hypothèse relative à l'absence de carbone à l'état élémentaire — c'est-à-dire de noir de fumée — :



On peut aussi choisir l'équilibre :



Cette dernière relation se déduit, en effet, des trois équations qui la précèdent en les combinant deux à deux.

L'équilibre (28, III) permet d'écrire qu'il n'y aura pas formation de noir de fumée, si l'inégalité suivante est vérifiée : $(P_{\text{CO}}^2/P_{\text{CO}_2}) < K_{(28, \text{III})}$.

Les figures (3, III), (4, III) et (5, III) représentent certains des résultats obtenus par MAYLAND et HAYS. Ces résultats ont comme base l'hypothèse que les gaz sont à l'état parfait, ce qui est raisonnable étant donné les hautes températures auxquelles ont lieu les réactions considérées.

Les données dont on dispose ainsi prouvent que les réactions peuvent être réalisées avec un rendement suffisant en gaz de synthèse et sans qu'il y ait formation de noir de fumée.

Il convient de noter que le rendement rapporté à CH₄ et O₂ diminue lorsque la pression augmente. Le rendement, vis-à-vis de CH₄, augmente avec la température, tandis que le rendement rapporté à O₂ diminue dans les mêmes conditions.

Ces résultats sont aisément démontrables en considérant l'équilibre (26, III), qui doit se déplacer vers la gauche lorsque la pression est plus forte ou que la température est moins élevée. Si l'on veut obtenir une température de réaction plus élevée et conforme aux conditions d'adiabaticité, il faudra opérer avec un rapport O₂/CH₄ plus élevé, ce qui aura comme conséquence une formation plus importante de CO₂ et H₂O. Le rendement rapporté à l'oxygène diminue donc, lorsque la température de réaction est plus élevée.

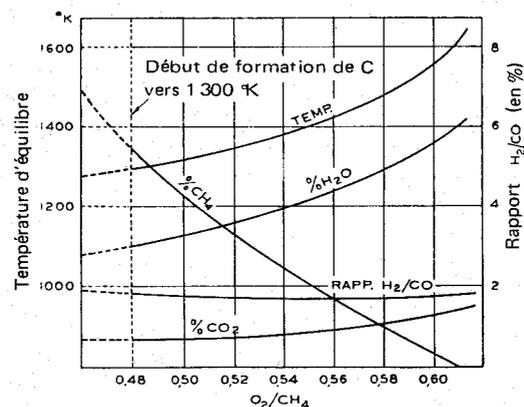


FIG. (3, III). — Conditions d'équilibre relatives à la réaction adiabatique pouvant avoir lieu entre CH_4 et O_2 . Température de préchauffage : 540°C . Pression opératoire : $P = 20$ atm. Les valeurs correspondant à cette figure sont tirées de l'ouvrage de MAYLAND et HAYS [61].

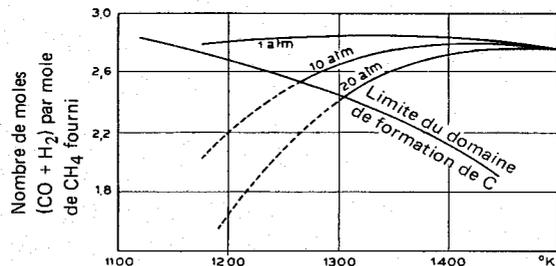


FIG. (4, III). — Rendement en $(\text{CO} + \text{H}_2)$, rapporté à la quantité de CH_4 fourni pour réaliser la réaction adiabatique ayant lieu entre CH_4 et O_2 . Température de préchauffage : 540°C . Valeurs provenant de l'ouvrage de MAYLAND et HAYS [61].

Les procédés industriels sont réalisés sous une pression de l'ordre de 20 à 30 atm pour une raison analogue à celle énoncée lors de l'étude de la réaction (16, III) ; la température est entre $1\,400$ et $1\,500^\circ\text{C}$. Dans ces conditions, il n'est pas nécessaire de faire appel à des catalyseurs. On obtient des résultats satisfaisants, lorsque $\text{O}_2/\text{CH}_4 > 0,6$.

Il convient également de déduire de l'étude thermodynamique des

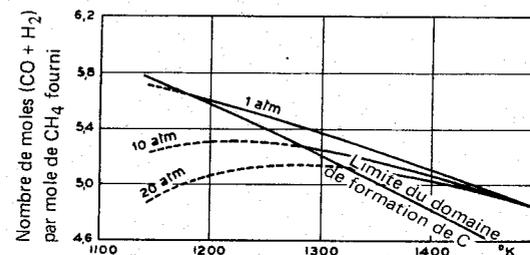


FIG. (5, III). — Rendement en $(\text{CO} + \text{H}_2)$, rapporté à la quantité d' O_2 mis en jeu pour réaliser la réaction adiabatique se produisant entre CH_4 et O_2 . Température de préchauffage : 540°C . Valeurs provenant de l'ouvrage de MAYLAND et HAYS [61].

réactions, l'influence des conditions de refroidissement sur la composition du système. L'abaissement de température déplace, en effet, les équilibres et, en dessous d'une certaine limite, le système se trouve dans le domaine de formation de noir de fumée, qui correspond au déplacement vers la gauche de l'équilibre de BOUDOUARD (28, III).

Ces résultats apparaissent clairement sur la figure (6, III).

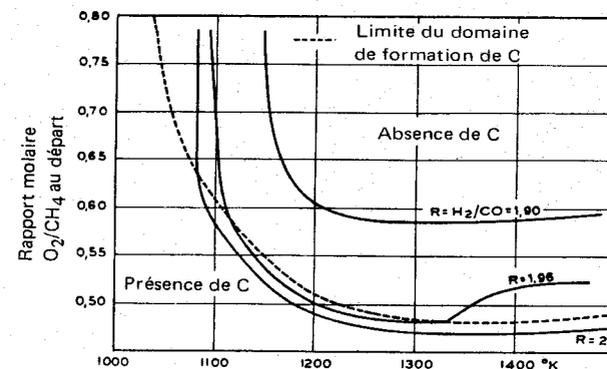


FIG. (6, III). — Représentation des conditions d'équilibre isotherme pour la réaction ayant lieu entre O_2 et CH_4 à $P = 20$ atm, d'après MONTGOMERY, WEINBERGER et HOFFMANN [66].

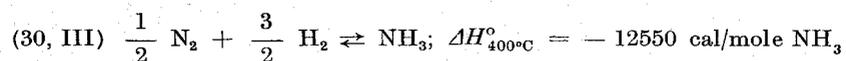
Le système devra donc être refroidi de manière qu'il atteigne rapidement une température correspondant à une vitesse pratiquement nulle pour les réactions qui doivent être évitées.

NATTA et PIONTELLI [69] avaient déjà effectué une étude semblable à celle qui précède, en considérant la réaction entre CH_4 , O_2 et H_2O . La présence de vapeur d'eau permet d'obtenir facilement un rapport $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$, qui correspond à un gaz directement utilisable pour la synthèse de CH_3OH .

Jusqu'ici, il a été supposé que le système atteint l'équilibre thermodynamique absolu valable pour la température opératoire. En fait, cette hypothèse n'est pas obligatoirement fondée. On ne pourra donc mieux préciser les conditions opératoires et discuter la nature des phénomènes qui peuvent se produire au cours de la réaction, qu'en tenant compte également des facteurs cinétiques et technologiques, et en considérant — au moins, selon certains aspects — le mécanisme des réactions considérées dans leur ensemble. Ces remarques seront prises à nouveau en considération et développées dans le volume de cet ouvrage consacré à l'étude de la mise en œuvre des processus industriels.

c) *Exemples de réactions exothermiques soumises à des conditions d'équilibre.*

La synthèse de l'ammoniac et celle du méthanol sont des exemples typiques de réaction exothermique équilibrée :



avec, dans le domaine de T compris entre 300 et 600 °K :

$$\Delta G^\circ = -11606 + 24,56 T \text{ (}^\circ\text{K) cal/mole NH}_3$$



avec, dans le domaine de T compris entre 300 et 600 °K :

$$\Delta G^\circ = -22858 + 56,02 T \text{ (}^\circ\text{K) cal/mole CH}_3\text{OH}$$

Les ΔG° correspondant à ces réactions s'annulent respectivement pour 200 et 140 °C, environ. Dans les deux cas, il ne se produit aucune réaction, même à l'aide des catalyseurs les plus efficaces dont on dispose à l'échelle industrielle, lorsqu'on opère à la température où ΔG° s'annule.

La vitesse de réaction est favorisée en élevant la température, mais les réactions sont déplacées dans un sens défavorable conformément au signe positif des ΔG° .

Les réactions considérées se produisant selon une diminution du nombre des molécules, il conviendra d'opérer sous pression pour aboutir à des rendements satisfaisants, bien que $\Delta G^\circ > 0$. Les cas envisagés correspondent à des pressions opératoires de plusieurs centaines d'atmosphères. De cette manière, le rendement susceptible d'être atteint dans les conditions d'équilibre thermodynamique augmente et la valeur instantanée de ΔG diminue, à composition donnée. ΔG° demeure évidemment inchangée.

On peut calculer la pression opératoire à partir de la température et du rendement maximum à atteindre en un seul passage. Un tel calcul ne peut être correctement effectué qu'en tenant compte du comportement imparfait des gaz. On consultera, à ce sujet, le chapitre IV du présent volume.

D'autres exemples du même type sont constitués par les processus industriels suivants : synthèse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à partir de C_2H_4 en présence de vapeur d'eau, réaction de transformation de CO en CO_2 et H_2 à l'aide de la vapeur d'eau, réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 . On trouvera une description détaillée de ces réactions dans une autre partie de ce même ouvrage.

4. Diagramme de Francis. Stabilité relative des hydrocarbures et des autres composés organiques.

L'étude thermodynamique des réactions ne mettant en jeu que les hydrocarbures et leurs éléments constitutifs est facilitée par l'emploi du diagramme de FRANCIS [23] ; il en est de même pour la détermination de la stabilité relative des hydrocarbures.

Ce diagramme, représenté à la figure (7, III), donne les valeurs des $\Delta G^\circ/n$ de formation des hydrocarbures. n symbolise le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule de l'hydrocarbure considéré.

La raison pour laquelle les ΔG° de formation sont divisés par n , sur ce diagramme, s'explique en prenant pour exemple la réaction (18, III), qui correspond à la préparation de l'acétylène à partir du méthane. Nous considérerons que l'acétylène est thermodynamiquement plus stable que le méthane, si ΔG° a, pour la réaction considérée, une valeur négative. On peut lire la ΔG° de réaction relative à une température donnée, sur le diagramme de FRANCIS, du moins à un facteur n près ; en effet, la

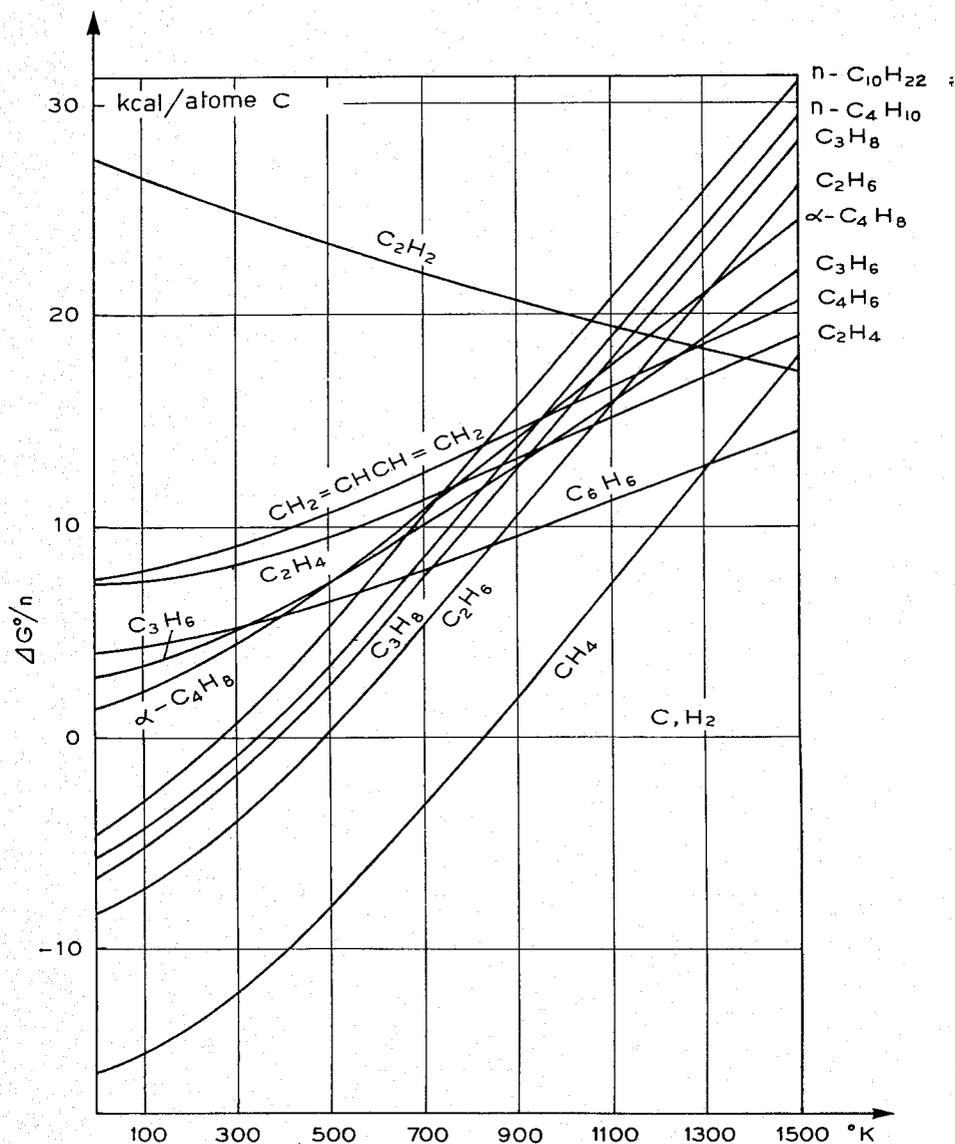


FIG. (7, III). — Diagramme de FRANCIS, relatif aux hydrocarbures.

différence d'ordonnée entre la courbe de l'acétylène et celle du méthane est égale à :

$$\frac{\Delta G^\circ}{2} = \frac{\Delta G^\circ_{C_2H_2}}{2} - \frac{\Delta G^\circ_{CH_4}}{1}$$

D'une manière générale, nous considérerons qu'un hydrocarbure $C_\gamma H_\delta$, supposé à l'état gazeux, est thermodynamiquement plus stable que l'hydrocarbure $C_\alpha H_\beta$, supposé également à l'état gazeux, lorsque ΔG° a une valeur négative en ce qui concerne la réaction suivante :



où :

$$a\alpha = b\gamma; a\beta = b\delta + 2c.$$

Il convient de noter que la représentation des ΔG° vis-à-vis de la température serait très différente de celle donnée par le diagramme de FRANCIS, si la valeur des ΔG° des composés n'était pas divisée par le nombre des atomes de carbone qui les constituent. Les points d'intersection des différentes courbes auraient, alors, des coordonnées elles aussi différentes.

Il faut encore noter que l'interprétation correcte du diagramme de FRANCIS implique l'examen des valeurs de $\Delta G^\circ/T$ — et non de ΔG° seulement —, lorsque la variation de la stabilité thermodynamique d'un composé est à étudier en fonction de la température ; en effet,

$$\ln K = -\Delta G^\circ/RT.$$

Il résulte de ce qui précède que le diagramme de FRANCIS peut servir à l'étude thermodynamique des réactions de transformation des hydrocarbures. Ainsi, on peut directement déduire de ce diagramme les ΔG° des réactions (18-21, III) et la température pour laquelle ces ΔG° s'annulent.

Le diagramme de FRANCIS met également en évidence la stabilité relative des hydrocarbures, entre eux et vis-à-vis de leurs éléments constitutifs. On notera, en particulier, que seules les paraffines sont thermodynamiquement stables vis-à-vis de leurs éléments et correspondent à des $\Delta G^\circ < 0$. C'est la raison pour laquelle les hydrocarbures naturels ne contiennent pas de composés non saturés — oléfines ou dioléfines — légers.

Les courbes qui correspondent aux *n*-paraffines sont à peu près parallèles. Lorsque le nombre des atomes de carbone croît, ces courbes tendent vers une position limite. Calculée par la méthode de contribution

des radicaux, cette courbe limite est assimilable à deux segments de droite dont les équations coïncident avec celles relatives au groupe $-\text{CH}_2-$, telles qu'on peut les établir à partir des données de la table (1, II).

Aux températures plus élevées, les composés non saturés deviennent plus stables que les composés saturés ; c'est la raison pour laquelle, ainsi qu'on l'a vu au paragraphe précédent, la préparation de composés non saturés à partir des carbures saturés s'effectue à température élevée.

A basse température, l'acétylène est thermodynamiquement très instable vis-à-vis de ses éléments constitutifs : $\Delta G^\circ \gg 0$. C'est la raison pour laquelle ce composé, comprimé à quelques atmosphères seulement, peut donner lieu à de violentes explosions sous l'action d'un phénomène initiateur fortuit ; la valeur de ΔH qui correspond à la formation de l'acétylène est, en outre, très élevée. Lorsque la température est plus haute, l'instabilité thermodynamique de l'acétylène diminue et devient même inférieure à celle des autres hydrocarbures dès que $T > 1\ 600$ °K.

Il convient de remarquer qu'à la température ambiante, il existe notamment l'échelle suivante de stabilité thermodynamique :

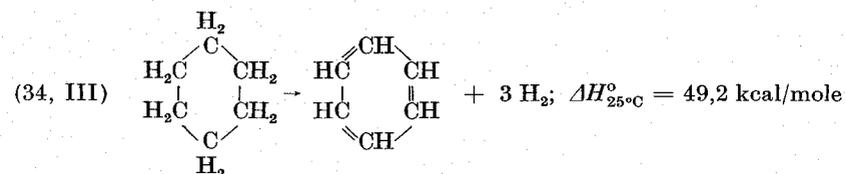
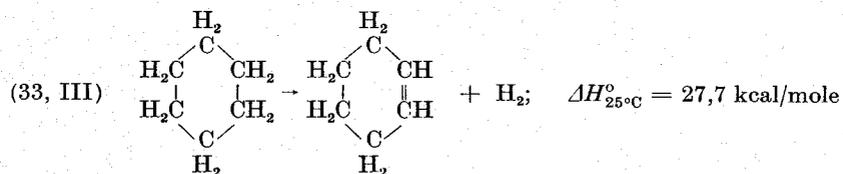
éthane > benzène > éthylène > butadiène \gg acétylène.

La grande stabilité du benzène par rapport à l'éthylène subsiste à toute température ; elle est due, comme il est bien connu, aux phénomènes de conjugaison qui confèrent au noyau aromatique, grâce à une délocalisation des électrons, une énergie de résonance élevée.

Il est très utile de savoir reconnaître quand de tels phénomènes ont lieu, non seulement dans le cas des composés aromatiques, mais aussi pour toute molécule, radical ou ion, dans la mesure où la nature des produits susceptibles de résulter d'un processus donné et la réactivité d'un composé dans un milieu donné en dépendent.

Nous nous limiterons, dans ce paragraphe, à quelques exemples relatifs à des molécules ; on trouvera des exemples relatifs aux ions et aux radicaux dans le prochain paragraphe.

Considérons les réactions suivantes :



On détermine par le calcul que les ΔG° de réaction ont respectivement pour valeur :

$$\begin{aligned} \Delta G_{(33, \text{III})}^\circ &= 28637 - 34,99 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre } 300 \text{ et } 600 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= 29015 - 35,53 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre } 600 \text{ et } 1\ 500 \text{ }^\circ\text{K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{(34, \text{III})}^\circ &= 51005 - 90,19 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre } 300 \text{ et } 600 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= 51839 - 91,58 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre } 600 \text{ et } 1\ 500 \text{ }^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Les relations précédentes permettent d'observer qu'au delà d'environ 400 °K, la seconde réaction est plus favorisée que la première. Le benzène devient alors plus stable, thermodynamiquement parlant, que le cyclohexène ; c'est la raison pour laquelle les processus industriels utilisés en pétrochimie pour l'élaboration du benzène selon la réaction (34, III) sont menés vers 450-500 °C et engendrent des hydrocarbures aromatiques et non des oléfines ou des dioléfiniques cycliques.

On notera que la valeur de ΔH° est trois fois plus élevée dans le cas de la déshydrogénation du cyclohexane en cyclohexène que dans le cas de la déshydrogénation du cyclohexane en benzène. La différence est précisément égale à l'énergie de résonance E_r du benzène à 25 °C (1) :

$$(35, \text{III}) \quad E_r = 3 \Delta H_{(33, \text{III})}^\circ - \Delta H_{(34, \text{III})}^\circ = 34 \text{ kcal/mole}$$

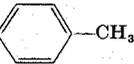
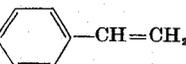
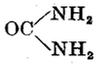
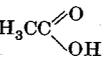
Les phénomènes de stabilisation par délocalisation des électrons se rencontrent non seulement dans les composés aromatiques mais aussi dans les composés à doubles liaisons conjuguées, ou à liaisons non saturées adjacentes à des hétéroatomes possédant des doublets électroniques susceptibles de se déplacer.

(1) Il serait plus conforme à cette définition de nommer E_r , enthalpie de résonance.

Ainsi, l'énergie de résonance du butadiène est égale à environ 3 kcal/mole ; celle du furanne s'élève à 20 kcal/mole et celle de l'urée a pour valeur 30 kcal/mole. On se reportera à la table (1, III) pour les autres composés.

TABLE (1, III)

Energie de résonance correspondant à quelques composés caractéristiques. Les valeurs ci-dessous sont exprimées en kcal/mole ; elles proviennent de l'ouvrage de WHELAND [105] et des auteurs qu'il cite.

Benzène		36	butadiène—1,3 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	2,7-3,0
Toluène		35	pentadiène—1,3 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	4
Styrène		38	urée 	30-33
Thiophène		28-29	anhydride carbonique $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	27
Furanne		16-22	acide acétique 	13-14
Pyranne		21-24		

Prenons comme exemple l'énergie de résonance du butadiène. On en détermine la valeur en calculant la différence entre le double de la chaleur d'hydrogénation du butène — soit $2 \times 30,3$ kcal/mole — et la chaleur d'hydrogénation du butadiène — soit 57,1 kcal/mole —. Il convient de noter que l'énergie correspondant à la stabilisation du butadiène peut être attribuée au fait que l'énergie de la liaison $\text{CH}-\text{CH}$ de ce composé est supérieure à celle des liaisons simples $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ de la paraffine correspondante [17] : la liaison simple du butadiène correspond, en effet, à deux atomes de carbone hybridés sp^2 , tandis que, dans le cas du carbure saturé, il s'agit de deux atomes de carbone hybridés sp^3 .

En ce qui concerne l'urée et les autres composés dont il n'est pas possible de mesurer directement la chaleur d'hydrogénation, l'énergie de résonance doit être déterminée en établissant la différence entre la chaleur de combustion, telle qu'elle se calcule à partir des éléments constituant

le composé, et la chaleur de combustion effective. On considère les groupes $>\text{C}=\text{O}$ comme étant de type cétonique pour ce mode de détermination [105].

On attribue également à un phénomène de délocalisation un autre cas de stabilisation : celui des hydrocarbures non saturés, ayant des éléments de substitution sur les atomes de carbone non saturés.

Ainsi, considérons la ΔG° de formation du butène-1 et de l'isobutène :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{butène-1}}^\circ &= -1835 + 62,61 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 300 et } 600 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= -4793 + 67,54 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 600 et } 1\,500 \text{ }^\circ\text{K} \\ \Delta G_{\text{isobutène}}^\circ &= -4843 + 63,54 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 300 et } 600 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= -9001 + 70,47 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 600 et } 1\,500 \text{ }^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Dans les intervalles de température considérés, l'isobutène est constamment plus stable que le butène-1, du point de vue thermodynamique.

Le même phénomène se produit, lorsque le radical de substitution est un autre alkyl que le méthyle ; le 2-éthylbutène-1 est, par exemple, plus stable que l'hexène-1.

Par contre, cette augmentation de la stabilité ne s'observe pas si les éléments de substitution ne sont pas sur les carbones modifiés par une double liaison ; ainsi, la stabilité thermodynamique du 3-méthylbutène-1 n'est guère différente de celle du pentène-1, conformément aux ΔG° de formation indiquées ci-dessous :

pentène-1

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -7118 + 87,04 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 300 et } 600 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= -10706 + 93,02 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 600 et } 1\,500 \text{ }^\circ\text{K} \end{aligned}$$

3-méthylbutène-1

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -8141 + 89,36 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 300 et } 600 \text{ }^\circ\text{K} \\ &= -12029 + 97,22 T \text{ cal/mole,} \\ &\text{lorsque } T \text{ est comprise entre 600 et } 1\,500 \text{ }^\circ\text{K} \end{aligned}$$

On attribue, dans ce cas également, l'augmentation de stabilité à des phénomènes de résonance qui résulteraient, selon certains auteurs, d'un type particulier de conjugaison — nommé par MULLIKEN, « hyperconjugaison » [68].

L'étude des phénomènes d'hyperconjugaison permet d'arriver à des conclusions intéressantes, quant aux valeurs relatives des chaleurs d'hydrogénation des oléfines. En effet, sachant que l'énergie de résonance peut se mesurer à l'aide de la différence de chaleur d'hydrogénation entre le composé considéré et le composé de base qui lui correspond, on s'explique notamment la raison pour laquelle la chaleur d'hydrogénation de l'éthylène est supérieure à celle des oléfines supérieures. On consultera, à cet égard,

TABLE (2, III)

Valeur de quelques chaleurs de réaction relatives à l'hydrogénation en phase gazeuse à $T = 82^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ atm}$.

Composé	Formule	$-\Delta H$ kcal/mole	Référence bibliographique
éthylène	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	32,82	[47]
Oléfines possédant un carbone monosubstitué, associé à une double liaison			
propylène	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	30,12	[48]
butène-1	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	30,34	[48]
heptène-1	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	30,14	[49]
3,3-diméthylbutène-1	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$	30,34	[19]
acide acrylique (*)	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	30,35	[88]
styrène (**)	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	28,6	[67]
Oléfines possédant deux substitutions au voisinage immédiat de la double liaison			
isobutène	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	28,39	[48]
2-méthylbutène-1	$\text{CH}_2=\text{CCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$	28,49	[49]
trans-butène-2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	27,62	[48]
cis-butène-2	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	28,57	[48]
acide métacrylique (*)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	28,24	[88]

(*) En phase liquide, à 25°C .

(**) En partant de l'éthylbenzène.

la table (2, III), qui permet, en outre, de remarquer que la valeur de la chaleur d'hydrogénation des *alpha*-oléfines ayant un seul radical alkyl substitué sur l'atome de carbone non saturé, est supérieure aux valeurs correspondant à des oléfines ayant deux radicaux liés aux carbones non saturés. La valeur assez faible de la chaleur d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène, par comparaison avec tous les autres oléfines ne possédant qu'un radical substitué, est due au fait que le doublet π matérialisant la double liaison est conjugué au noyau aromatique.

Il convient aussi de mentionner que, si le noyau de toluène est attaqué plus rapidement que celui du benzène par les réactifs accepteurs d'électrons — en particulier, lors des réactions de nitration — ceci est dû à l'augmentation de la densité électronique, provoquée par la présence du radical méthyle.

Une raison analogue permet d'expliquer pourquoi le propylène est plus actif que l'éthylène, de même que l'isobutène est plus réactif que le butène-1, dans les processus mettant en jeu un mécanisme de type cationique.

Cette réactivité est, en outre, influencée par l'effet de donneur d'électrons que possède le radical méthyle, ce qui engendre une polarisation du noyau de toluène et de la double liaison du propylène.

On peut, cependant, expliquer l'effet des radicaux alkyls sur la valeur de la réactivité chimique, sans introduire la notion d'hyperconjugaison — telle qu'elle est définie par MULLIKEN —. De nombreux auteurs estiment même que l'hyperconjugaison ne joue pratiquement aucun rôle, lorsqu'il s'agit de molécules neutres [17].

Le cas des paraffines et des oléfines cycliques est également intéressant. Les données qui sont présentées à la table (11, II), permettent notamment de conclure que les cycles saturés à trois atomes de carbone sont thermodynamiquement moins stables que les cycles saturés à six atomes. En effet, les paraffines cycliques possédant un noyau constitué par trois atomes de carbone — tel, le cyclopropane — subissent de fortes distorsions, par comparaison avec les angles de valence qui correspondent à la configuration normale du carbone tétraédrique — soit $109^\circ 28'$.

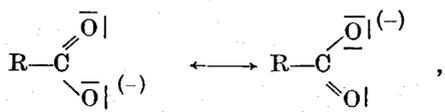
Les noyaux à six atomes de carbone qui constituent les paraffines cycliques correspondent, par contre, à des angles de valence très proches de la valeur normale.

De même, dans le cas des oléfines cycliques, les cycles hexéniques ont une stabilité plus grande que celle des cycles penténiques.

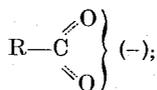
5. Stabilité relative des radicaux libres et des ions. Les énergies de liaison et leur application à l'étude des réactions chimiques.

Les phénomènes de stabilisation étudiés au paragraphe précédent ne s'appliquent pas seulement aux molécules ; ils se rencontrent également dans le cas des ions et des radicaux libres. Provenant d'une délocalisation des électrons, ces phénomènes mettent en jeu les notions de résonance et de mésomérie. La résonance est une représentation énergétique, tandis que la mésomérie souligne les conséquences sur la structure.

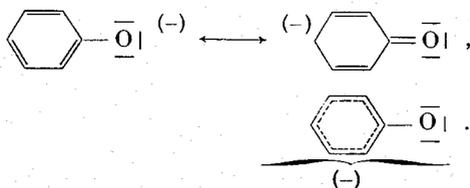
La nature acide des corps organiques à groupe carboxyl et du phénol doit, notamment, être attribuée à des phénomènes de ce genre. Il y correspond, en effet, une possibilité de résonance entre différentes formes du type suivant :



ou, mieux encore :



De même :



Dans ce cas également, la charge négative est délocalisée.

Les carbocations constituent, eux aussi, un cas intéressant de stabilisation.

On sait, par exemple, que la charge positive des ions de ce signe, obtenus à partir des hydrocarbures, a tendance à se concentrer sur l'atome de carbone le plus substitué. De fait, les carbocations tertiaires sont plus stables que leurs homologues secondaires, lesquels sont eux-

mêmes plus stables que les carbocations primaires. Ainsi, l'ion $\text{H}_3\text{C}^+\text{CCH}_3$



est-il beaucoup plus stable que l'ion $\text{CH}_2^+\text{CHCH}_3$.



L'interprétation de ces résultats fait simultanément appel à la mésomérie, à la notion de charge induite et aux conditions stériques.

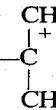
Dans le cas du carbocation tertiaire qu'est le butyle, induction et mésomérie se conjuguent pour assurer la stabilité de l'ion. Cependant, les facteurs stériques ont leur importance dans la valeur relative de la stabilité des carbocations : notamment, ceux-ci ne peuvent être à peu près stables que s'ils correspondent à une structure plane. Cette condition est vérifiée pour le butyle, radical tertiaire dont les trois valences relatives à l'atome central sont situées dans un même plan et orientées à 120° les unes par rapport aux autres. Ceci correspond à un éloignement des groupes méthyles — lorsque l'on prend pour référence les conditions de structure tétraédrique, donc des angles de valence égaux à $109^\circ 28'$ — ; c'est une cause supplémentaire de stabilité pour l'ion considéré.

Cette valeur relativement élevée de la stabilité du cation $\text{CH}_3\text{C}^+\text{CH}_3$



permet d'expliquer pourquoi l'isobutène réagit particulièrement bien dans les processus de polymérisation faisant appel à un mécanisme cationique. On réalise industriellement la préparation d'une gomme synthétique en créant un copolymère de l'isobutène avec l'isoprène, ce dernier composé n'intervenant qu'à 2-3 % dans la réaction qui s'effectue à -100°C environ. La réaction est déclenchée par l'acide de LEWIS, activé par certains corps à l'état de traces — notamment un mélange $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$, qui fournit l'ion complexe $[\text{AlCl}_4]^- \text{H}^+$, qui peut réagir dans

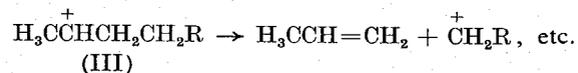
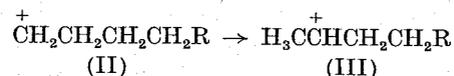
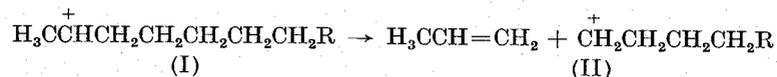
ces conditions, avec l'oléfine pour engendrer le cation CH_3-C^+



lequel viennent se greffer successivement les molécules de monomère.

La valeur élevée de la stabilité relative des carbocations, dont la charge positive est localisée sur l'atome de carbone le plus substitué, explique notamment le fort pourcentage de propylène formé par cracking des paraffines, lorsque le processus est réalisé en présence de catalyseurs

ayant un caractère acide, tel SiO_2 et Al_2O_3 . L'explication donnée aux phénomènes peut être résumée comme suit :

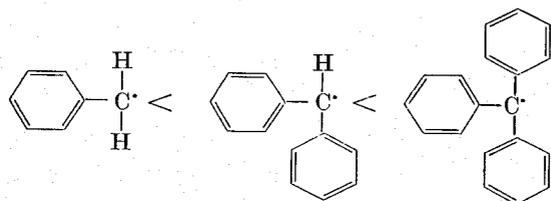


L'ion (I) provient de l'activation du carbure saturé sous l'influence d'un catalyseur à caractère acide ; il subit une rupture de la chaîne des carbones en position β par rapport à l'atome de carbone où la charge se trouve localisée. Cette scission engendre la formation d'une molécule de propylène et du carbocation (II). Ce dernier s'isomérise en un ion (III), dont la forme est plus stable puisqu'elle correspond à une charge localisée sur l'atome de carbone le plus substitué. La scission de l'ion (III) engendre à son tour la formation d'une molécule de propylène et la réaction peut se produire à nouveau selon le même schéma.

Les processus de cracking thermique des carbures saturés, qui sont basés sur des phénomènes mettant en jeu des radicaux libres, favorisent, par contre, la formation de l'éthylène par rapport à celle du propylène.

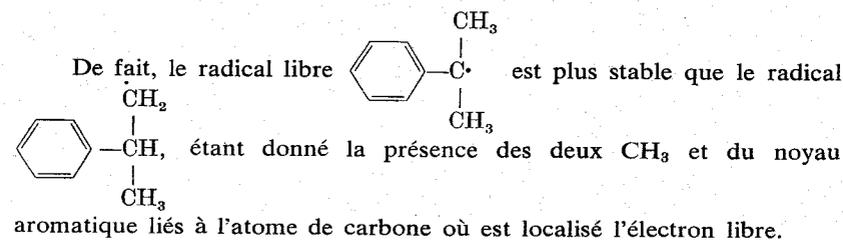
L'étude des phénomènes illustrés ci-dessus a un domaine d'application particulièrement intéressant dans le cas des radicaux ; on peut, en effet, en tirer de nombreuses conclusions.

Ainsi, l'échelle suivante de stabilité se comprend aisément :



La délocalisation de l'électron libre se produit sur un nombre maximum de noyaux aromatiques dans le cas du radical correspondant au triphénylméthane.

Les phénomènes dus à la présence de groupes CH_3 et étudiés dans le cas des carbocations peuvent également se manifester dans le cas des radicaux libres.



Comme principe général, on peut admettre que les radicaux les plus stables correspondent à la présence d'un électron libre sur un atome de carbone voisin d'un noyau aromatique, d'un atome de carbone intéressé par une double liaison, d'un hétéroatome possédant un doublet π ou d'un groupement méthyle.

Ces observations suffisent à expliquer les valeurs relatives représentant l'énergie de liaison des composés organiques.

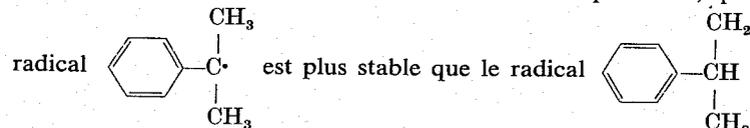
L'énergie de liaison est, par définition, la quantité d'énergie nécessaire pour aboutir à la dissociation homolytique d'une liaison donnée.

Ainsi, l'énergie de dissociation d'une liaison primaire $\text{C}-\text{H}$, dans le cas du méthane, est égale à la variation d'enthalpie ΔH fournie lors de la réaction de scission suivante :



Cette définition a pour conséquence que la valeur de l'énergie de liaison dépend de la stabilité du radical formé par scission de la liaison considérée.

Dans le cas de l'isopropylbenzène, par exemple, l'énergie de dissociation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du carbone tertiaire est inférieure à celle qui correspondrait aux liaisons $\text{C}-\text{H}$ des carbones primaires, puisque le



De même, dans le cas de l'acétaldéhyde, l'énergie de dissociation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ du groupement aldéhyde est plus faible que celle des

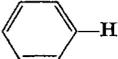
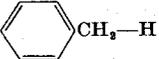
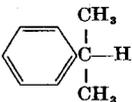
liaisons C—H du méthyle, conformément au fait que le radical libre $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ est plus stable que $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CHO}$.

Ces considérations expliquent également la manière souvent sélective selon laquelle un réactif intervient vis-à-vis d'un même type de liaison — par exemple C—H, s'il s'agit d'une molécule organique —; cette sélectivité correspond normalement à la liaison pour laquelle l'énergie de dissociation est la plus faible.

On trouvera quelques valeurs se rapportant aux énergies de dissociation des liaisons organiques à la table (3, III).

TABLE (3, III)

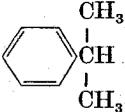
Energies de dissociation homolytique des liaisons C—H relatives à quelques composés à l'état gazeux. Les valeurs sont exprimées en kcal/molé; l'astérisque indique qu'il s'agit du résultat de méthodes de calcul indirectes, dont le résultat n'est donné qu'à titre indicatif (*).

	Réf. bibliogr.			Réf. bibliogr.	
$\text{CH}_3\text{—H}$	101	[95]		104*	[95]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$	98	[95]		77,5	[95]
CH_3CHCH_3 H	89*	[95]		74	[96]
$(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$	85*	[95]	$\text{CH}_2=\text{CH—H}$	104*	[95]
$\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{—H}$	85*	[51]	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH—H}$	103	[87]
$\text{HC}\equiv\text{C—H}$	121*	[95]	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{—H}$	77	[95]
CH_3CO H	85*	[95]			
$\text{H—CH}_2\text{CHO}$	90-95	[87]			

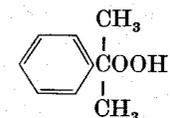
(*) Se reporter à l'ouvrage de STEACIE [91] et à celui de COTTRELL [13].

L'énergie correspondant aux liaisons C—H du méthane et de l'éthane est relativement élevée; elle est supérieure à celle des liaisons du groupement CH_2 du propane ou à celle de la liaison CH de l'isobutane. C'est la raison pour laquelle le méthane ne réagit à une vitesse assez élevée avec

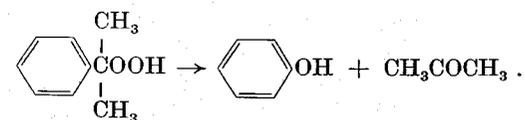
l'oxygène qu'à une température supérieure à 500 °C (1), tandis que les hydrocarbures saturés, au delà de l'éthane, peuvent s'oxyder — même en l'absence de catalyseur — à des températures inférieures à 350 °C. Pour ces hydrocarbures saturés supérieurs, l'action de l'oxygène se portera de manière préférentielle — au moins dans un premier temps — sur les carbones les plus substitués, étant donné la faible énergie des liaisons C—H qui leur correspondent.

Dans le cas de l'isopropylbenzène , la liaison C—H qui

correspond au carbone tertiaire a une activité relativement élevée, surtout lorsqu'on la compare à celle des autres liaisons de la molécule. L'oxydation peut être obtenue dès 130 °C environ; elle se produit avec un rendement élevé — de l'ordre de 90 % — et aboutit à la formation de l'hydroperoxyde de cumène, en l'absence de catalyseur :



Cette dernière réaction représente une étape importante du procédé de fabrication de phénol et d'acétone, conformément à la phase ultérieure de décomposition :



Les données figurant dans la table (3, III) permettent aussi d'expliquer que le toluène s'oxyde relativement bien en acide benzoïque, tandis que le passage du benzène au phénol est beaucoup plus difficile à réaliser.

L'énergie de la liaison C—H du groupement fonctionnel de l'acétaldéhyde a une valeur assez faible et nettement inférieure à celle mise en jeu par les liaisons du groupement méthyle; il en résulte que l'acétaldéhyde peut s'oxyder à faible température. Entre 50 et 70 °C, il suffit d'opérer en présence de catalyseurs susceptibles de dissocier les liaisons

(1) Une fois déclenchée, la réaction de combustion du méthane évolue très rapidement, selon un processus de formation de radicaux en chaîne. Ceci est conforme à l'affinité élevée des groupements alkyls vis-à-vis de l'oxygène.

de la fonction peroxyde pour obtenir un rendement élevé en acide acétique. A température plus faible encore — soit environ 0 °C — et en l'absence de catalyseur, on aboutit à la formation d'acide peracétique. Dans les deux cas, l'action de l'oxygène se produit donc sur le groupement aldéhyde.

L'étude des oléfines est, elle aussi, fort intéressante. Ainsi, le propylène subit l'action de l'oxygène sur le groupe CH₃ — conformément aux données de la table (3, III) — et donne naissance à de l'acroléine. L'oxydation catalytique de l'éthylène — que l'on réalise à 250-300° en présence de catalyseurs à base d'Ag — aboutit, par contre, à la production d'oxyde d'éthylène, même si ce dernier composé a un noyau à trois atomes, ne se forme que difficilement.

On peut, de même, examiner les conditions de chloruration des oléfines. Deux réactions peuvent se produire. L'addition sur la double liaison a lieu en particulier sous l'influence de catalyseurs ayant un caractère ionique ; la réaction de substitution, elle aussi, est très favorisée et l'emporte sur la première réaction dès que la température est supérieure à 350°. A température élevée, la réaction de substitution observée, qui est intéressée par un mécanisme radicalaire, a lieu sur la liaison C—H la moins stable. Ainsi, l'action du chlore sur le propylène — que l'on réalise à l'échelle industrielle vers 525° et en l'absence de tout catalyseur — engendre la formation de chlorure d'allyle — CH₂=CHCH₂Cl — avec un rendement élevé. A plus faible température, par contre, on obtient principalement, à l'aide de catalyseurs de type ionique, la réaction d'addition sur la double liaison, qui engendre le composé CH₂ClCHClCH₃.

On trouvera à la table (4, III), quelques valeurs se rapportant également aux énergies de dissociation homolytique de composés ou radicaux divers.

Les données qui y figurent confirment notamment l'activité élevée du chlore et de l'oxygène. Ces deux corps permettent d'effectuer certaines réactions à la température ambiante et même en l'absence de catalyseur. Il faut conserver présent à l'esprit le fait que l'oxygène n'agit, sur les hydrocarbures en particulier, que par l'intermédiaire d'un hydroperoxyde — selon la réaction RH + O₂ → ROOH. En conséquence, ce n'est que la différence entre l'énergie de dissociation de O₂ et de —O—O— qu'il convient de prendre en considération. On voit également que l'azote doit effectivement avoir une grande inertie, du point de vue chimique. On sait, par exemple, que l'azote ne réagit avec l'hydrogène pour former NH₃ qu'en présence de catalyseurs et à température relativement élevée.

TABLE (4, III)

Energies de dissociation homolytique relatives à quelques liaisons mises en jeu par certains composés en phase vapeur. Valeurs exprimées en kcal.

	Réf. bibliogr.			Réf. bibliogr.	
H—H	103	[28]	H ₃ C—CH ₃	83	[95]
O=O	117	[9]	H ₃ C—C ₂ H ₅	82	[95]
—O—O—	30-50	[67]	H ₃ C— <i>n</i> -C ₃ H ₇	79	[95]
Cl—Cl	57	[28]	H ₃ C— <i>i</i> -C ₃ H ₇	75	[95]
N≡N	225	[100]	H ₅ C ₂ —C ₂ H ₅	82	[95]
HO—H	116	[28]	H ₅ C ₃ — <i>n</i> -C ₄ H ₉	78	[95]
OC=O	127	[91]	(C ₆ H ₅)CH(CH ₃)—CH ₃	61	[53]
C=O	256	[100]	(C ₆ H ₅) ₃ C—C(C ₆ H ₅) ₃ *	11	[107]
H ₂ N—H	100-104	[94]	H ₂ C=CHCH ₂ —CH ₃	61	[95]
H ₂ C=CH ₂	125	[13]	H ₃ C—CHO	71-75	[95]
CH≡CH	166	[13]	H ₃ C—OH	90	[95]

(*) Il se produit une réaction de décomposition en solution.

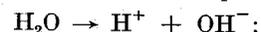
Le fait que l'énergie de dissociation de la double liaison C=C soit peu différente de celle qui correspond aux simples liaisons C—C, explique l'activité relativement élevée que permettent les doubles liaisons C=C. La même observation est encore plus valable dans le cas des triples liaisons.

Les énergies de dissociation C—C prennent des valeurs légèrement différentes, selon la nature du composé étudié. Ces variations résultent de phénomènes stériques ou de phénomènes de résonance, qui provoquent une stabilisation des radicaux formés lors de la dissociation. On notera, à cet égard, la faible valeur qui correspond à l'hexaphényléthane. C'est à partir de données de ce type que l'on parvient à mieux comprendre les mécanismes qui se produisent, notamment, par décomposition thermique des hydrocarbures.

Il convient de souligner que les résultats présentés dans ce paragraphe se réfèrent à une dissociation homolytique des liaisons. Les valeurs qui se rapportent à une dissociation hétérolytique sont évidemment très différentes de celles indiquées ci-dessus. Ainsi, pour la réaction d'ionisation du méthane [37] :



on observe : $\Delta H = 333$ kcal/mole ; tandis que pour l'eau :



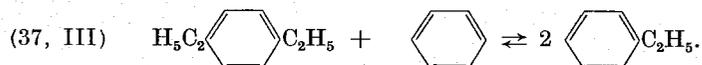
$$\Delta H = 13,5 \text{ kcal/mole.}$$

Les considérations précédentes se rapportent donc à des réactions mettant en jeu des mécanismes concernant des radicaux et non des ions. Prenons pour exemple le cas de l'oxydation directe de l'éthylène en acétaldéhyde : la réaction se produit dès 100 °C, environ ; l'action de l'oxygène sur l'éthylène doit être catalysée par PdCl_2 , conformément à la nature ionique du mécanisme mis en jeu.

6. Caractéristiques thermodynamiques des réactions de chimie organique ne mettant en jeu qu'un échange de groupes.

La méthode de calcul des ΔG° à partir des contributions propres à chaque groupe permet de faire une remarque concernant les réactions où apparaissent les mêmes groupes dans les réactifs et dans les produits.

Prenons pour exemple la réaction :



Les groupes apparaissant à la fois des deux côtés de la réaction disparaissent du calcul de ΔG° , si l'on utilise pour sa détermination la méthode de contribution des groupes. Seuls les termes correctifs provenant des substitutions — conformément à la table (16, II) — et ceux relatifs à la symétrie de la molécule interviennent. Il en résulte : pour

$$300 < T < 600 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = -0,193 + 1,05 T - RT \ln 12 - RT \ln 2 \text{ cal/mole}$$

et pour

$$600 < T < 1500 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta G^\circ = -0,615 - 0,028 T - RT \ln 12 - RT \ln 2.$$

Tant que la température est relativement peu élevée, ΔG° demeure proche de zéro, pour la réaction considérée. Ceci implique que la réaction subit un équilibre. C'est la raison pour laquelle la production d'éthylbenzène, faite à partir du benzène et de l'éthylène, et catalysée à l'aide des catalyseurs FRIEDEL-CRAFT, est accompagnée du recyclage du diéthylbenzène qui se forme en même temps ; en effet, le diéthylbenzène recyclé

peut réagir avec le benzène en donnant naissance à une quantité supplémentaire d'éthylbenzène, conformément à (37, III).

On observe parfois que, bien que les groupes présents dans les réactifs et dans les produits ne s'éliminent pas deux à deux, les contributions qui leur sont relatives, se compensent à peu près ; c'est notamment le cas de la réaction suivante :



Il lui correspond donc une valeur de ΔG° très faible — de l'ordre de 1 kcal/mole — ; on détermine que ΔH° a également une valeur légèrement supérieure à 1 kcal/mole.

7. ΔH° et ΔS° des réactions appartenant à une même classe.

Autant qu'il est possible, il convient de rechercher dans les tables les valeurs exactes des ΔH° et des ΔS° de réaction. Cependant, il est aussi souhaitable de souligner qu'aux réactions de même type correspondent des caractéristiques thermodynamiques très voisines. Par exemple, on a vu, au cours du paragraphe précédent, que les chaleurs d'hydrogénation des différents oléfines ont une valeur absolue de l'ordre de 28-30 kcal/mole, à l'exclusion de l'éthylène — conformément aux données de la table (2, III).

La chimie organique abonde en cas de ce type ; notamment, les réactions d'hydratation des oléfines légers en alcools secondaires correspondent à $\Delta H \simeq -9000$ cal/mole, tandis que la déshydrogénation des alcools, au delà du méthanol, en aldéhydes ou en cétones met en jeu des ΔH compris entre 14 000 et 17 000 cal/mole.

Les réactions qui suivent, sont relatives à la chloruration du méthane et ont des caractéristiques thermodynamiques très proches :

	ΔH° ⁽¹⁾ kcal/mole	ΔS° ⁽¹⁾ cal/mole °K
$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	-23,77	+2,8
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	-23,46	+0,04
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$	-25,06	-2,49
$\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + \text{HCl}$	-23,56	-5,58

⁽¹⁾ Ces valeurs, calculées par ROSSINI [80], correspondent à $T = 25$ °C et impliquent que chaque réactif ait comme état de référence celui qui se rapporte aux gaz pour $P^* = 1$ atm.

Ceci explique pourquoi il n'est pas possible d'obtenir isolément un dérivé chloré du méthane par la réaction de chloruration du méthane. On observe un phénomène analogue dans le cas de la préparation de l'éthylbenzène par alkylation du benzène avec l'éthylène ; il se forme, en effet, non seulement de l'éthylbenzène, mais aussi des polyalkylbenzènes, par suite des réactions successives d'alkylation des alkylbenzènes moins substitués.

Cette analogie de nature thermodynamique se traduit souvent dans la pratique par des réalisations industrielles similaires. Ainsi, les réactions de déshydrogénation du *n*-butène en butadiène, de l'éthylbenzène en styrène et des 2-méthylbutène-2 et -1 en isoprène, ont des caractéristiques thermodynamiques très proches. Ces réactions sont conduites, industriellement, à une température du même ordre de grandeur — soit 600° —, à l'aide des mêmes catalyseurs, dans le même type de réacteurs ; la chaleur nécessaire à la réaction est fournie d'une manière identique, c'est-à-dire par mélange au fluide entrant dans les réacteurs, de vapeur surchauffée à une température supérieure à celle de la réaction.

Les données relatives aux phases successives de la chloruration du méthane permettent d'observer que les ΔS° correspondantes ont toutes une valeur relativement faible. ΔS° dépend, en effet, principalement de la variation du nombre des molécules à l'état gazeux qui prennent part à la réaction ; lorsque le nombre de molécules s'accroît, il en est de même en ce qui concerne le désordre moléculaire et, par conséquent, l'entropie. Les réactions de chloruration considérées ci-dessus ont lieu sans qu'il se produise de variation du nombre des molécules ; de fait, les ΔS° correspondantes ont une valeur faible.

Dans le cas des réactions qui se produisent en phase gazeuse et qui sont accompagnées d'une augmentation d'une molécule, ΔS° a généralement une valeur de l'ordre de 20-30 cal/mole°K — ce qui correspond à une unité d'entropie — ; tandis que les réactions accompagnées d'une diminution d'une molécule sont associées à une valeur de ΔS° de même grandeur mais de signe opposé.

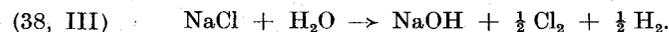
8. Processus électrolytiques ; calcul des potentiels normaux à appliquer aux cellules.

Lorsque l'on est en présence de réactions dont $\Delta G^\circ > 0$ pour lesquelles, ne serait-ce que pour des raisons pratiques, il n'est pas possible ou convenable de rendre négatif ΔG° en jouant sur la température,

ou de rendre négatif ΔG en jouant sur la pression, il faut fournir au système un apport d'énergie qui, s'il ne correspond pas à une variation de volume, doit être d'origine électrique ou photochimique.

On se reportera, à cet égard, aux relations (21, I).

Soit, par exemple, la réaction suivante :



Les données figurant à la table (18, II) permettent d'établir les valeurs suivantes, pour $T = 25^\circ \text{C}$:

$$\Delta G_{\text{NaCl}, m=1}^{\circ, \text{aq}(\text{hyp})} = - 93939 \text{ cal/mole};$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ, l} = - 56690 \text{ cal/mole};$$

$$\Delta G_{\text{NaOH}, m=1}^{\circ, \text{aq}(\text{hyp})} = - 100184 \text{ cal/mole}.$$

Il en résulte, pour la réaction considérée :

$$\Delta G_{25^\circ \text{C}}^\circ = + 50445 \text{ cal/mole}.$$

Cette réaction devient possible, et même réalisable à l'échelle industrielle pour la production de NaOH et de Cl₂, si la valeur élevée et positive de ΔG° est compensée par un apport d'énergie sous forme électrique, de sorte que :

$$(39, \text{III}) \quad - \Delta G^\circ - L_u = - \Delta G^\circ - n F E^\circ \geq 0;$$

où :

$F = 96493,5$ coulombs/équivalent-g ; la valeur approximative 96500 suffit généralement pour parvenir à une précision suffisante ;

$E^\circ =$ la tension aux bornes, exprimée en volts ;

$n =$ le nombre de charges mises en jeu par la réaction ;

$L_u =$ le travail effectué par le système ; il s'agit ici d'un travail de signe négatif.

Dans le cas considéré, $n = 1$; il en résulte, à 25°C :

$$(40, \text{III}) \quad E^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{F} = \frac{50455 \times 3600}{860 \times 96500} = 2,2 \text{ volt}.$$

La tension standard E° représente la différence de potentiel qu'il convient d'appliquer aux bornes d'une cellule réversible, maintenue à 25°C et contenant chacun des réactifs prenant part à la réaction dans les conditions d'activité unitaire, pour que le système parvienne à l'équilibre thermodynamique.

La différence de potentiel qui est, en fait, appliquée aux bornes de la cellule, est toujours supérieure à la valeur de E° qui correspond à la température opératoire. En effet, dans le cas des cellules utilisées pratiquement, il faut toujours compenser les chutes de potentiel ; celles-ci ont une influence plus importante que celle de l'activité des réactifs, qui ne sont pas forcément présents à l'activité unitaire. L'origine de telles chutes de tension est multiple : elle met en cause la résistance électrique des électrolytes, des diaphragmes — le cas échéant —, des électrodes et des circuits d'alimentation ; elle met également en cause des phénomènes de surtension qui se produisent parfois à la surface des électrodes.

Ces considérations seront développées dans le cadre de l'étude des critères permettant de conduire des processus électrochimiques.

Il convient, dans le cadre du présent paragraphe, de noter également que la valeur de E° , déterminée par la relation (40, III), diminue généralement, lorsque la température s'élève ; en effet, les réactions utilisées pour l'électrolyse correspondent le plus souvent à des ΔG° qui diminuent, lorsque la température croît. C'est la raison pour laquelle certains procédés industriels de décomposition électrochimique de l'eau sont menés à une haute pression partielle de la vapeur d'eau — c'est-à-dire à température relativement élevée —. La différence de potentiel à appliquer aux bornes des cellules est, dans ces conditions, inférieure à celle mise en jeu par les procédés fonctionnant à la pression atmosphérique. Les gaz ainsi produits sous pression sont tout particulièrement avantageux, lorsque leur utilisation ultérieure implique des pressions supérieures à la pression atmosphérique.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DES GAZ RÉELS ET DES LIQUIDES PURS ; ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET CHALEURS DE RÉACTION DES SYSTÈMES RÉELS EN PHASE GAZEUSE

1. Introduction.

Le comportement des systèmes, tels qu'on les rencontre dans un contexte industriel, s'écarte notablement des conditions idéales, en particulier s'il s'agit de fluides.

Les propriétés caractérisant l'état molaire — volume molaire, chaleur molaire, enthalpie, entropie, énergie interne — ou l'état partiel molaire — lorsque l'on considère un mélange —, peuvent différer sensiblement de celles qui correspondent à l'état parfait.

On ne parvient, le plus souvent, à une détermination suffisamment précise des propriétés physiques et thermodynamiques qu'en disposant de données relatives aux corrections à introduire dans les calculs.

Ces données s'établissent dans le cas des gaz et des liquides purs, grâce à certaines méthodes d'un emploi très général et qui font seulement appel à quelques tables ou diagrammes. Dans ce domaine, les données les plus précises et les plus pratiques sont, actuellement, celles qui ont été rassemblées par HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

L'étude quantitative des systèmes gazeux, qui s'écartent de l'état parfait et sont composés de plusieurs substances différentes, présente, par contre, de grandes difficultés dès que l'on recherche des résultats précis ; il en est évidemment de même en ce qui concerne les équilibres chimiques se produisant au sein de tels systèmes. Il est exceptionnel de pouvoir déterminer à l'avance des valeurs qui soient entièrement satisfaisantes.

2. Les équations d'état des gaz réels à l'état pur.

Différentes équations d'état ont été proposées pour représenter les caractéristiques des gaz purs dans les conditions réelles s'écartant du domaine d'application des lois relatives à l'état parfait, notamment par VAN DER WAALS, BEATTIE-BRIDGEMAN, BENEDICT-WEBB-RUBIN, REDLICH-KWONG, MARTIN-HOU... On trouvera une étude critique de ces équations dans l'ouvrage de REID et SHERWOOD [77].

Si l'on exprime par v le volume molaire d'un gaz, sa pression peut, notamment, être exprimée par une fonction des différentes puissances de $1/v$ [7] :

$$(1, IV) \quad P = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \right)$$

B, C, ... sont appelés les coefficients de second, troisième ordre... ; ils ne dépendent que de la température.

Ces différentes relations ne peuvent être utilisées que si l'on connaît la valeur des coefficients qui y apparaissent ; ceci n'est malheureusement pas toujours le cas. On trouvera, cependant, les données relatives à de nombreux hydrocarbures — en particulier dans l'ouvrage d'EDMISTER [20bis] — où apparaissent les valeurs de P , V , T , les diagrammes de Mollier et les coefficients de fugacité et d'activité.

La relation suivante, qui a le mérite d'être simple, est souvent utilisée :

$$(2, IV) \quad Pv = zRT;$$

où :

P = la pression ;

v = le volume molaire du gaz considéré ;

z = le coefficient de compressibilité ;

R = la constante des gaz ;

T = la température absolue, exprimée en °K.

On détermine facilement la valeur de z à partir de données expérimentales. Cette valeur est connue avec une bonne précision pour la plupart des gaz les plus fréquemment étudiés. On peut toujours en obtenir une approximation satisfaisante dès qu'on dispose d'un couple de valeurs T , P — ainsi que nous le verrons au cours du prochain paragraphe —.

Dans le cas des gaz parfaits, z a évidemment pour valeur 1.

3. Etats correspondants. Coefficients généralisés de compressibilité.

La valeur du coefficient de compressibilité dépend du gaz pur considéré, de la température et de la pression ; on peut donc écrire pour un gaz donné :

$$(3, IV) \quad z_i = z_i(T, P).$$

On observe expérimentalement que les caractéristiques P , V et T d'à peu près tous les gaz, ont des valeurs analogues, lorsqu'on les rapporte à une même température et à une même pression réduite. En conséquence, on dispose d'une fonction indépendante de la nature du gaz — du moins en première approximation — en définissant la relation (3, IV) à partir de la température et de la pression réduite.

Les paramètres T_r et P_r sont donnés par les relations :

$$(4, IV) \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} \quad P_r = \frac{P}{P_c};$$

où :

T_c et P_c = respectivement, la température critique — exprimée en °K — et la pression critique du gaz considéré.

On conçoit l'importance de cette propriété des gaz réels, qui permet — en effet — d'utiliser une même expression approchée quel que soit le gaz considéré. Cette expression est appelée « équation généralisée ».

On nomme états correspondants les états ayant les mêmes coordonnées réduites.

Il a été proposé [62], [59], pour limiter l'importance des erreurs introduites en appliquant l'équation généralisée, d'exprimer cette équation non seulement en fonction de T_r et P_r , mais aussi en fonction d'un troisième paramètre — par exemple, le coefficient de compressibilité rapporté aux conditions critiques :

$$(5, IV) \quad z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c}.$$

Si la règle relative aux états correspondants était rigoureusement vérifiée, z_c aurait la même valeur pour toutes les espèces chimiques ; en fait, on observe des valeurs qui sont approximativement comprises entre 0,2 et 0,3. Ces résultats s'obtiennent notamment en examinant les tables (1, IV) et (2, IV).

TABLE (1, IV)

Valeur du coefficient de compressibilité, z_c , dans les conditions critiques, d'après HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

Acide cyanhydrique	0,18
Eau	0,232
Acétone, ammoniac, esters, alcools	0,24-0,26
60 % des corps, en particulier les hydrocarbures	0,26-0,28
O ₂ , N ₂ , CO, H ₂ S, CH ₄ , C ₂ H ₆ , Ar, Ne	0,28-0,30
H ₂	0,304

On dispose donc, pour tous les gaz, de la formule approchée suivante :

$$(6, IV) \quad z = z(T_r, P_r, z_c).$$

La connaissance de cette fonction assure la détermination du coefficient de compressibilité, pourvu que T_c , P_c et z_c soient donnés ; de ce fait, tout problème impliquant la détermination d'une des grandeurs P , v ou T — qui apparaissent dans (2, IV) —, à partir des deux autres, est résolu.

TABLE (2, IV)

Température d'ébullition pour $P = 760$ mm Hg, et valeurs critiques de quelques corps, d'après [33] et l'ouvrage de SMITH et VAN NESS [90].

	$T_{éb}$, °C	T_c , °K	P_c , atm	z_c
<i>Carbures saturés</i>				
Méthane	— 161,5	191	45,8	0,290
Ethane	— 88,3	305	48,2	0,284
Propane	— 42,17	369	42,0	0,276
<i>n</i> -butane	— 0,50	426	36,0	0,274
Isobutane	— 11,72	407	37,0	0,282
<i>n</i> -pentane	36,2	470	33,3	0,268
Isopentane (2-méthylbutane)	28	461	32,9	0,268
Néopentane (2,2-diméthylpropane)	9,5	434	31,6	0,268
<i>n</i> -hexane	69,0	508	29,9	0,264
<i>n</i> -heptane	98,427	540	27,0	0,260
<i>n</i> -octane	125,8	569	24,6	0,258
<i>Oléfines</i>				
Ethylène	— 103,9	283	50,0	0,268
Propylène	— 47,0	365	45,6	0,276
Butène-1	— 6,26	420	39,7	0,276

(voir suite)

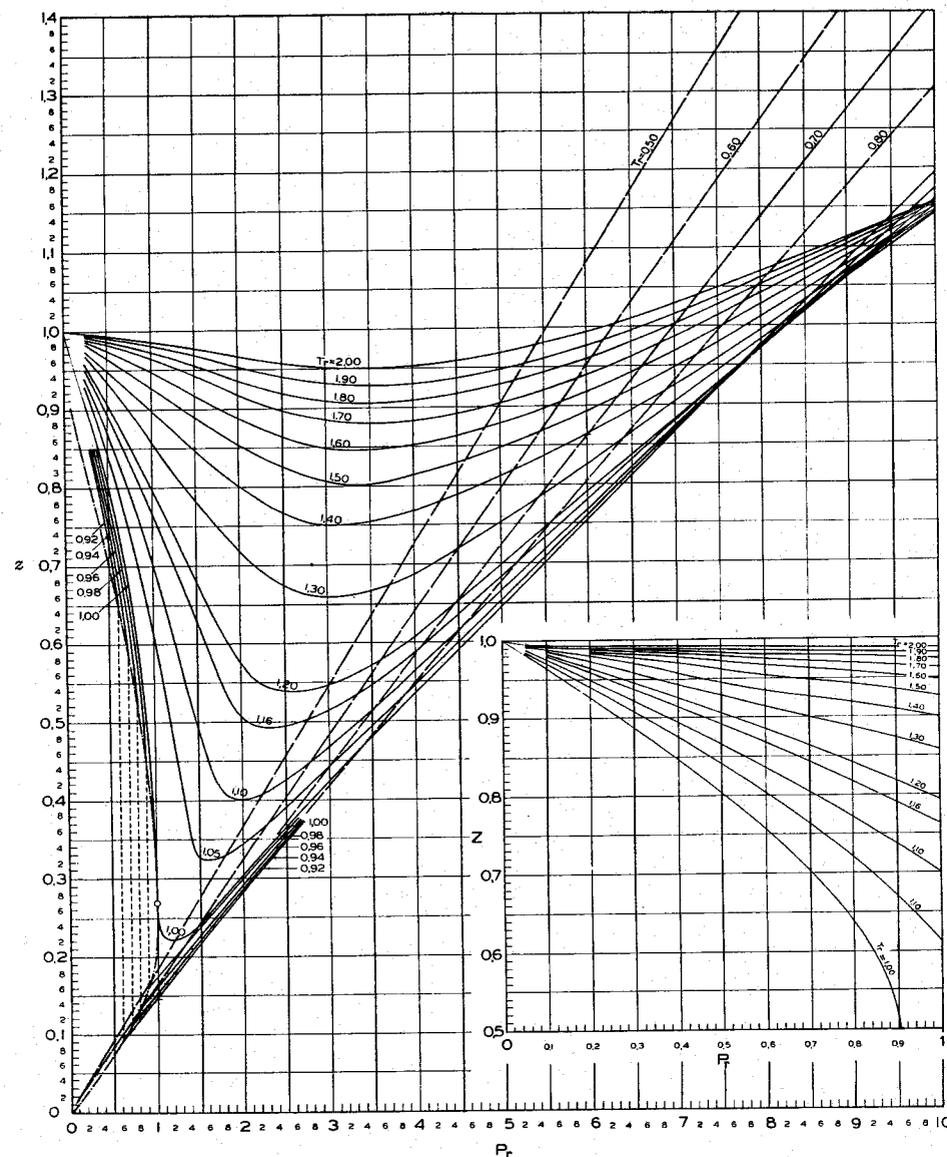


FIG. (1, IV). — Diagramme généralisé se rapportant au coefficient de compressibilité, $z = Pv/RT$, pour les gaz et les liquides ayant $z_c = 0,27$. Ce diagramme, valable aux faibles pressions, a été établi à partir des valeurs indiquées dans l'ouvrage d'HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

TABLE (2, IV, suite)

	$T_{\text{éb}}$ °C	T_c °K	P_c atm	z_c
<i>Autres composés organiques</i>				
Acétylène	— 83,6 (a)	309	61,6	0,274
Acétone	56,5	509	46,6	0,237
Acide acétique	118,1	595	51,1	0,200
Alcool éthylique	78,5	516	63,0	0,249
Alcool méthylique	64,65	513	78,5	0,220
Benzène	80,099	562	48,6	0,274
Butadiène-1,3	— 4,41	425	42,7	0,270
Cyclohexane	81,4	553	40,0	0,271
Chlorure de méthyle	— 24,22	416	65,9	0,276
Dichlorofluorométhane (Fréon-12)	— 28	385	39,6	0,273
Diéthyléther	34,6	467	35,6	0,261
Méthyléthylcétone (2-Butanone)	79,6	533	39,5	0,26
Oxyde d'éthylène	10,7	465	71,0	0,25
Toluène	110,626	594	41,6	0,27
Trichlorofluorométhane (Fréon-11)	24,1	471	43,2	0,277
Trichlorofluoroéthane (Fréon-113)	45,8	487	33,7	0,274
<i>Éléments</i>				
Argon	— 185,7	151	48	0,291
Azote	— 195,8	126	33,5	0,291
Brome	58,78	575	102	0,307
Chlore	— 34,6	417	76,1	0,276
Hélium	— 268,9	5,3	2,26	0,300
Hydrogène	— 252,8	33,3	12,8	0,304
Néon	— 245,9	44,5	26,9	0,307
Oxygène	— 182,96	155	50,1	0,29
Mercure	356,58	1718	> 200	
<i>Autres composés minéraux</i>				
Acide chlorhydrique	— 83,7	325	81,5	0,266
Eau	100,000	647	218	0,23
Ammoniaque	— 33,35	406	111	0,242
Anhydride carbonique	— 78,5 (b)	304	72,9	0,276
Anhydride sulfurique	44,8 (c)	491	83,8	0,262
Anhydride sulfureux	— 10,0	430	77,8	0,268
Hydrogène sulfuré	— 61,8 (d)	374	88,9	0,284
Oxyde d'azote (NO)	— 151,8	179	64	0,25
Oxyde de carbone	— 190	134	34,5	0,294

 (a) sublimation; T fusion = — 81,8 °C.

 (b) sublimation; T fusion, pour 5,2 atm = — 56,5 °C.

 (c) T fusion = 16,83 °C.

 (d) T fusion = — 82,9 °C.

On trouvera, à la table (2, IV), les valeurs critiques relatives à certaines substances. Dans cette table, figurent non seulement la température, la pression et le coefficient de compressibilité dans les conditions critiques, mais encore la température d'ébullition à la pression de 760 mm de Hg.

Certains auteurs ont proposé des relations ayant un caractère très général, pour la détermination plus ou moins approchée de T_c et de P_c . On consultera, à ce sujet, par exemple l'ouvrage de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40] et celui de REID et SHERWOOD [77].

La figure (1, IV) représente la fonction (6, IV), considérée pour chaque valeur de z_c .

Les diagrammes de la figure (1, IV), qui sont tirés de l'ouvrage de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40], ne sont directement applicables qu'à une substance pour laquelle $z_c = 0,27$. Selon HOUGEN, WATSON et RAGATZ, il convient d'utiliser la formule suivante, au cas où il correspond à la substance considérée une valeur de z_c autre que 0,27 :

$$(7, IV) \quad z = z' + D(z_c - 0,27);$$

où :

z = le coefficient de compressibilité à déterminer ;

z' = le coefficient de compressibilité correspondant à $z_c = 0,27$ et relié à T_r et P_r grâce aux diagrammes de la figure (1, IV) ;

$D = D_a$ ou D_b , selon que $z_c > 0,27$ ou $< 0,27$. D_a et D_b sont des coefficients dont on trouvera la valeur dans la table présentée avec les diagrammes de la figure (1, IV).

z_c = le coefficient de compressibilité correspondant au point critique du gaz considéré.

Les valeurs de D_a et de D_b données par les tables (1, IV), se rapportent à $P_r = 1,2$. Si $P_r > 1,2$, on ne peut utiliser ces valeurs qu'avec la condition supplémentaire : $T_r > 1,2$ ou, pour les liquides, $T_r < 0,8$. Lorsque T_r est comprise entre 0,8 et 1,2, les données sont trop imprécises pour être utilisables.

L'allure des courbes représentées à la figure (1, IV) permet de noter que z tend vers 1, lorsque la pression diminue. De plus, indépendamment de la valeur de P_r , z tend vers 1 lorsque la température croît. On sait, effectivement, qu'à pression suffisamment basse ou à température suffisamment élevée, tout gaz tend vers un comportement idéal. Au milieu de la

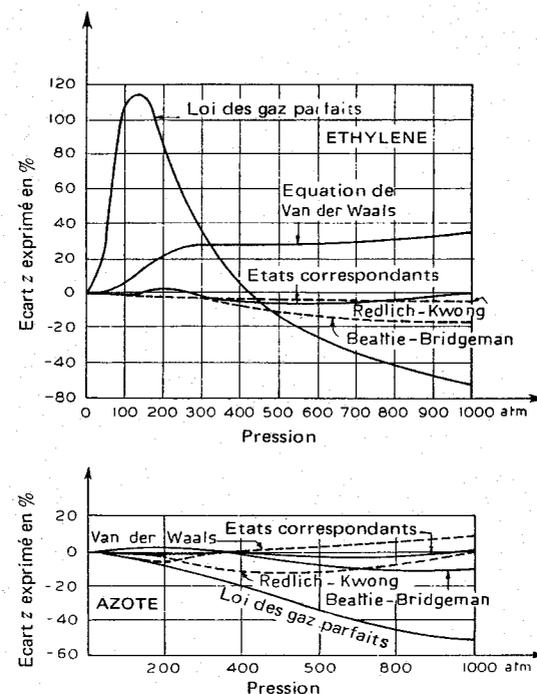


FIG. 2, IV). — Ecart, exprimé en pourcentage, entre les valeurs expérimentales et celles obtenues en partant de certaines équations d'état, d'après COMINGS [12]. Ces valeurs se rapportent aux coefficients de compressibilité de l'azote et de l'éthylène, à 50 °C.

courbe de saturation, z présente une discontinuité pour une certaine valeur de P_r — ceci étant valable quel que soit T_r —.

En phase gazeuse, z est < 1 dans tout le domaine correspondant à $T_r < 2$ et $P_r < 8$. Lorsque $P_r > 8$, z devient supérieur à 1.

L'importance de l'erreur commise en appliquant les données de la figure (1, IV) varie d'un gaz à l'autre ; elle est pratiquement nulle, lorsque la pression est faible, et croît jusqu'à 2,5 % au voisinage du point critique. Elle peut atteindre 2 % aux pressions élevées.

Les valeurs indiquées à la figure (1, IV) permettent également de déterminer la densité des liquides en fonction de T et de P . Cependant,

les résultats ainsi obtenus sont nettement moins précis que ceux obtenus par la méthode que nous verrons au cours du prochain paragraphe.

Enfin, on peut tirer de la figure (1, IV) les valeurs de z qui correspondent aux conditions de saturation ; on trouvera des valeurs plus précises dans l'ouvrage de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

La figure (2, IV) permet de montrer, en prenant pour exemple deux gaz différents, les erreurs qu'introduisent les diverses lois d'état par rapport à la valeur expérimentale du coefficient de compressibilité. La méthode basée sur les états correspondants présente les résultats les plus satisfaisants, même pour des valeurs de la pression relativement élevées.

4. Densité des liquides purs.

Les données présentées au paragraphe précédent permettent de déterminer la densité des liquides en fonction de T et de P . On aboutit ainsi à des résultats très peu précis. Une valeur plus précise s'obtient, lorsqu'on dispose de la mesure de la densité à T et P données et que l'on consulte les diagrammes relatifs à la densité réduite. Cette dernière grandeur est définie comme il suit :

$$(8, IV) \quad \rho_r = \frac{\rho}{\rho_c};$$

où :

ρ_r = la densité réduite ;

ρ = la densité correspondant aux conditions étudiées ;

ρ_c = la densité critique.

Les valeurs prises par ρ_r à diverses températures T_r et diverses pressions P_r , sont présentées à la figure (3, IV), pour $z_c = 0,27$. Les données qui se rapportent à des substances ayant un $z_c \neq 0,27$, sont obtenues à l'aide des paramètres D_a et D_b , présentés également à la figure (3, IV). On utilise à cet effet une relation semblable à (7, IV).

La détermination de la densité ρ_2 à T_2, P_2 s'effectue à partir de la valeur ρ_1 relative à T_1, P_1 selon la relation :

$$(9, IV) \quad \frac{\rho_2}{\rho_{r_2}} = \frac{\rho_1}{\rho_{r_1}} = \rho_c.$$

Connaissant ρ_{r_1} et ρ_{r_2} , grâce à la figure (3, IV), on peut donc calculer ρ_2 sans avoir à déterminer ρ_c .

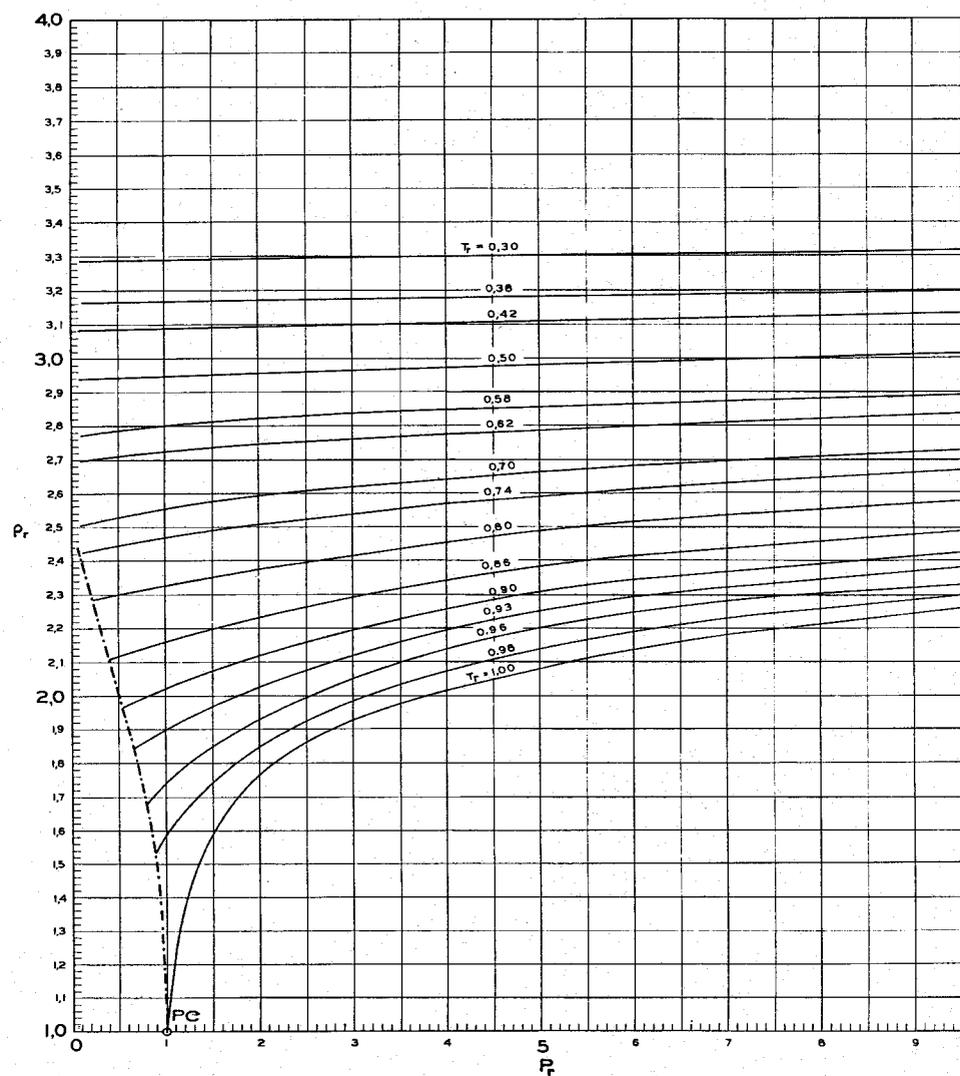


FIG. (3, IV). — Diagramme généralisé se rapportant à la densité réduite des liquides auxquels correspond $z_c = 0,27$. Ces résultats, valables aux faibles pressions, ont été établis en partant des valeurs indiquées dans l'ouvrage d'HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

5. Coefficients généralisés de fugacité des gaz purs.

Il existe une relation entre la fugacité P^* d'un gaz pur et la pression P . Cette relation définit la notion de coefficient de fugacité :

$$(10, \text{IV}) \quad P^* = \varphi P.$$

Le coefficient de fugacité φ d'un gaz donné peut se calculer pour T, P à partir des coefficients de compressibilité de ce même gaz, s'ils correspondent à l'intervalle de pression $0, P$ et à la température T .

En effet, conformément aux relations (45, I) et (49, I) il existe la relation suivante, dans le cas d'un gaz pur :

$$(11, \text{IV}) \quad \left(\frac{dP^*}{P^*} = \frac{v}{RT} dP \right)_T.$$

En associant les relations (2, IV), (10, IV) et (11, IV), on obtient :

$$(12, \text{IV}) \quad d \ln \varphi = (z - 1) \frac{dP}{P}.$$

En intégrant entre P_ϵ et P , on obtient, si P_ϵ est choisie assez petite pour que le gaz ait alors un comportement parfait, que $z_\epsilon = 1$ et que $\varphi_\epsilon = 1$:

$$(13, \text{IV}) \quad \ln \varphi = \int_{P_\epsilon}^P (z - 1) \frac{dP}{P}.$$

Tout comme les coefficients de compressibilité, les coefficients de fugacité peuvent être déterminés à l'aide de diagrammes, ou de tables, dont la validité s'étend à tous les gaz et qui présentent φ en fonction de T_r , de P_r et de z_c .

Les valeurs prises par φ pour $z_c = 0,27$, sont indiquées à la figure (4, IV).

Les valeurs de φ relatives à des substances pour lesquelles $z_c \neq 0,27$, s'obtiennent, selon HOUGEN, WATSON et RAGATZ, à partir de la relation :

$$(14, \text{IV}) \quad \log \varphi = \log \varphi' + D(z_c - 0,27);$$

où :

φ = le coefficient de fugacité à déterminer.

φ' = le coefficient de fugacité qui correspond à $z_c = 0,27$ et qui est rapporté à T_r et P_r , dans la figure (4, IV).

$D = D_a$ ou D_b , selon que $z_c > 0,27$ ou $< 0,27$. D_a et D_b sont des coefficients dont on trouvera la valeur dans la table présentée avec les diagrammes de la figure (4, IV).

D doit être utilisé avec les mêmes restrictions que celles relatives au calcul des coefficients de compressibilité.

Si le rapport φ/φ' est peu différent de 1, la relation (14, IV) peut être remplacée par la relation suivante :

$$(15, IV) \quad \varphi = \varphi' [1 + 2,303 D(z_c - 0,27)].$$

6. Influence de la pression sur : l'enthalpie, l'énergie interne, l'entropie et la chaleur molaire des fluides purs n'étant pas à l'état parfait.

On trouve généralement les propriétés thermodynamiques des gaz rapportées à l'état de référence hypothétique, qui correspond à $P^* = P = 1$ atm, et à différentes valeurs de la température. Comme il a été vu précédemment, on aboutit dans ces conditions à des grandeurs analogues à celles qui caractérisent le même gaz, considéré à la même température, mais à une pression tendant vers zéro — c'est-à-dire considéré à l'état parfait.

Les données relatives aux liquides sont, elles aussi, rapportées le plus souvent à la pression atmosphérique.

On se rappelle avoir vu certaines méthodes de détermination des grandeurs thermodynamiques c_p° , ΔH° , ΔG° au chapitre II ; ces méthodes se limitaient au cas des gaz parfaits et à celui des liquides purs, considérés à faible pression ou à l'ébullition.

Les relations (151-153, I) permettent d'établir la valeur de certaines fonctions thermodynamiques à une température autre que celles où elles sont déjà connues, du moins dans la mesure où le gaz est supposé parfait et où l'on en connaît la chaleur molaire pour l'intervalle de température considéré.

L'influence de la pression sur les propriétés thermodynamiques des fluides purs peut être évaluée à l'aide de méthodes de calcul très générales. De telles méthodes permettent de déterminer l'écart de valeur qui sépare les grandeurs relatives à un fluide réel des grandeurs correspondantes lorsque le fluide est supposé être à l'état parfait et à la même température.

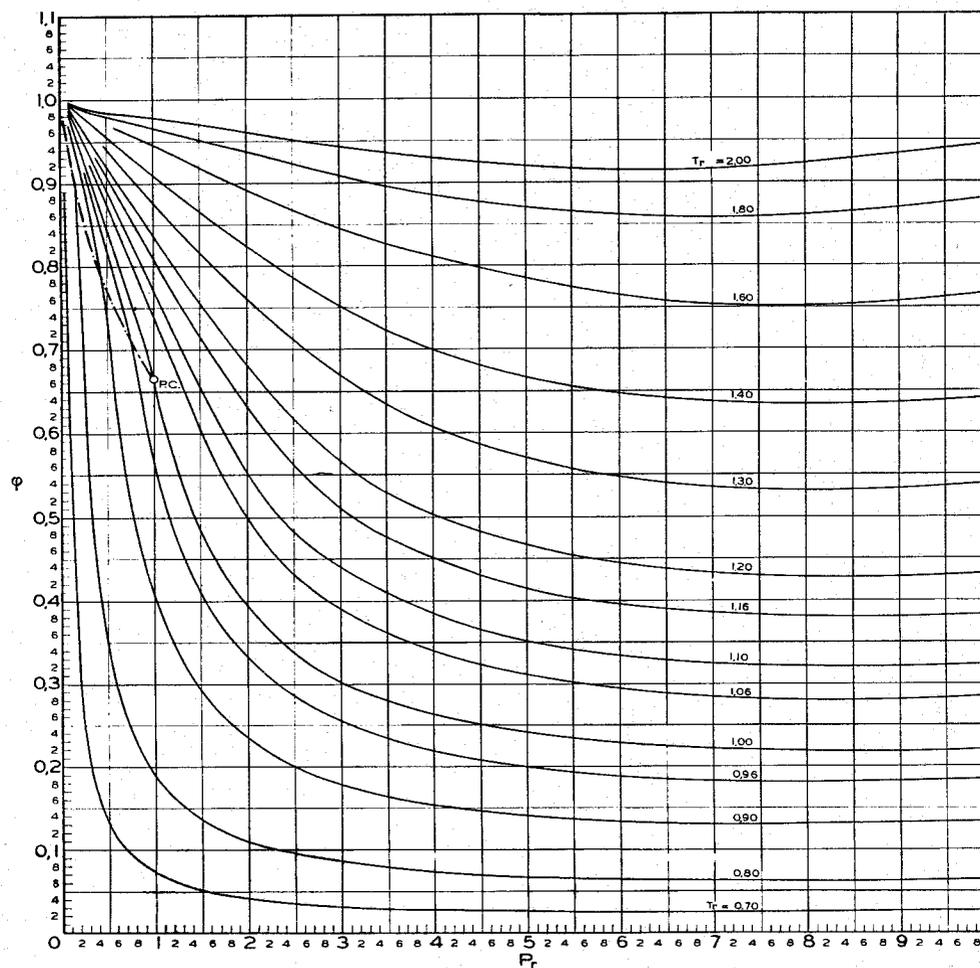


FIG. (4, IV). — Diagramme généralisé se rapportant au coefficient de fugacité des gaz et des liquides pour lesquels $z_c = 0,27$. Ces valeurs, qui correspondent à des pressions peu élevées, ont été établies en partant des données de l'ouvrage d'HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

Ces calculs doivent faire appel, si on les veut rigoureux, à la connaissance des coefficients de compressibilité et des conditions critiques.

Nous nous bornerons ici à indiquer les formules et les valeurs nécessitées par ce type de détermination. On se reportera à l'ouvrage de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40], pour les démonstrations correspondantes.

Les relations suivantes se réfèrent à des conditions isothermes.

Enthalpie :

$$(16, \text{IV}) \quad \frac{h^\circ - h}{T_c} = R T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}.$$

Energie interne :

$$(17, \text{IV}) \quad \frac{u^\circ - u}{T_c} = \frac{h^\circ - h}{T_c} - (1 - z) R T_r.$$

Entropie :

$$(18, \text{IV}) \quad \left\{ \begin{array}{l} s_P^\circ - s_P = -R \int_0^{P_r} \frac{(1 - z) dP_r}{P_r} + R T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \\ s_P^\circ - s_P = \frac{h^\circ - h}{T_c T_r} + R \ln \varphi. \end{array} \right.$$

Chaleur molaire :

$$(19, \text{IV}) \quad c_P - c_P^\circ = \left(\frac{\partial \left(\frac{h - h^\circ}{T_c} \right)}{\partial T_r} \right) = \\ = -R T_r \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial^2 z}{\partial T_r^2} \right)_{P_r} - 2 \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right] dP_r.$$

où :

P_r, T_r, P_c, T_c = respectivement, la pression et la température réduites, la pression et la température critiques, pour le corps considéré ;

z, φ = respectivement, les coefficients de compressibilité et de fugacité du gaz considéré ;

s_P et s_P° = l'entropie molaire du gaz à la pression P , respectivement à l'état réel et à l'état parfait ;

$^\circ$ = indice utilisé pour se référer à une propriété thermodynamique du gaz dans les conditions idéales — soit, en général, pour $P \rightarrow 0$.

Les relations (16-19, IV) s'appliquent également aux liquides. Dans ce cas, les termes qui apparaissent à la gauche des relations, représentent la différence entre les grandeurs relatives à l'état gazeux parfait et celles relatives à l'état liquide, pour la même substance et dans les mêmes conditions de T et P .

Les figures (5-8, IV) représentent sous forme de diagrammes, la valeur des différences symbolisées par les équations précédentes. Ces diagrammes, tirés de l'ouvrage de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40], se rapportent à $z_c = 0,27$. On trouvera des données plus précises concernant les grandeurs $(u^o - u)/T_c$ et $(s_p^o - s_p)$ également dans cet ouvrage [40].

Dans le cas des substances auxquelles correspond $z_c \neq 0,27$, la détermination des grandeurs thermodynamiques s'effectue de la même manière que précédemment, lors du calcul des autres propriétés généralisées. On fait appel, une fois encore, à une formule du type :

$$(20, IV) \quad A = A' + D(z_c - 0,27);$$

où :

A = la grandeur à déterminer, qui doit être un des premiers membres des relations (16-18, IV) ;

A' = la valeur qui correspond sur les figures, à T_r et P_r pour $z_c = 0,27$;

$D = D_a$ ou D_b , conformément à la figure (5, IV), selon que z_c est inférieur ou supérieur à 0,27. Les mêmes restrictions s'imposent ici que lors du calcul des coefficients de compressibilité.

Les figures (5-8, IV) donnent également les propriétés thermodynamiques relatives à l'état liquide et aux conditions de saturation, aussi bien pour la phase vapeur que pour la phase liquide. On notera la discontinuité au milieu de la courbe limite représentant $(h^o - h)/T_c$; elle correspond à la valeur de la chaleur de vaporisation divisée par T_c . HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40] présentent des données plus détaillées quant aux conditions de saturation.

L'ordre de grandeur de l'erreur qui se rapporte aux valeurs fournies au cours du présent paragraphe varie d'une fonction à l'autre ; la précision relative à l'entropie, à l'enthalpie et à la chaleur molaire est, en moyenne, supérieure à celle relative aux coefficients de compressibilité. Les éléments de correction apportés aux différentes grandeurs thermodynamiques sont, en effet, calculés à partir des coefficients de compressibilité eux-mêmes par intégration ou différentiation. Il ne faut jamais perdre de vue que les erreurs dont il est ici question se rapportent à la différence de valeur

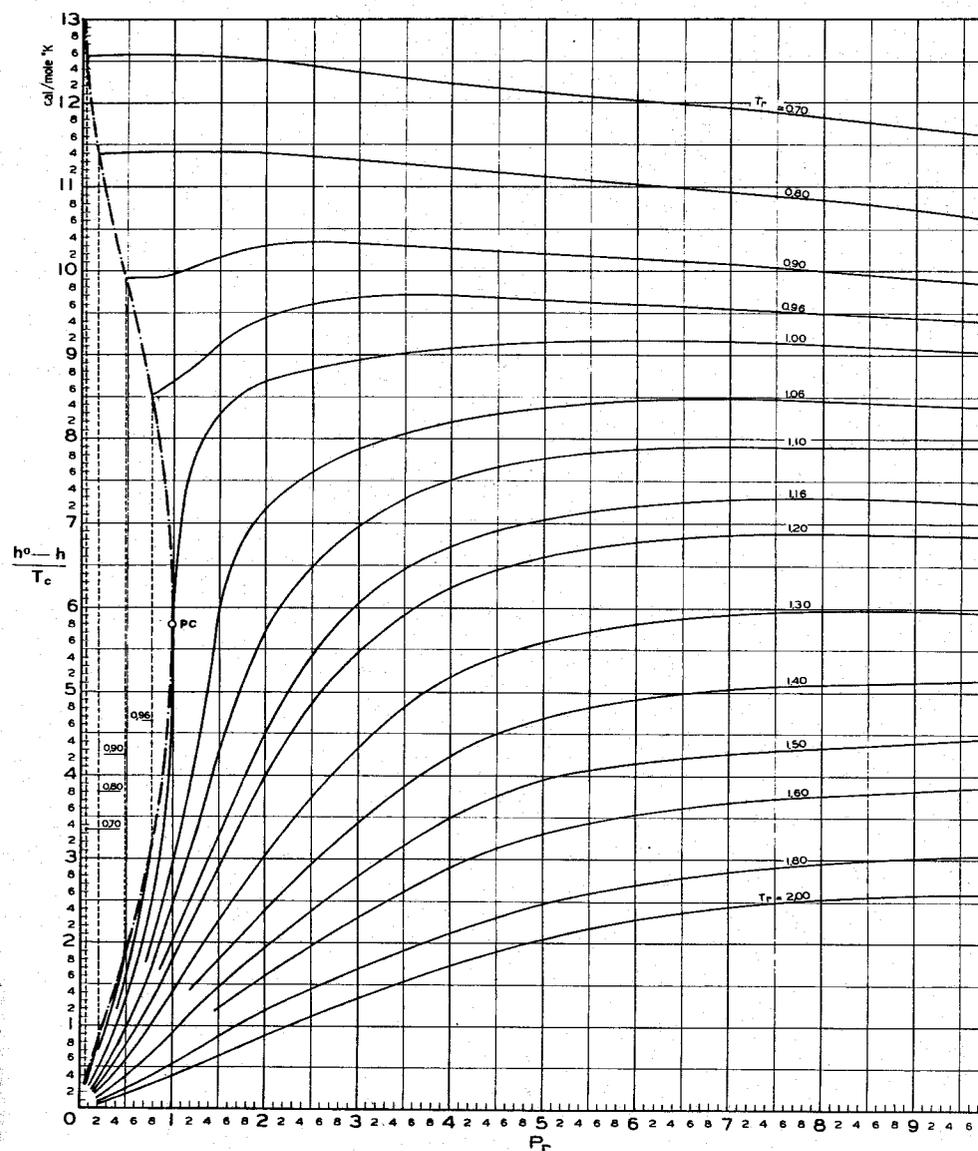


FIG. (5, IV). — Diagramme généralisé se rapportant à l'écart de valeur, pour les fluides réels, entre l'enthalpie à l'état parfait et l'enthalpie effectivement mesurable, lorsque $z_c = 0,27$. Ces valeurs, qui correspondent à des pressions élevées, ont été établies à partir des données de l'ouvrage d'HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

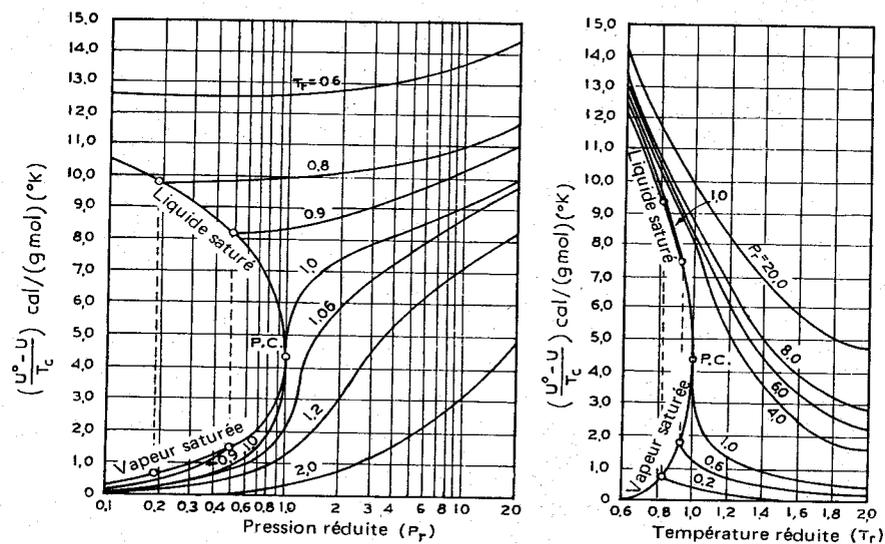


FIG. (6, IV). — Diagrammes généralisés se rapportant à l'écart, vis-à-vis de l'état parfait, concernant la valeur de l'énergie interne des fluides réels, lorsque $z_c = 0,27$. D'après HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

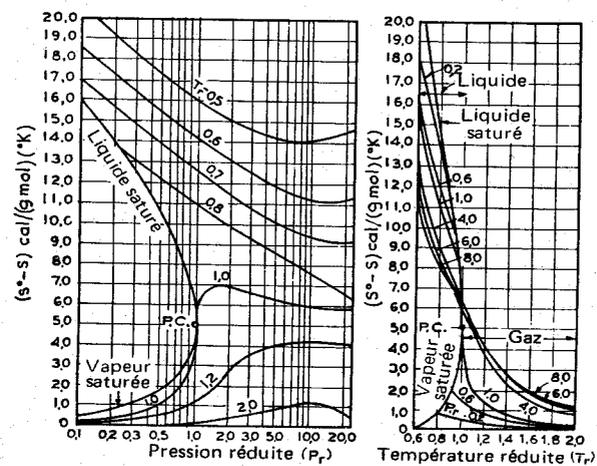


FIG. (7, IV). — Diagrammes généralisés se rapportant à l'écart, vis-à-vis de l'état parfait, concernant la valeur de l'entropie des fluides réels, lorsque $z_c = 0,27$. D'après HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

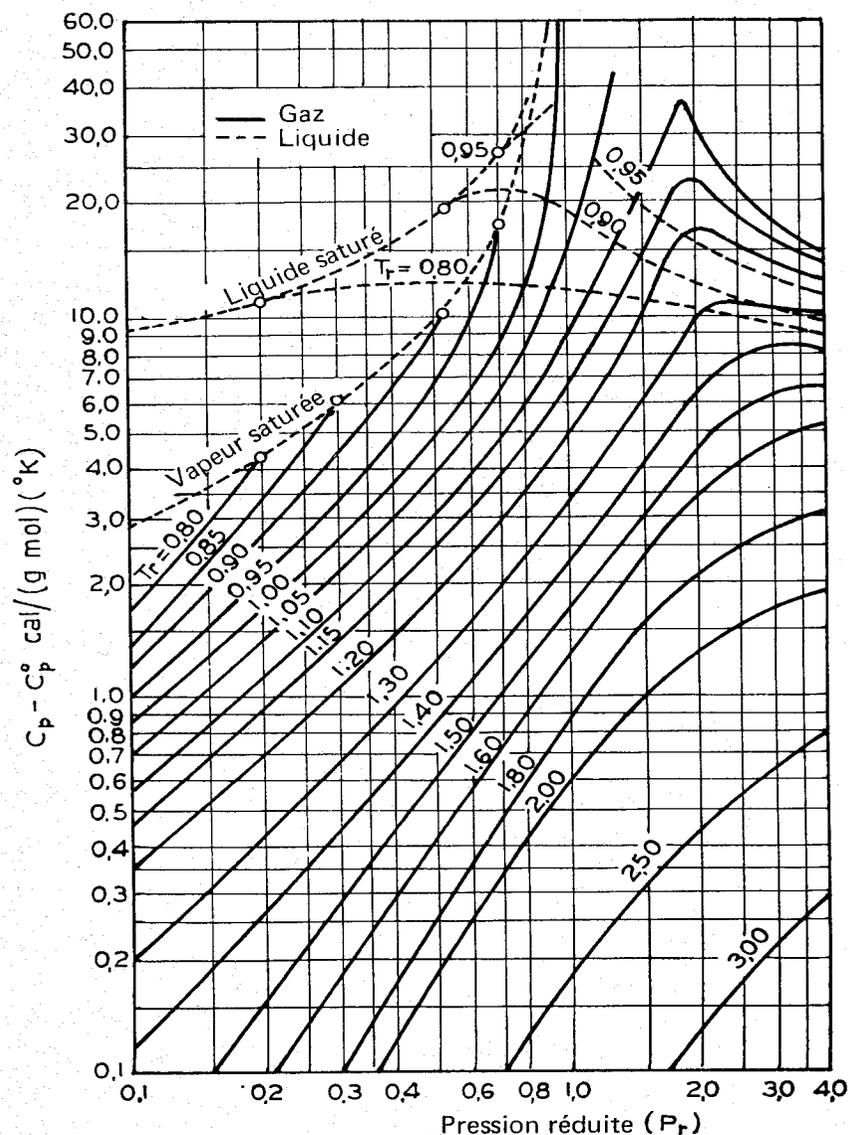


FIG. (8, IV). — Diagramme généralisé se rapportant à l'écart, vis-à-vis de l'état parfait, concernant la valeur de la chaleur molaire des fluides réels, lorsque $z_c=0,27$. D'après HOUGEN, WATSON et RAGATZ [40].

entre la fonction qui caractérise le gaz à l'état idéal et la fonction correspondante, valable pour l'état réel de ce même gaz. L'erreur absolue avec laquelle une fonction thermodynamique peut être évaluée pour un gaz réel, dépend, de plus, de la valeur prise par cette fonction dans les conditions idéales relatives au même gaz.

Il faut aussi noter que la détermination des propriétés thermodynamiques des liquides, telle qu'elle s'obtient à partir des données qui viennent d'être présentées, est souvent peu précise. Les chaleurs de vaporisation, l'enthalpie, l'entropie et l'énergie interne des liquides en fonction de la température, s'obtiennent avec une précision bien meilleure en partant des données présentées au cours du chapitre II : $\Delta H_{\text{év}}$, c_c et c_p .

Les valeurs représentées par les figures (5-8, IV) peuvent être utilisées avec profit pour l'étude quantitative des propriétés thermodynamiques indiquées ci-dessus en fonction de la pression. L'influence de la pression n'est toutefois notable que s'il s'agit de pressions élevées.

7. Détermination des propriétés thermodynamiques des systèmes gazeux réels à plusieurs constituants.

L'ensemble des propriétés thermodynamiques d'un système constitué par un mélange gazeux éloigné de l'état parfait et considéré comme un tout, dépend, en principe, de la température, de la pression, de la composition et de la nature des constituants de ce système.

On conçoit donc que les propriétés étudiées précédemment ne puissent être déterminées de manière exacte qu'à l'aide de données expérimentales, établies à partir du système lui-même ; ces données seront notamment : P , V , T et les chaleurs molaires. En d'autres termes, il n'existe pas actuellement de méthode de calcul suffisamment générale pour pouvoir déterminer dans tous les cas et avec une précision assez grande, les propriétés thermodynamiques de tout système gazeux réel à plusieurs constituants, tel qu'on en rencontre souvent dans la pratique.

Il est, cependant, possible d'établir certaines propriétés dans la mesure où le système étudié suit de manière assez précise quelques lois particulièrement simples. Ainsi, certains systèmes constitués par un mélange de gaz suivent avec une bonne précision la loi d'additivité des volumes — aussi appelée loi d'AMAGAT — ou la loi d'additivité des pressions — aussi appelée loi de DALTON. Dans ces cas particuliers, le calcul de certaines fonctions thermodynamiques est relativement simple. Dans les autres cas,

on parviendra aux résultats cherchés en utilisant la méthode basée sur des conditions pseudocritiques.

Il convient, de rappeler, avant de procéder à l'étude des différentes méthodes de calcul énumérées ci-dessus, que certaines propriétés thermodynamiques doivent être connues, si l'on veut déterminer les caractéristiques de systèmes gazeux réels ou d'équilibres chimiques entre gaz réels ; ces propriétés se subdivisent en :

- propriétés du système considéré dans son ensemble ;
- propriétés caractéristiques de chaque constituant du système.

Au premier groupe appartiennent notamment : la chaleur spécifique du mélange, le coefficient de compressibilité, l'enthalpie du système. Au second groupe, appartiennent, entre autres : le coefficient de fugacité, le volume partiel molaire ; ces dernières propriétés doivent être rapportées aux mêmes conditions que celles du système étudié.

Les trois paragraphes qui suivent sont consacrés à l'explication des relations permettant d'aboutir à la détermination des propriétés des systèmes. Il y fait suite une étude critique, dont le but est de montrer quelle méthode est la plus indiquée, en fonction des différents cas qui peuvent se présenter dans la pratique.

8. Mélanges parfaits et imparfaits. Loi d'Amagat.

Il a été rappelé, au cours du premier chapitre, qu'une solution — qu'il s'agisse de gaz, de liquides, ou de solides — est considérée comme parfaite, si elle suit la loi relative à l'additivité des volumes ; il en est de même pour les mélanges. La loi d'Amagat énonce que le volume occupé par un système est égal à la somme des volumes que les constituants occuperaient, s'ils étaient respectivement pris à l'état pur et à la pression P du système ; soit :

$$(21, \text{IV}) \quad V = \sum_i V'_i;$$

où :

- V = le volume total occupé par le système ;
- V'_i = le volume qu'occuperait le gaz i , s'il était à l'état pur dans les conditions de P et T du système.

Il résulte de cette loi plusieurs relations simples permettant de définir les propriétés thermodynamiques des systèmes à l'état gazeux, du moins dans la mesure où ils correspondent à des mélanges parfaits.

Coefficient de compressibilité.

La détermination du coefficient de compressibilité d'un mélange s'obtient en prenant en considération les relations suivantes, qui supposent que (21, IV) est vérifiée :

$$(22, \text{IV}) \quad V = \sum_i V'_i = \sum_i z_i^{q_i} n_i R T / P;$$

$$(23, \text{IV}) \quad P V = P \left(\sum_i z_i^{q_i} n_i \frac{R T}{P} \right) = z_m n R T;$$

$$(24, \text{IV}) \quad z_m = \sum_i z_i^{q_i} \frac{n_i}{n} = \sum_i x_i z_i^{q_i};$$

où :

- z_m = le coefficient de compressibilité du mélange ;
- $z_i^{q_i}$ = le coefficient de compressibilité du constituant i à l'état de gaz pur et dans les conditions de P et T du système ;
- n_i et n = respectivement, le nombre de moles d' i et le nombre total des moles contenues dans le système ;
- x_i = la fraction molaire correspondant à i dans le mélange.

Les valeurs $z_i^{q_i}$ qui sont utilisées dans la relation (24, IV), s'obtiennent à l'aide des diagrammes généralisés, valables pour les gaz purs ; ceci implique l'emploi de la température réduite $T_{r,i} = T/T_c$ et de la pression réduite $P = P/P_{c,i}$, où $T_{c,i}$ et $P_{c,i}$ désignent respectivement la température et la pression critiques du constituant i . P désigne la pression totale du système.

Aux autres propriétés thermodynamiques, correspondent des relations analogues à (24, IV), dont la validité est limitée aux systèmes qui suivent la loi d'additivité des volumes dans l'intervalle de pression 0, P . Les grandeurs partielles molaires ne sont, en effet, indépendantes de la composition d'un système que dans la mesure où il s'agit d'un mélange parfait. Dans ces conditions, on établit :

Enthalpie :

$$(25, \text{IV}) \quad h_m = \sum_i x_i h_i^{q_i}$$

où :

- h_m = l'enthalpie molaire moyenne du mélange ;
- $h_i^{q_i}$ = l'enthalpie molaire du gaz i à l'état pur et dans les conditions de P et T du système.

L'expression ci-dessus montre que le processus de mélange à P constante, dans la mesure où il donne lieu à un mélange parfait, est athermique.

Energie interne :

$$(26, \text{IV}) \quad u_m = \sum_i x_i u_i^{g_i}.$$

Chaleur molaire :

$$(27, \text{IV}) \quad c_{P,m} = \sum_i x_i c_{P,i}^{g_i};$$

où :

$c_{P,i}^{g_i}$ = la chaleur molaire d' i , à P constante ; i étant considéré à l'état pur et dans les conditions de T et P du système.

Entropie :

Le fait même de mélanger plusieurs composés est associé à une variation d'entropie ; ceci est également vrai dans le cas de gaz parfaits. On aboutit à la formule suivante :

$$(28, \text{IV}) \quad s_m = \sum_i x_i s_i^{g_i} - R_i x_i \ln x_i;$$

où :

$s_i^{g_i}$ = l'entropie molaire du gaz i , considéré à l'état pur et dans les conditions de T et P du système.

Coefficient de fugacité :

Il faut tout d'abord rappeler que le coefficient de fugacité d'un gaz, au sein d'un mélange gazeux, est défini de la manière suivante :

$$(29, \text{IV}) \quad \varphi_i = \frac{P_i^*}{P_i} = \frac{P_i^*}{x_i P}.$$

où :

P_i^* , φ_i , χ_i , et P_i = respectivement, la fugacité, le coefficient de fugacité, la fraction molaire et la pression partielle d' i dans le système considéré ;

P = la pression totale.

La relation (79, I), démontrée au cours du chapitre I, exprime que la fugacité d'un constituant dans un système est égale à la fugacité du même corps à l'état gazeux et à la pression du système, multipliée par la

fraction molaire correspondant à ce constituant dans le système. Ceci n'est valable que dans la mesure où la loi d'additivité des volumes est vérifiée pour la totalité du domaine de pression 0, P . Dans ces conditions, on peut écrire :

$$(30, \text{IV}) \quad P_i^* = \varphi_i P_i = \varphi_i x_i P = x_i P_i^{*g_i} = x_i \varphi_i^{g_i} P;$$

soit :

$$(31, \text{IV}) \quad \varphi_i = \varphi_i^{g_i};$$

où :

P_i^* , χ_i et φ_i = respectivement, la fugacité, la fraction molaire et le coefficient de fugacité du constituant i au sein du mélange ;

P = la pression totale ;

$P_i^{*g_i}$, $\varphi_i^{g_i}$ = respectivement, la fugacité et le coefficient de fugacité du constituant i à l'état de gaz pur et dans les conditions de T et P du système.

Dans l'hypothèse indiquée ci-dessus — et nommée, également, hypothèse de LEWIS et RANDALL —, la valeur du coefficient de fugacité est donc indépendante de la composition du système. C'est une conséquence du fait qu'un mélange conforme à la loi d'additivité des volumes est parfait — dans le sens où cet adjectif a été défini au chapitre I —, même s'il est constitué de gaz non parfaits.

En ce qui concerne les mélanges non parfaits, les relations (30, IV) et (31, IV) doivent être modifiées, par exemple, de la manière suivante :

$$(32, \text{IV}) \quad P_i^* = \varphi_i x_i P = \gamma_i x_i P_i^{*g_i} = \gamma_i x_i \varphi_i^{g_i} P$$

Soit :

$$(33, \text{IV}) \quad \varphi_i = \gamma_i \varphi_i^{g_i};$$

où :

γ_i = le coefficient d'activité d' i au sein du système considéré.

La détermination du coefficient φ_i , qui apparaît dans les relations précédentes, peut être faite à l'aide des diagrammes généralisés qui se rapportent aux gaz purs.

Certaines méthodes généralisées ont été également proposées pour l'obtention des coefficients d'activité. Nous verrons ces différentes méthodes dans le cadre d'un autre volume de cet ouvrage, au chapitre consacré aux équilibres liquides-vapeurs. Il convient toutefois de noter que de telles méthodes ne s'appliquent qu'à certains systèmes et qu'elles n'ont un intérêt pratique que pour l'étude des équilibres physiques entre une phase liquide et une phase vapeur.

L'étude critique de la validité de la loi relative à l'additivité des volumes sera faite dans un prochain paragraphe du même chapitre, en examinant successivement différents cas concrets. Il convient, au préalable, de décrire les autres méthodes de calcul dont on dispose.

9. Utilisation de la loi de Dalton.

On dit d'un système gazeux qu'il suit la loi de DALTON, lorsque la pression totale P est égale à la somme des pressions P'_i qu'exercerait chaque gaz constituant le mélange, s'il occupait à lui seul le volume total du système :

$$(34, IV) \quad P = \sum_i P'_i.$$

Il convient d'observer que les systèmes gazeux parfaits suivent aussi bien la loi de DALTON que la loi d'AMAGAT. On peut écrire, pour de tels systèmes :

$$(35, IV) \quad P'_i = P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} P = x_i P;$$

où : $n_i / \sum_i n_i = n_i / n = x_i =$ la fraction molaire correspondant au constituant i du système.

Dans le cas des gaz réels, la relation (35, IV) cesse de s'appliquer. On nomme toutefois « pression partielle », la valeur :

$$(36, IV) \quad P_i = x_i P.$$

La pression partielle correspondant à un constituant donné d'un système gazeux réel n'est donc pas égale à la pression P'_i que ce constituant impliquerait s'il occupait, à l'état de gaz pur, le volume V du système étudié.

Les propriétés des systèmes gazeux qui suivent la loi de DALTON s'établissent à l'aide des relations ci-après.

Coefficient de compressibilité des mélanges :

Il résulte de (34, IV) :

$$(37, IV) \quad P = \sum_i P'_i = \sum_i (z_i^{q_i})_{P'_i} n_i \frac{R T}{V}$$

$$(38, IV) \quad P V = \left(\sum_i (z_i^{q_i})_{P'_i} n_i \frac{R T}{V} \right) V$$

En conséquence :

$$(39, IV) \quad z_m = \sum_i (z_i^{q_i})_{P'_i} n_i / n = \sum_i x_i (z_i^{q_i})_{P'_i}$$

où :

$(z_i^{q_i})_{P'_i} =$ le coefficient de compressibilité du constituant i , considéré à l'état pur, à la température du système et à la pression P' qui correspondrait à ce constituant, s'il occupait à lui seul le volume total du système.

La valeur des pressions P'_i n'est pas toujours connue à l'avance. Il faut donc, parfois, procéder par approximations successives. On déterminera tout d'abord le coefficient de compressibilité z_i relatif à chaque constituant en utilisant les diagrammes généralisés, valables pour les gaz purs. Ce coefficient correspond naturellement au gaz à l'état pur ; on peut l'obtenir en particulier pour la pression $P_i = x_i P$. Les valeurs dont on dispose ainsi permettent d'évaluer le coefficient de compressibilité z_m du mélange, du moins en première approximation. On peut, en effet, écrire : $z_m \simeq \sum x_i z_i$. Les valeurs de z_i et de z_m ainsi obtenues servent de base à une évaluation nouvelle des pressions P_i , selon : $P_i = x_i z_i P / z_m$. Il est alors possible de calculer à nouveau les z_i , à partir des P_i dont on dispose maintenant. Le procédé itératif prend fin lorsque les résultats P_i de la précédente tentative coïncident pratiquement avec ceux trouvés grâce au calcul suivant ; soit : $P_i = P'_i$.

Fugacité et coefficient de fugacité des constituants d'un mélange :

On démontre que si un système suit la loi de DALTON dans tout le domaine de pression 0, P , la fugacité de ses constituants a pour valeur celle qui correspondrait à l'état pur et à la température du système, en supposant que chaque constituant occupe à lui seul le volume total du système ; soit :

$$(40, IV) \quad P_i^* = \varphi_i x_i P = (P_i^{*q_i})_{P'_i} = (\varphi_i^{q_i})_{P'_i} P'_i;$$

où :

P_i^* , φ_i , $\chi_i =$ respectivement, la fugacité, le coefficient de fugacité et la fraction molaire de i au sein du mélange ;

$(P_i^{*q_i})_{P'_i}$, $(\varphi_i^{q_i})_{P'_i} =$ respectivement, la fugacité et le coefficient de fugacité du constituant i , considéré à l'état pur et à la température T du système, dans les conditions de pression P'_i , qui correspondraient à i s'il occupait à lui seul le volume total du système.

Il faut noter que $\varphi_i \neq (\varphi_i^0)_{P_i}$; et que c'est à la condition d'avoir $x_i P = P_i$, que l'on a :

$$\varphi_i \simeq (\varphi_i^0)_{P_i}$$

Disposant de la valeur de P_i^* , on parvient à déterminer φ_i grâce à la relation $\varphi_i = P_i^*/x_i P$, ce qui suppose que x_i soit connue.

La relation (40, IV) ne peut pas être directement utilisée, comme c'est le cas de (31, IV); en effet, la valeur de la pression P_i doit tout d'abord être connue, ce qui implique un calcul par approximations successives, tel qu'il vient d'être défini.

Si le système ne suit qu'approximativement la loi de DALTON, on pourra utiliser la pression partielle $P_i = x_i P$, au lieu de la pression P_i , pour obtenir la pression réduite — laquelle, à son tour, permet de déterminer le coefficient de fugacité à l'aide des diagrammes généralisés. Cette dernière remarque s'applique également au calcul du coefficient de compressibilité moyen d'un mélange.

Autres propriétés thermodynamiques :

Les autres propriétés thermodynamiques des mélanges gazeux réels qui suivent la loi d'additivité des pressions dans le domaine $0, P$, s'établissent à l'aide de relations analogues à (25-27, IV). On met, cette fois, en jeu des propriétés non plus relatives à des gaz purs et à la même pression que le système, mais mesurées à la pression P_i , telle qu'elle a été définie ci-dessus.

10. Méthode basée sur les conditions pseudocritiques.

De même que pour les gaz réels à l'état pur, on peut utiliser pour les mélanges de gaz réels, des méthodes généralisées qui fournissent des valeurs suffisamment précises dans la mesure où l'on choisit les conditions réduites appropriées. Ces conditions réduites ne coïncident, par contre, plus — comme pour les gaz purs — avec le point critique du mélange.

Prenons pour exemple le diagramme P, T relatif à un système à deux constituants, tel qu'il apparaît à la figure (9, IV).

La courbe B E C F H représente la courbe limite pour une certaine composition d'un mélange d'éthane et de *n*-heptane. Les courbes $B_1 C_{C_2H_6}$ et $B_2 C_{C_7H_{16}}$ correspondent aux tensions de vapeur respectives de l'éthane et du *n*-heptane.

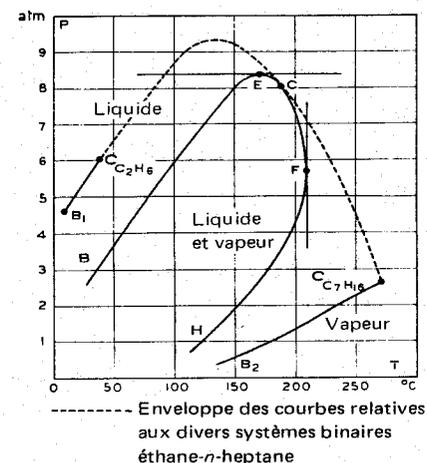


FIG. (9, IV). — Diagramme P, T relatif à un système à deux constituants, d'après BARR-DAVID [2]. Ethane = 58,7 %, *n*-heptane = 41,3 % (les % étant exprimés par rapport au nombre de moles).

Les courbes qui correspondraient à d'autres compositions de ces deux corps seraient toutes situées à l'intérieur de l'enveloppe, tracée en pointillés.

La courbe B E C sépare le domaine des liquides, de celui des mélanges liquides-vapeurs, tandis que le domaine des vapeurs est séparé de celui des mélanges liquides-vapeurs par la courbe C F H. La surface située au-dessus du segment B E C correspond aux liquides; celle située en-dessous de C F H correspond aux phases vapeurs.

Le point C est le point critique du système étudié; c'est également en ce point de la courbe limite qu'on ne peut plus distinguer la phase liquide de la phase gazeuse. Ce même point est, en outre, situé sur l'enveloppe définie précédemment.

La température maximum à partir de laquelle il devient impossible de réaliser la liquéfaction du mélange gazeux est donnée par le point F et non par le point critique C.

La pression au-dessus de laquelle il cesse d'être possible de vaporiser une phase liquide — avec $T > T_c$ — est donnée par le point E ⁽¹⁾.

Supposons maintenant que ce système gazeux puisse être représenté

(1) Le point C ne se trouve pas dans tous les cas situé entre les points E et F.

selon des coordonnées généralisées et admettons qu'il existe un gaz pur ayant les mêmes coordonnées généralisées dans le domaine qui correspond à la vapeur surchauffée. Le point critique de ce gaz fictif n'est pas forcément le même que celui du système étudié ; il ne coïncide, normalement, ni avec le point E, ni avec le point F.

On observe expérimentalement qu'il existe effectivement un tel point et qu'il est situé à l'intérieur de la courbe limite B E C F H.

Les mêmes considérations sont valables pour des systèmes ayant plusieurs constituants.

Les coordonnées du point de référence défini ci-dessus peuvent être déterminées par approximations successives en cherchant des conditions réduites — de T et de P — qui permettent d'obtenir, à l'aide des diagrammes généralisés étudiés pour les gaz purs, des résultats suffisamment proches des valeurs expérimentales. KAY [44] a toutefois observé qu'on obtient des résultats satisfaisants en prenant comme conditions de référence pour un mélange, les valeurs suivantes :

$$(41, \text{IV}) \quad T'_c = \sum_i x_i T_{c,i}$$

$$(42, \text{IV}) \quad P'_c = \sum_i x_i P_{c,i}$$

$$(43, \text{IV}) \quad z'_c = \sum_i x_i z_{c,i}$$

où :

x_i , $T_{c,i}$, $P_{c,i}$, et $z_{c,i}$ = respectivement, la fraction molaire, la température critique, la pression critique et le coefficient de compressibilité au point critique, pour le constituant i .

Certains auteurs proposent aussi des formules — le plus souvent, complexes — pour la détermination des autres paramètres de référence dans les conditions critiques. On pourra consulter, en particulier, l'ouvrage de HOUGEN, WATSON et RAGATZ [49] à ce sujet.

Les paramètres T'_c , P'_c et z'_c sont appelés respectivement, température, pression et coefficient de compressibilité pseudocritiques.

La méthode basée sur les conditions pseudocritiques fait appel aux mêmes diagrammes généralisés que pour les gaz purs. On utilise ces diagrammes en considérant les valeurs $T'_c = T/T'_c$ et $P'_c = P/P'_c$, à partir desquelles on obtient les coefficients de compressibilité et de fugacité relatifs au système lui-même. Les différences de propriétés telles que h , u , s ou c_p , par rapport à l'état parfait, s'établissent d'une manière analogue.

En ce qui concerne la détermination des propriétés thermodynamiques de chaque constituant d'un mélange par la méthode basée sur les conditions pseudocritiques, nous nous bornerons à citer l'équation de JOFFE [42], qui permet d'évaluer les coefficients de fugacité pour les mélanges à deux ou plusieurs constituants :

$$(44, \text{IV}) \quad \ln \varphi_i = \ln \varphi_m + \frac{h_m^o - h_m}{R T T'_c} (T'_c - T_{c,i}) + \frac{(z_m - 1) (P'_c - P_{c,i})}{P'_c};$$

où :

φ_i = le coefficient de fugacité relatif au constituant i du système considéré ;

φ_m = le coefficient de fugacité relatif au mélange et déterminé par la méthode basée sur les conditions pseudocritiques ;

h_m^o = l'enthalpie molaire relative au mélange gazeux, lorsqu'on suppose qu'il est parfait ;

T = la température du système ;

T'_c , P'_c = respectivement, la température et la pression pseudocritique du système selon la méthode de KAY ;

$T_{c,i}$, $P_{c,i}$ = respectivement, la température et la pression critique du constituant i ;

z_m = le coefficient de compressibilité du mélange, tel qu'on l'obtient par la méthode basée sur les conditions pseudocritiques.

11. Remarques sur la validité de l'application des méthodes précédentes au calcul des propriétés des mélanges de gaz.

Il ne saurait être question d'établir des règles absolument générales, quant au domaine d'application des différentes relations indiqués au cours des paragraphes précédents. Il semble raisonnable de procéder par analogie avec des cas déjà étudiés.

De toutes façons, le même critère ne peut pas servir indifféremment pour toutes les propriétés thermodynamiques d'un même mélange gazeux. Ainsi, la détermination du coefficient de compressibilité d'un mélange à l'aide de la loi d'AMAGAT ou de celle de DALTON, exige uniquement que le mélange suive l'une de ces lois à la température et à la pression considérée. Par contre, les relations (25-28, IV), (31, IV), (40, IV), etc., ne permettent la détermination de l'enthalpie, de l'énergie interne, de l'entropie, des chaleurs molaires, des fugacités..., que dans la mesure où le système étudié suit une de ces deux lois à la température T consi-

dérée et pour tout le domaine de pression 0, P — et non pour P seulement. On se référera, à ce sujet, aux relations (13, IV) et (16-19, IV). La condition précédente n'est pas toujours remplie, ainsi que nous le verrons par la suite (voir la figure (10, IV)).

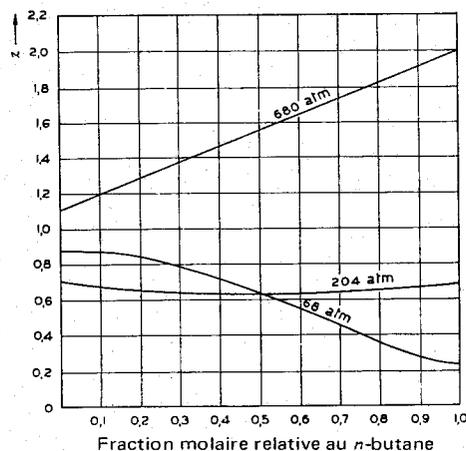


FIG. (10, IV). — Représentation des coefficients de compressibilité relatifs aux mélanges gazeux CO_2 — n - C_4H_{10} , à $T=138^\circ\text{C}$ d'après LEWIS et RANDALL [56].

Rares sont, en fait, les mélanges qui suivent rigoureusement la loi d'AMAGAT ou celle de DALTON ; on ne pourra en outre que présumer si un mélange donné suit mieux l'une ou l'autre loi en fonction de la température, de la pression, de la nature des constituants et de la composition du système. Il convient de faire, à cet égard, les remarques suivantes :

La loi d'AMAGAT est effectivement vérifiée lorsque les interactions relatives soit aux molécules de même nature soit à celles de nature différente sont analogues à tous points de vue. Cette particularité se rencontre naturellement parmi les systèmes dont les constituants ont des propriétés, chimiques et physiques, très voisines.

Cependant, dans le cas de mélanges de constituants très dissemblables, la loi d'AMAGAT peut aussi être vérifiée — du moins, dans certains domaines de pression.

La figure (10, IV) se rapporte au mélange CO_2 — n - C_4H_{10} , considéré à 411°K et sous différentes pressions. On sait que : $T_{c,\text{CO}_2} = 304^\circ\text{K}$, $P_{c,\text{CO}_2} = 72,9 \text{ atm.}$, $T_{c,n-\text{C}_4\text{H}_{10}} = 426^\circ\text{K}$, $P_{c,n-\text{C}_4\text{H}_{10}} = 36,0 \text{ atm.}$

Cet exemple permet d'observer que la loi d'AMAGAT peut, en particulier, être vérifiée à des pressions assez élevées et ne plus l'être à des pressions plus faibles. D'une manière générale, cependant, les systèmes gazeux suivent la loi d'AMAGAT dès que la pression réduite de chaque constituant devient inférieure à 0,7-0,8. Notamment, sous la pression atmosphérique, cette loi est vérifiée par la plupart des mélanges de gaz ou de vapeurs.

A température relativement peu élevée, la précision avec laquelle la loi d'additivité des volumes est vérifiée peut devenir fort mauvaise, tout particulièrement s'il s'agit de la détermination des coefficients de fugacité. Il est évident, par exemple, que, si certains constituants du système étudié sont sous forme liquide lorsqu'on les considère à l'état pur et dans les conditions de T et P du système, les coefficients de fugacité au sein du mélange différeront de ceux relatifs aux constituants purs à la même T et à la même P . La loi de DALTON peut alors donner des résultats plus satisfaisants. Quelques exemples en sont donnés dans le paragraphe qui suit.

On comprendra mieux pourquoi la loi de DALTON n'est pas toujours applicable, en réfléchissant au fait qu'on néglige ainsi, lors de la détermination des propriétés thermodynamiques d'un constituant donné d'un mélange, l'influence des autres constituants. D'une manière générale, si la pression a une valeur assez élevée — par exemple, quelques centaines d'atmosphères —, cette absence d'influence sera rarement vérifiée. Par contre, si la pression est relativement faible, l'interaction provenant de certains gaz — notamment, s'ils ont de faibles propriétés polaires — pourra être négligée. Soit un système formé par de l'acide acétique et de l'hydrogène en phase gazeuse à quelques dizaines d'atmosphères, l'influence de l'hydrogène présent sur la valeur du coefficient de fugacité de l'acide acétique est, en première approximation, absolument négligeable. Les systèmes constitués par de l'argon et de l'éthylène, ou par de l'hélium et de la vapeur d'eau, suivent eux aussi la loi de DALTON dans un large domaine de pression.

Les remarques qui précèdent, mettent en lumière combien les applications de la loi de DALTON sont limitées.

Il faut noter, en outre, que la loi de DALTON et la loi d'AMAGAT ne permettent de déterminer les propriétés thermodynamiques des constituants d'un mélange qu'en ne tenant compte que des caractéristiques de ces constituants pris à l'état pur, à la température T du système et à une pression donnée. La méthode basée sur les conditions pseudocritiques tient compte,

dans une certaine mesure, de la nature de tous les constituants du système; il en est de même pour la méthode selon laquelle les coefficients d'activité sont pris en considération — conformément à la relation (33, IV). De préférence à la loi de DALTON, on choisira donc le plus souvent la méthode basée sur les conditions pseudocritiques, lorsque la loi d'AMAGAT ne peut être considérée comme valable.

Les résultats que fournit la méthode basée sur les conditions pseudocritiques sont satisfaisants dans la plupart des cas — en particulier, s'il s'agit d'hydrocarbures — ; néanmoins, les mélanges constitués par des gaz de poids moléculaires différents ou de natures chimiques variées donnent parfois lieu à des erreurs non négligeables.

12. Exemples de détermination des valeurs P , V et T . Etude critique.

Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre le sens des remarques faites au cours du précédent paragraphe.

Les valeurs expérimentales obtenues par BARTLETT [4] permettent de déterminer que le coefficient de compressibilité moyen d'un mélange quelconque de N_2 et de H_2 ne diffère pas de plus de 2,5 % des valeurs expérimentales, lorsqu'on le calcule en appliquant la loi d'AMAGAT dans le domaine de pression 50-1000 atm. et à la température $T = 0$ °C.

SMITH et Van NESS [90] donnent, par ailleurs, les exemples suivants :

Exemple 1.

Soit un mélange constitué par :

40,1 moles de N_2 ($T_c = 126$ °K et $P_c = 33,5$ atm) ;

59,9 moles de C_2H_4 ($T_c = 282$ °K et $P_c = 50,0$ atm).

Considérons ce mélange à $P = 600$ atm et $T = 50$ °C ; il lui correspond :

valeur expérimentale :	$z_m = 1,40$		
loi d'AMAGAT :	$z_m = 1,40$	erreur relative :	0 %
loi de DALTON :	$z_m = 0,925$	»	» : — 33,8 %
méthode basée sur les conditions pseudocritiques :	$z_m = 1,41$	»	» : + 0,7 %
mélange considéré comme parfait :	$z_m = 1$	»	» : — 28,3 %

Exemple 2.

Soit un mélange constitué par :

	T_c (°K)	P_c (atm)	% mol
CH_4	191	45,8	86,02
C_2H_6	305	48,2	7,70
C_3H_8	369	42,0	4,26
$i-C_4H_{10}$	407	37,0	0,57
$n-C_4H_{10}$	426	36,0	0,87
$n-C_5H_{12}$	470	33,3	0,25
$n-C_6H_{14}$	508	29,9	0,33

Pour $P = 50$ atm et $T = 38$ °C, on obtient les résultats suivants :

valeur expérimentale :	$z_m = 0,80$		
loi d'AMAGAT :	$z_m = 0,80$	erreur relative :	0 %
loi de DALTON :	$z_m = 0,90$	»	» : + 12 %
méthode basée sur les conditions pseudocritiques :	$z_m = 0,80$	»	» : 0 %
mélange considéré comme parfait :	$z_m = 1$	»	» : + 25 %

En ce qui concerne le premier exemple ci-dessus, la loi d'AMAGAT fournit les résultats les plus satisfaisants, même lorsque la pression atteint des valeurs nettement supérieures à celle de la pression critique des constituants et que la température du système est voisine de la température critique de l'éthylène.

Au système présenté comme second exemple correspondent des valeurs convenables de z_m en appliquant la loi d'AMAGAT ou la méthode basée sur des conditions pseudocritiques. Il faut remarquer que la température du système est pourtant proche de la température critique des constituants et même parfois inférieure. Du propane à l'hexane, il s'agit de composés liquides, lorsqu'on les considère à l'état pur dans les conditions de T et P du système. Ces composés étant présents dans le système en quantités assez faibles, la loi d'AMAGAT fournit une valeur assez précise du coefficient moyen de compressibilité. On ne peut, par contre, appliquer cette même loi au calcul du coefficient de fugacité des hydrocarbures

supérieurs à l'éthane, puisqu'ils seraient liquides à l'état pur, dans les conditions de T et P du système.

Ces données expérimentales, jointes à d'autres, ont suggéré certaines règles à suivre pour obtenir dans les meilleures conditions, la valeur de P , V et T pour les systèmes gazeux réels.

Ainsi, SMITH et VAN NESS [90] ont proposé de déterminer le coefficient moyen de compressibilité des mélanges gazeux en utilisant la loi d'AMAGAT lorsque $P > 300$ atm, la loi de DALTON lorsque $P < 50$ atm et la méthode basée sur des conditions pseudocritiques lorsque P est comprise entre 50 et 300 atm — et tout spécialement pour les mélanges d'hydrocarbures. Il convient cependant de noter que cette règle cesse de s'appliquer lorsqu'il s'agit de gaz de natures chimiques différentes : l'influence des différences de caractère polaire est, en particulier, très sensible.

OBERT et YOUNG [72] ont, eux aussi, étudié les conditions de validité de la loi d'AMAGAT, de la loi de DALTON et de la méthode basée sur les conditions pseudocritiques. A l'aide d'expériences faites sur neuf mélanges différents, ils ont établi les conclusions suivantes, quant à la détermination des valeurs P , V et T , relatives aux systèmes gazeux réels.

— Les trois méthodes fournissent des résultats plus précis, lorsque la température pseudo-réduite du système $T'_{r,m}$ est supérieure à 1.

— Aux mélanges équimoléculaires, correspondent les écarts les plus notables.

— Lorsque la pression pseudo-réduite $P'_{r,m}$ est comprise entre 1 et 9, la loi d'AMAGAT peut donner lieu à des erreurs non négligeables ; par contre, si la pression est plus élevée, l'erreur relative à la détermination de V ne dépasse pas 10 %.

— La loi de DALTON cesse d'être applicable, si $P'_{r,m} > 1$.

— Les trois méthodes fournissent des résultats satisfaisants, lorsque $T'_{r,m} > 2,0$ et que $P'_{r,m} < 0,1$.

— La méthode basée sur les conditions pseudocritiques permet d'obtenir les meilleurs résultats, dans le domaine défini par : $2,0 > T'_{r,m} > 1,0$ et $9,0 > P'_{r,m} > 1,0$.

— Cette même méthode et la loi d'AMAGAT s'appliquent de manière valable, lorsque : $2,0 > T'_{r,m} > 1,0$ et que $P'_{r,m} > 9,0$.

— Enfin, si $T'_{r,m} < 1,0$, aucune méthode ne fournit de résultats tout à fait satisfaisants ; cependant, la méthode basée sur des conditions pseudo-critiques peut être considérée comme étant la moins erronée.

13. Facteurs intervenant dans la détermination des autres propriétés thermodynamiques. Cas des systèmes à l'état gazeux en présence d'une phase condensée. Etude critique.

On trouve d'intéressants exemples de systèmes soumis à des pressions élevées et impliquant une phase condensée. La détermination des coefficients de fugacité des gaz ou vapeurs en présence d'une phase condensée a été étudiée par différents auteurs.

L'étude de systèmes de ce type est particulièrement importante pour la réalisation de la synthèse de l'ammoniac et du méthanol.

De telles réalisations exigent, en effet, la connaissance du pourcentage d'ammoniac — ou de méthanol — présents dans les gaz de recyclage, après le stade de la condensation. Dans ce cas, comme dans bien d'autres, il s'agit donc de déterminer la composition d'une phase gazeuse, à pression élevée et à température relativement faible ; cette

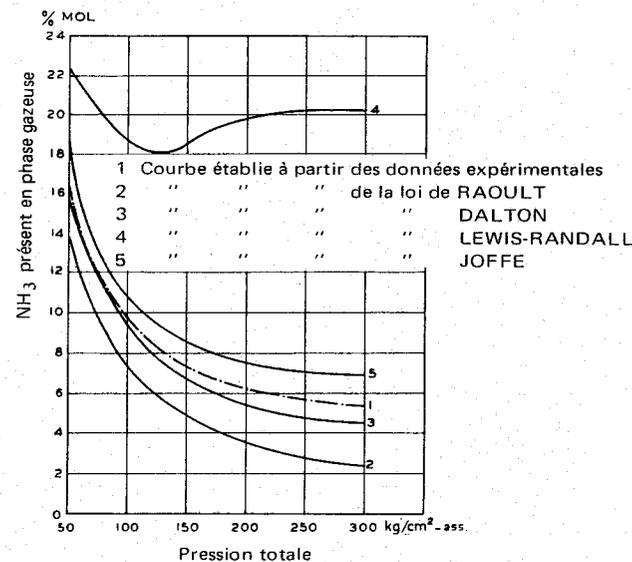


FIG. (11, IV). — Pourcentage de NH_3 présent en phase gazeuse, dans le cas du système $\text{NH}_3 - (\text{NH}_3 + 3 \text{H}_2)$, à $T = 25$ °C. Comparaison entre les données expérimentales et celles obtenues à partir de différentes hypothèses de calcul. D'après GRECO, CASALE et NEGRI [32].

phase gazeuse étant constituée par un mélange de gaz incondensable avec une vapeur qui correspond au constituant condensé.

L'étude approfondie de cas de ce genre permet de conclure que leur résolution est possible si l'on connaît la loi suivie par le système considéré. GRECO, CASALE et NEGRI [32] ont prouvé qu'on obtient des résultats conformes aux valeurs expérimentales, pour certains systèmes du type indiqué ci-dessus, en admettant que la phase vapeur — qui est supposée à l'équilibre vis-à-vis de la phase liquide — suit la loi de DALTON.

La figure (11, IV) présente les résultats obtenus en partant d'une telle hypothèse, dans le cas du système NH_3 —($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$).

En comparant ces résultats à ceux relatifs aux autres méthodes, on constate que l'hypothèse de l'additivité des volumes — c'est-à-dire d'un comportement idéal du mélange considéré — mène aux valeurs les moins précises.

TABLE (3, IV)

Examen de la valeur moyenne de l'erreur introduite dans la détermination d'une fraction molaire relative à la présence du composé condensé, en phase gazeuse. Les résultats, exprimés en pourcentages, sont rapportés aux valeurs expérimentales; ils ont été établis à partir des données de l'ouvrage de GRECO, CASALE et NEGRI [32].

	Domaine de pression considéré (en kg/cm ²)	Loi de Raoult	Loi de Lewis-Randall (Amagat)	Loi de Dalton	Equation de Joffe
NH_3 —($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$) $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$	50-300	— 36%	+ 168%	— 5,3%	+ 18,5%
CO_2 — H_2 $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$	60-130	— 32,5%	+ 32,5%	+ 1,97%	+ 10,9%
CO_2 — H_2 $T = -51,5\text{ }^\circ\text{C}$	80-250	— 52%	+ 214%	— 18,6%	— 4,8%
H_2O — CH_4 $T = 204,4\text{ }^\circ\text{C}$	50-340	— 22%	+ 75%	— 6,8%	+ 54,5%

On trouvera à la table (3, IV) une estimation moyenne de l'erreur avec laquelle on obtient la valeur des compositions de différents mélanges en faisant appel à telle ou telle méthode.

La détermination de la composition, grâce à la loi de DALTON, ne peut être effectuée, pour des systèmes du type considéré dans le présent paragraphe, que par approximations successives.

Examinons, par exemple, le système NH_3 —($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$). Lorsque l'équilibre est atteint, les fugacités relatives à l'ammoniac dans les deux phases sont égales :

$$(45, \text{IV}) \quad P_{\text{NH}_3}^{\prime l} = P_{\text{NH}_3}^{\prime g}$$

Les indices l et g permettent de rapporter, respectivement, les fugacités à la phase liquide et à la phase gazeuse.

L'équation (59, I) donne une valeur assez précise de $P_{\text{NH}_3}^{\prime g}$; on peut négliger l'influence des gaz dissociés et considérer que l'ammoniac est à l'état pur en phase liquide et qu'il est soumis à une pression P égale à la pression totale du système.

Le fait que le système suit la loi de DALTON signifie que la fugacité de l'ammoniac en phase vapeur est égale à la fugacité $(P_{\text{NH}_3}^{\prime g})_{P', \text{NH}_3}$ qui correspondrait à ce gaz, s'il occupait à lui seul le volume total de la phase gazeuse du système — exerçant alors la pression P'_{NH_3} . On se reportera, à ce sujet, à la relation (40, IV). Il en résulte :

$$(46, \text{IV}) \quad P_{\text{NH}_3}^{\prime g} = P_{\text{NH}_3}^{\prime l} = (P_{\text{NH}_3}^{\prime g})_{P', \text{NH}_3} = (\varphi_{\text{NH}_3}^{\prime g})_{P', \text{NH}_3} \cdot P'_{\text{NH}_3}$$

Le coefficient de fugacité $(\varphi_{\text{NH}_3}^{\prime g})_{P', \text{NH}_3}$ ne dépend que de P'_{NH_3} et de T ; les données présentées à la figure (4, IV) permettent d'établir la valeur de ce coefficient.

P'_{NH_3} doit être calculée par approximations successives à l'aide de la relation (46, IV) et sachant la valeur de $(P_{\text{NH}_3}^{\prime g})_{P', \text{NH}_3}$.

On sait, par ailleurs, que :

$$(47, \text{IV}) \quad P'_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)} = P - P'_{\text{NH}_3}$$

où :

$P'_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}$ = la pression qu'exercerait le mélange de $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ en l'absence hypothétique de NH_3 au sein du système. Il s'en déduit :

$$(48, \text{IV}) \quad \frac{P'_{\text{NH}_3}}{P'_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}} = \frac{z'_{\text{NH}_3} n_{\text{NH}_3}}{z'_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)} n_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}}$$

où :

z'_{NH_3} et $z'_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}$ = respectivement, les coefficients de compressibilité de NH_3 et de $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$, ces gaz étant considérés à la température T du système et à la pression P'_{NH_3} ou $P'_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}$;

n_{NH_3} , $n_{(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)}$ = respectivement, le nombre de moles de NH_3 et de $(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$ en phase vapeur.

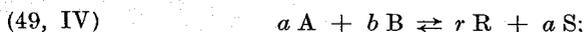
Nous retiendrons des exemples qui précèdent que, si la température d'un système gazeux, soumis à une pression élevée, est nettement inférieure à la température critique d'un ou de plusieurs constituants de ce système, les coefficients de fugacité qui se rapportent à ces constituants se déterminent au mieux à l'aide de la loi d'AMAGAT.

La formule de JOFFE (44, IV) permet de résoudre les cas particuliers ; on en trouvera quelques exemples au cours du prochain paragraphe, consacré à l'examen des équilibres chimiques ayant lieu au sein de systèmes gazeux réels.

La détermination des autres grandeurs thermodynamiques, telles que la chaleur molaire, l'enthalpie, etc., ne peut donner lieu — en ce qui concerne les systèmes gazeux à plusieurs constituants et sous pression — à des conclusions très générales, en raison de l'insuffisance des données expérimentales dont on dispose. Faute d'autres indications, on pourra suivre les règles relatives à la détermination des coefficients de fugacité, de préférence à celles relatives au calcul des coefficients de compressibilité.

14. Équilibres chimiques en phase gazeuse réelle.

Considérons la réaction :



où :

A, B, R et S = des gaz réels.

On obtient à l'équilibre, conformément à (90, I) :

$$(50, \text{IV}) \quad K = \frac{(P_R^*)^r (P_S^*)^s}{(P_A^*)^a (P_B^*)^b} = \frac{(\varphi_R)^r (\varphi_S)^s}{(\varphi_A)^a (\varphi_B)^b} \cdot \frac{(P_R)^r (P_S)^s}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

où :

P_i^* , φ_i et P_i = respectivement, la fugacité, le coefficient de fugacité et la pression partielle de i au sein du système. Posons :

$$(51, \text{IV}) \quad K_\varphi = \frac{(\varphi_R)^r (\varphi_S)^s}{(\varphi_A)^a (\varphi_B)^b}$$

et

$$(52, \text{IV}) \quad K_P = \frac{(P_R)^r (P_S)^s}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

La relation (50, IV) peut alors s'écrire :

$$(53, \text{IV}) \quad K = K_\varphi K_P,$$

On sait que K est uniquement fonction de la température, conformément à la relation $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$.

Dans le cas des mélanges parfaits de gaz réels, les coefficients φ_i ne dépendent pas de la composition du système. Dans ces conditions, il résulte :

$$(54, \text{IV}) \quad K_\varphi = K_\varphi(T, P) \quad \text{et} \quad K_P = K_P(T, P).$$

Par contre, en ce qui concerne les mélanges non parfaits :

$$(55, \text{IV}) \quad K_\varphi = K_\varphi(T, P, x_i) \quad \text{et} \quad K_P = K_P(T, P, x_i).$$

En d'autres termes, K_P dépend non seulement de T et P , mais encore de la composition atteinte par le système à l'équilibre.

Lorsqu'un mélange parfait est constitué par des gaz parfaits, $K_\varphi = 1$.

On est en présence de telles conditions, lorsque des réactions sont menées à pression assez faible et à température assez élevée. C'est notamment le cas de la réaction d'oxydation de SO_2 en SO_3 et de CH_4 en CO et H_2 .

Il est, cependant, très fréquent que K_φ soit légèrement inférieur à 1 ; c'est en particulier le cas des réactions réalisées à une pression élevée et mettant en jeu des produits dont la volatilité est nettement inférieure à celle des réactifs — par exemple : la synthèse de l'ammoniac ou la synthèse du méthanol.

Les figures (12, IV) et (13, IV) présentent simultanément les données expérimentales, établies dans les conditions d'équilibre, et les valeurs obtenues en se basant sur les diverses hypothèses dont on dispose, dans le cas de la synthèse de l'ammoniac et de celle du méthanol. Comme le produit $K_\varphi K_P$ ne dépend que de la température, les valeurs représentées à la figure (12, IV) devraient être situées sur une droite parallèle à l'axe des pressions. La loi des gaz parfaits donne lieu aux erreurs les plus marquées ; par contre, la méthode de JOFFE — qui est basée sur la relation (44, IV) — fournit, dans le cas de la synthèse de l'ammoniac, des résultats tout à fait satisfaisants pour un domaine de pression assez vaste.

La loi d'AMAGAT fournit, elle aussi, des résultats assez satisfaisants dans le cas des deux synthèses considérées, du moins pour des pressions qui ne dépassent pas 600 atm. On devra garder présent en mémoire le

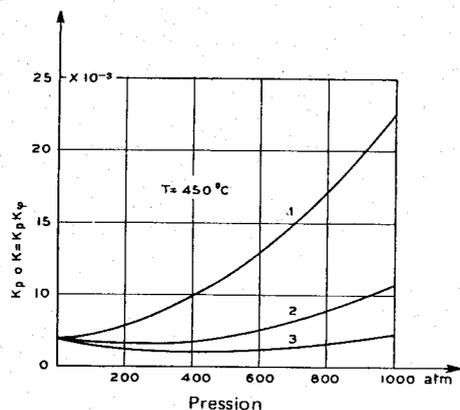


FIG. (12, IV). — Valeur de la constante d'équilibre K_p , dans le cas de la synthèse de l'ammoniac. Les différentes courbes se rapportent à l'hypothèse relative à l'état parfait [1], à la loi d'AMAGAT [2] et à la méthode de JOFFE. D'après COMINGS [12].

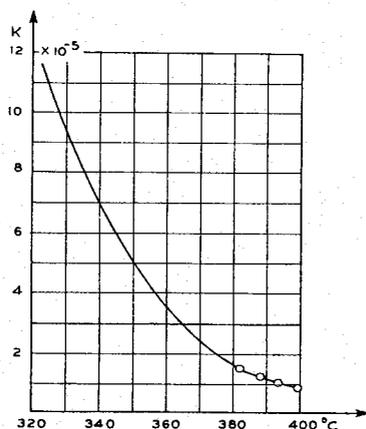


FIG. (13, IV). — Comparaison entre la valeur calculée — en appliquant la loi d'AMAGAT — et la valeur théorique de la constante d'équilibre qui correspond à la synthèse du méthanol. Le calcul s'effectue à partir de la mesure expérimentale du taux de conversion. NATTA, PINO, MAZZANTI et PASQUON [70] ont utilisé un mélange contenant 9 % de CO et 91 % d' H_2 , à la pression $P = 220$ atm.

fait que NH_3 et CH_3OH ont respectivement comme température critique : 406°K et 513°K .

On trouvera, représentées sur les figures (14, IV) et (15, IV), les valeurs de K_φ obtenues pour les deux réactions de synthèse envisagées ici, en utilisant la loi d'AMAGAT dans diverses conditions de T et P .

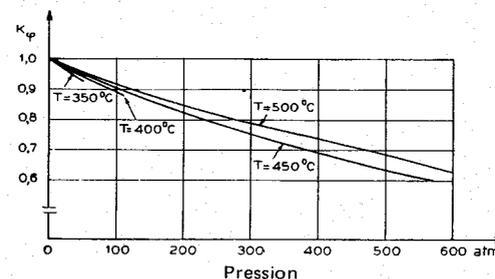


FIG. (14, IV).

Valeur de $K_\varphi = \varphi_{\text{NH}_3} / (\varphi_{\text{N}_2})^{1/2} (\varphi_{\text{H}_2})^{3/2}$
D'après l'étude de la réaction $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$, faite par NEWTON et DODGE [71] en supposant la loi d'AMAGAT vérifiée.

Dans les conditions de synthèse du méthanol — soit, ~ 300 atm et 400°C — : $K_\varphi \cong 0,4$; tandis que dans le cas de l'ammoniac — soit, à 300 atm et à 500°C — : $K_\varphi \cong 0,7$.

Il convient de noter, pour terminer, que $K_\varphi \cong 1$ dans certains cas, en dépit du fait que les coefficients de fugacité relatifs aux différents réactifs diffèrent de la valeur unitaire. Ceci s'observe, évidemment, lorsque le produit des coefficients de fugacité des composés résultant de la réaction est égal au produit des coefficients de fugacité des réactifs.

Ainsi, dans le cas de la synthèse de l'alcool éthylique à partir de H_2O et de C_2H_4 , on opère à 70 atm environ et à 300°C ; dans ces conditions, K_φ est très peu différent de 1. Les valeurs relatives aux divers constituants du système sont, en effet, à l'état pur et dans les mêmes conditions de T et P :

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} \cong 0,8; \quad \varphi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cong 0,75; \quad \varphi_{\text{C}_2\text{H}_4} \cong 0,98.$$

La loi d'AMAGAT permet de déterminer que $K_\varphi \cong 0,92$. Les valeurs établies à l'aide de la méthode de JOFFE ou de la loi de DALTON sont plus proches encore de 1.

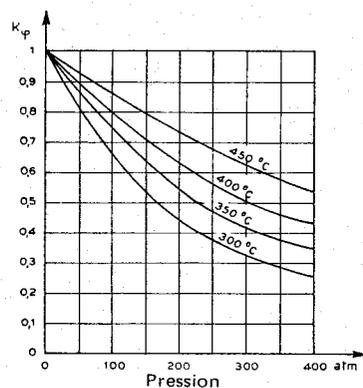


FIG. (15, IV).

Valeurs de $K_p = \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}} / (\varphi_{\text{CO}})(\varphi_{\text{H}_2})^2$

en supposant que la loi d'AMAGAT s'applique à la réaction
 $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$.

GONIKBERG [31] a effectué une étude approfondie des différents exemples donnés au cours du présent paragraphe et y a associé plusieurs autres cas intéressants.

15. Chaleurs de réaction en phase gazeuse réelle.

Soit un système gazeux réel où a lieu une réaction chimique. Supposons qu'il ne puisse se produire d'échange de matière ou de travail avec l'extérieur, à l'exclusion de travail d'origine mécanique, et que ce système soit maintenu à T et P constantes.

La quantité de chaleur échangée entre le système et l'extérieur, du fait de la réaction, est donnée par la relation suivante :

$$(56, \text{IV}) \quad Q = H_2 - H_1 = \Delta H_{2,1}$$

où :

H_2 et H_1 = respectivement, l'enthalpie relative au système en fin et en début de transformation.

En appliquant la relation précédente à une transformation infiniment petite, on obtient :

$$(57, \text{IV}) \quad (dH)_{T,P} = (\delta Q)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

où :

ξ = le degré d'avancement de la réaction considérée

Au signe près, la relation suivante représente la « tonalité thermique » de la réaction, rapportée à une température et à une pression constante :

$$(58, \text{IV}) \quad Q_P = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\delta Q}{d\xi} \right)_{T,P} = \Delta H,$$

Posons, dans le cas d'un degré de déplacement unitaire, $\Delta H_{1,2} = \Delta H$. Il résulte de ce qui précède qu'en général :

$$(59, \text{IV}) \quad \Delta H \neq \Delta H.$$

Il faut noter que ces deux dernières grandeurs dépendent, en principe, non seulement de la température et de la pression, mais aussi de la composition du système.

La relation (56, IV) suggère, comme méthode la plus directe pour parvenir à la valeur d'une chaleur de réaction, de calculer l'enthalpie du système correspondant, avant et après la réaction, grâce aux moyens qui ont été vus au cours du paragraphe consacré à la détermination de l'enthalpie des systèmes gazeux réels.

Dans le cas où le système gazeux étudié suit la loi d'AMAGAT dans tout le domaine de pression 0, P — ce qui est le cas des mélanges parfaits —, les enthalpies partielles molaires, relatives aux différents constituants du système, ne sont fonction que de T et P ; elles sont indépendantes de la composition du système.

Dans ces conditions :

$$(60, \text{IV}) \quad \Delta H = \sum_i \nu_i h_i = \sum_i \nu_i \Delta H_i = \Delta H.$$

où :

h_i et ΔH_i = respectivement, l'enthalpie et l'enthalpie de formation de i dans les mêmes conditions de T et P que le système.

On ne dispose, en général, que de la valeur de h_i^0 et de celle de ΔH_i^0 ; cependant, si le système suit la loi d'additivité des volumes dans le domaine complet de pression 0, P , on peut déterminer ΔH à partir de ΔH^0 . On peut également déterminer la valeur de la différence $h_i^0 - h_i$, relative à chacun des constituants du système, considérés à la pression P . Ces différences s'établissent à l'aide des données de la figure (5, IV), où l'on trouve les valeurs $(h_i^0 - h_i)/T_{c,i}$ reportées en fonction de la température et de la pression réduites.

Posons :

$$(61, \text{IV}) \quad \delta_{H,i} = \frac{(h_i^o - h_i)}{T_{c,i}}$$

Au cas considéré, correspond :

$$(62, \text{IV}) \quad \Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

$$\Delta H^o = \sum_i \nu_i h_i^o$$

Il en résulte :

$$(63, \text{IV}) \quad \Delta H = \Delta H^o - \sum_i \nu_i \delta_{H,i} T_{c,i}$$

Cette dernière relation donne la possibilité d'évaluer l'influence de la pression sur la tonalité thermique, dans le cas des réactions qui se produisent au sein de systèmes gazeux suivant la loi d'AMAGAT.

On a vu, au cours du paragraphe précédent, que cette loi s'applique de manière assez précise à la synthèse du méthanol, comme à celle de l'ammoniac.

Les données relatives à ces deux réactions, lorsque $T = 400^\circ\text{C}$, sont les suivantes :

$$\Delta H_{\text{NH}_3}^o = -12600 \text{ cal/mole}$$

et

$$\Delta H_{\text{synth. CH}_3\text{OH}}^o = -24700 \text{ cal/mole [81] [89].}$$

La loi d'AMAGAT permet de déterminer, compte tenu de l'influence de la pression, que pour $P = 300 \text{ atm}$ et $T = 400^\circ\text{C}$:

$$(\Delta H_{\text{NH}_3})_{300 \text{ atm}} = -13400 \text{ cal/mole}$$

et

$$(\Delta H_{\text{synth. CN}_3\text{OH}})_{300 \text{ atm}} = -26100 \text{ cal/mole.}$$

Les valeurs précédentes montrent que l'influence de la pression sur les ΔH de réaction ne saurait être systématiquement négligée, du moins aux pressions élevées.

En ce qui concerne les systèmes qui ne suivent pas la loi d'AMAGAT, les relations (60, IV) (1) et (63, IV) cessent d'être valables.

(1) La relation (60, IV) n'est, dans ce cas, rigoureusement exacte que pour un système qui contiendrait un nombre infiniment grand de molécules.

Dans ces conditions, la détermination de la chaleur de réaction à T et P constantes devra être faite à l'aide de la relation (56, IV). Le problème se réduit donc au calcul de l'enthalpie de deux systèmes gazeux réels. Il a été vu, au cours du précédent chapitre, qu'un tel calcul ne peut être effectué que de manière approchée. On notera, cependant, que pour les réactions ayant lieu entre des gaz, la variation de la chaleur de réaction en fonction de la composition du système est généralement négligeable.

Par contre, s'il s'agit d'une réaction ayant lieu en solution — en particulier, dans le cas des électrolytes —, la chaleur de réaction varie notablement avec la composition, ainsi que nous le verrons au prochain chapitre.

Il convient d'indiquer ici une relation, dont le caractère est très général, entre ΔH et ΔH^o ; elle permet, en effet, de déterminer l'influence de la pression sur ΔH .

Soit la relation :

$$(64, \text{IV}) \quad \left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right)_{P,\xi} = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

On sait que :

$$(65, \text{IV}) \quad \Delta G = \Delta G^o + R T \sum_i \nu_i \ln P_i^*$$

On sait également que :

$$(66, \text{IV}) \quad \left(\frac{\partial (\Delta G^o/T)}{\partial T} \right)_{P,\xi} = - \frac{\Delta H^o}{T^2}$$

Il résulte des trois relations qui précèdent :

$$(67, \text{IV}) \quad \Delta H = \Delta H^o - R T^2 \left(\frac{\partial \sum_i \ln (P_i^*)^{\nu_i}}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

Sachant que $P_i^* = \varphi_i x_i P$, on obtient :

$$(68, \text{IV}) \quad \Delta H = \Delta H^o - R T^2 \left(\frac{\partial \sum_i \ln (\varphi_i)^{\nu_i}}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

Lorsqu'il s'agit d'un système constitué par des gaz parfaits : $\varphi_i = 1$ et $\Delta H = \Delta H^o$. Dans ces conditions, l'enthalpie de réaction devient effectivement indépendante de la pression et du degré d'avancement. Si, par contre, le mélange est parfait mais constitué de gaz réels, la valeur du coefficient de fugacité relatif aux constituants non parfaits diffère de

l'unité ; cependant, il demeure indépendant de la composition du système. On pourra donc poser :

$$(69, IV) \quad \sum_i \ln (\varphi_i)^{\nu_i} = \ln K_p (P, T).$$

La relation (68, IV) devient :

$$(70, IV) \quad \Delta H = \Delta H^0 - R T^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

Dans le cas des mélanges parfaits, les ΔH obtenues à l'aide de cette équation coïncident évidemment avec les valeurs déduites de la relation (63, IV).

En ce qui concerne les mélanges non parfaits, on notera une fois encore que ΔH dépend du degré d'évolution de la réaction. Cependant, cette variable ayant peu d'influence sur la tonalité thermique — du moins pour les réactions qui ont lieu au sein d'un mélange gazeux non parfait —, on pourra calculer les ΔH correspondantes en appliquant la relation (68, IV) où l'on utilisera comme coefficients de fugacité, les valeurs moyennes relatives aux différents constituants.

On utilise souvent, outre la tonalité thermique considérée à T et P constantes, une autre grandeur : la tonalité thermique à T et V constants.

Sachant que, par définition :

$$(71, IV) \quad Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} = \left(\frac{\delta Q}{\delta \xi} \right)_{T, V} = \Delta U,$$

où :

U = l'énergie interne du système,

on démontre en chimie physique que les grandeurs Q_P et Q_V sont liées par la relation suivante :

$$(72, IV) \quad Q_P = Q_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

La dérivée partielle $(\partial U / \partial V)_{T, \xi}$ représente la pression interne du système.

L'équation (72, IV) se présente également sous une autre forme, lorsqu'on l'associe aux relations suivantes, dont la démonstration figure dans les traités de chimie-physique :

$$(73, IV) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \xi} - P;$$

et

$$(74, IV) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \xi}$$

La relation (72, IV) devient alors :

$$(75, IV) \quad Q_P = Q_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, \xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

On peut établir la valeur des dérivées partielles qui apparaissent au second membre, à partir de la relation : $P V = z_m n R T$, où z_m représente le coefficient de compressibilité du mélange. Quelques transformations simples permettent d'obtenir, sachant que $(\partial n / \partial \xi)_{T, P} = \sum_i \nu_i$ et que la valeur de $(\partial z_m / \partial \xi)_{T, P}$ peut être considérée comme négligeable :

$$(76, IV) \quad Q_P = Q_V + R T \sum_i \nu_i \left[z_m + T \left(\frac{\partial z_m}{\partial T} \right)_{V, \xi} \right]$$

La relation précédente se réduit, dans le cas des gaz parfaits, à la relation bien connue :

$$(77, IV) \quad Q_P = Q_V + R T \sum_i \nu_i$$

CHAPITRE V

ÉQUILIBRES CHIMIQUES ET CHALEURS DE RÉACTION DES SYSTÈMES A L'ÉTAT CONDENSÉ

1. Avant-propos.

Il est, en général, impossible de déterminer, même de manière approchée, les grandeurs physiques et thermodynamiques, relatives aux solutions constituées par des liquides non parfaits, à partir des propriétés des constituants purs. En d'autres termes, il n'existe pas de méthodes générales, analogues à celles étudiées dans le cas des mélanges gazeux. Il faudra donc faire appel aux valeurs expérimentales qui caractérisent la solution étudiée elle-même.

Cependant, lorsqu'il s'agit de solutions idéales, certaines grandeurs partielles molaires sont indépendantes de la composition ; de ce fait, le calcul des propriétés thermodynamiques est possible à partir des valeurs relatives aux constituants à l'état pur. On utilisera, à cet effet, par exemple, les relations (25-28, IV), indiquées au cours de l'étude des systèmes gazeux qui suivent la loi d'AMAGAT.

Il convient, toutefois, de noter que les mélanges parfaits, ou même à peu près parfaits, sont nettement plus rares dans le cas des liquides que dans le cas des gaz. En effet, on sait que deux ou plusieurs composés ne donnent lieu à une solution idéale que s'ils présentent entre eux des analogies très grandes, tant par leurs propriétés physiques que par leur comportement chimique. En principe, deux composés A et B ne forment une solution idéale que s'ils possèdent des propriétés chimiques semblables et s'ils correspondent à des molécules de même forme et de mêmes dimensions, de sorte que les forces d'interaction relatives à deux molécules d'A, à deux molécules de B ou à une molécule de A et une molécule de B, aient la même valeur, lorsque les distances séparant les centres des molécules

sont identiques. Du fait que les molécules sont très proches les unes des autres dans le cas des systèmes à l'état condensé, il résulte que les plus faibles différences de valeur de ces forces d'interaction peuvent avoir une influence notable, contrairement à ce qu'on observe pour les systèmes gazeux.

Ces remarques permettent de conclure que les liquides de la chimie organique, même s'ils appartiennent à une famille donnée, ne donnent lieu à des solutions à peu près parfaites que si les poids moléculaires mis en jeu sont suffisamment voisins.

Les mélanges constitués par un ou plusieurs composés polaires, associés à des corps non polaires ou de polarité différente, correspondent à des solutions qui s'écartent toujours notablement d'un comportement parfait.

En ce qui concerne les solutions d'électrolytes, le mode de référence choisi pour définir les activités — ainsi qu'il a été vu à la figure (3, I) — implique que les propriétés thermodynamiques du soluté à dilution suffisamment faible soient égales à celles qui correspondent à l'état hypothétique de référence ; ceci ne s'applique évidemment qu'aux propriétés qui ne dépendent pas de la dilution. A ces solutions diluées correspond, en outre, un coefficient d'activité du soluté qui est égal à 1.

Cependant, on ne rencontre guère de solutions de ce type dans le domaine de la chimie industrielle.

Le présent chapitre est consacré à l'étude des solutions non parfaites ; quelques exemples permettent d'en souligner les caractéristiques principales. On trouvera notamment certaines méthodes graphiques permettant, à partir des diagrammes d'état, de déterminer le rendement des réactions qui se produisent au sein de systèmes à l'état condensé.

L'étude approfondie des systèmes liquides est faite dans le cadre du volume consacré aux équilibres physiques.

2. Chaleurs totales des solutions. Remarques sur les autres propriétés des solutions.

La valeur des ΔH de formation de certains électrolytes, aussi bien à l'état pur qu'en solution aqueuse, a été présentée dans les tables (18-21, II). La connaissance de ces données suffit pour calculer directement les enthalpies totales des solutions, conformément à la relation :

$$(1, V) \quad \Delta H_{A, \text{sol}}^{\text{aq}(n)} = \Delta H_A^{\text{aq}(n)} - \Delta H_A^{\circ}$$

où :

$\Delta H_{A, \text{sol}}^{\text{aq}(n)}$ = l'enthalpie de la solution contenant une mole du soluté A, dissous dans n moles d' H_2O à la température T et à la pression P du système ;

$\Delta H_A^{\text{aq}(n)}$ = l'enthalpie de formation d'une mole du soluté A dans une solution renfermant n moles de H_2O , dans les conditions de T et P du système ;

ΔH_A° = l'enthalpie de formation d'une mole de A, considéré à l'état pur dans les conditions de T et P du système.

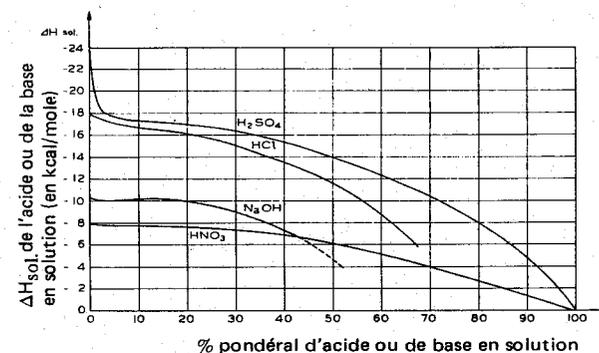


FIG. (1, V). — Valeur de l'enthalpie totale d'une solution d'acide ou de base d'origine minérale, à $T = 25^{\circ}\text{C}$, dans l'eau. Ce diagramme a été établi à partir des données figurant dans l'ouvrage de ROSSINI [80].

On trouvera reportées aux figures (1-2, V), les valeurs relatives à l'enthalpie totale de quelques acides, bases et sels en solution aqueuse. Dans le cas des solutions diluées d'acides ou de bases fortes, les valeurs mesurées sont négatives et assez élevées, contrairement à ce qui correspond aux solutions idéales, pour lesquelles : $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{aq}(n)} = 0$.

On observe également pour certains sels, des enthalpies de dissolution de valeur nettement positive ou relativement faible ; c'est notamment le cas de NaCl. La conséquence en est, pour NaCl, une solubilité dans l'eau pratiquement indépendante de la température.

On trouvera la valeur de la chaleur spécifique de quelques solutions d'électrolytes, à la figure (3, V).

Les chaleurs partielles molaires d' H_2O et de H_2SO_4 sont également données, à titre d'exemple, à la figure (4, V).

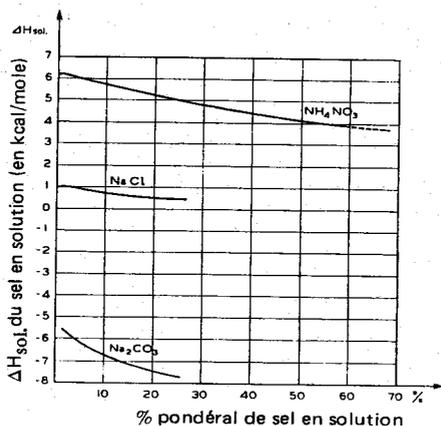


FIG. (2, V). — Valeur de l'enthalpie totale d'une solution saline dans l'eau, à $T = 25^\circ\text{C}$. Ce diagramme a été établi à partir des données figurant dans l'ouvrage de ROSSINI [80].

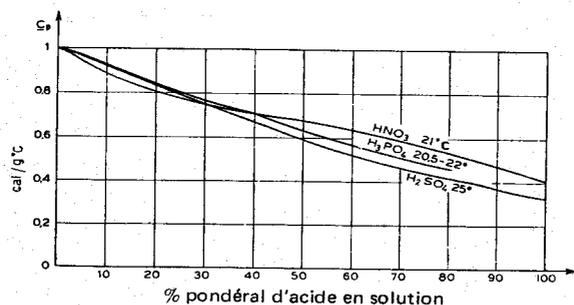


FIG. (3, V). — Chaleurs spécifiques relatives à différents acides dissous dans l'eau. On se reportera à l'ouvrage de TIMMERMANS [99] et aux auteurs qu'il cite.

Un tel exemple permet d'observer combien les systèmes constitués par des électrolytes dans l'eau, peuvent s'écarter des conditions relatives aux systèmes parfaits. Ces résultats, aisément prévisibles, impliquent notamment que les coefficients d'activité et les grandeurs molaires partielles qui se rapportent aux différents constituants de tels systèmes, doivent fortement varier en fonction de la composition.

La détermination des grandeurs molaires partielles à partir des propriétés d'un système considéré dans son ensemble et en fonction de

la composition, est un problème qui entre dans le cadre d'un ouvrage de chimie physique.

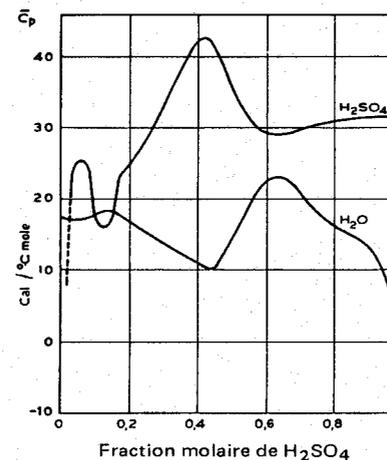


FIG. (4, V). — Chaleur partielle molaire d' H_2O et de H_2SO_4 au sein du système $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$, à 25°C . D'après LEWIS et RANDALL [57], et GIAUQUE, HORNING, KUNZLER et RUBIN [29].

On trouvera encore quelques exemples de solutions idéales et de solutions non idéales dans le volume du présent ouvrage consacré aux processus de séparation.

3. Chaleurs de réaction en phase liquide.

Un raisonnement identique à celui qui a été fait au cours du chapitre précédent pour les systèmes gazeux, permet de montrer que l'enthalpie de réaction au sein d'un système liquide non parfait est donnée par la relation :

$$(2, V) \quad \Delta H = \Delta H^\circ - R T^2 \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, \xi}$$

où :

$\Delta H = (\partial H / \partial \xi)_{T, P}$ = l'enthalpie de réaction, au sein du système ;
 $\Delta H^\circ = (\partial H^\circ / \partial \xi)_{T, P}$ = l'enthalpie standard de réaction, rapportée

à la température T et à la pression P du système ;

γ_i = le coefficient d'activité relatif au constituant i du système.

Il a été vu, au cours du paragraphe précédent, que les coefficients d'activité, relatifs aux systèmes liquides non parfaits, dépendent de manière non négligeable de la composition. Comme il en est de même pour les fonctions dérivées $(\partial \ln y_i / \partial T)_{P, \xi}$, on devra tenir compte de l'influence de la composition de tels systèmes sur la valeur des tonalités thermiques des réactions qui y ont lieu.

Des remarques similaires sont à faire, en ce qui concerne l'influence de la composition d'un système sur la valeur des enthalpies partielles molaires qui se rapportent aux réactifs et aux produits des réactions. En effet :

$$(3, V) \quad \Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum v_i \bar{h}_i$$

où :

\bar{h}_i = l'enthalpie partielle molaire de i au sein du système.

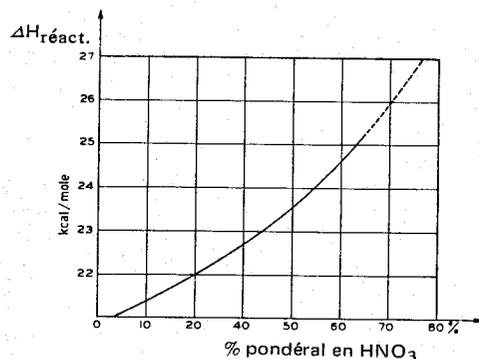
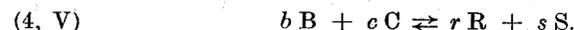


FIG. (5, V). — ΔH de la réaction $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$. Influence de la concentration d' HNO_3 , d'après les données figurant dans l'ouvrage de ROSSINI [80].

Il résulte de ce qui précède que l'influence de la composition d'une solution sur la tonalité thermique d'une réaction sera particulièrement nette dans le cas des réactions mettant en jeu des électrolytes ou toute autre substance ayant un caractère fortement polaire. On trouvera représentée, à titre d'exemple, la tonalité thermique de la réaction $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$ en fonction de la concentration en acide nitrique. La figure (5, V) permet d'observer que la chaleur fournie par la réaction croît notablement, lorsque la concentration en acide s'élève.

4. Equilibres chimiques des systèmes à l'état condensé. Exemples.

Considérons la réaction suivante :



Supposons qu'elle se produise au sein d'un système condensé.

On observe, dans les conditions d'équilibre :

$$(5, V) \quad K = \frac{(a_R)^r (a_S)^s}{(a_B)^b (a_C)^c}.$$

La valeur numérique représentant chacune des activités qui sont mises en jeu par la réaction ci-dessus, dépend de l'état de référence choisi pour les ΔG° de formation des constituants. S'il s'agit, par exemple, d'une réaction entre électrolytes en solution aqueuse, la constante d'équilibre K peut être rapportée aux différents constituants, pris à l'état hypothétique qui correspondrait à une molalité unitaire — conformément à la figure (3, 1). On obtient, grâce à la relation (65, I) :

$$(6, V) \quad K = \frac{(m\gamma_R)^r (m_R)^r (m\gamma_S)^s (m_S)^s}{(m\gamma_B)^b (m_B)^b (m\gamma_C)^c (m_C)^c}.$$

Dans le cas des réactions entre substances organiques, il est plus pratique de déterminer K à partir des ΔG° de formation relatives à l'état pur. Il en résulte :

$$(7, V) \quad K = \frac{(x\gamma_R)^r (x_R)^r (x\gamma_S)^s (x_S)^s}{(x\gamma_B)^b (x_B)^b (x\gamma_C)^c (x_C)^c}.$$

En se rappelant la définition de l'état de référence, tel qu'il a été présenté à la figure (3, I), on note aussitôt que les coefficients $m\gamma_i$, qui apparaissent dans la relation (6, V), n'approchent de la valeur unitaire que pour des solutions très diluées. On considère qu'il en est ainsi pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mole/litre. Lorsqu'il s'agit d'électrolytes à une concentration plus élevée, on dispose de relations qui permettent, dans certains cas, de déterminer la valeur des coefficients d'activité. On se reportera notamment aux ouvrages [21] et [65].

Tout ceci ne s'applique qu'exceptionnellement à l'étude des processus mis en jeu dans l'industrie chimique, qui exige presque toujours des solutions relativement concentrées.

Par ailleurs, la relation (7, V) ne peut être utilisée avec des coefficients d'activité unitaires que dans le cas des solutions idéales, c'est-à-dire — dans la pratique — pour des substances qui, tout en prenant part à

une réaction, sont très voisines par leurs propriétés chimiques et physiques. Ce cas est, lui aussi, assez rare.

Faute de pouvoir calculer les coefficients d'activité grâce à des méthodes suffisamment générales, on devra donc étudier les équilibres chimiques se produisant au sein de systèmes condensés non parfaits, à l'aide des données expérimentales adéquates.

Il convient d'observer, en outre, que la nature du solvant n'est pas sans influence sur le rendement d'une réaction à l'équilibre. Les ΔG° de formation des composés en solution dépendent, en effet, de la nature du solvant, qui peut aussi modifier très sensiblement la valeur des coefficients d'activité. On conçoit donc qu'il est possible d'augmenter le rendement d'une réaction en solution, si l'on choisit judicieusement le solvant utilisé.

Les exemples qui suivent donnent sous une forme claire certaines notions qu'il faut connaître pour étudier les équilibres chimiques en solution.

Exemple 1 : *équilibre relatif à la dissolution et à la dissociation de CaSO_4 dans l'eau, en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.*

La constante de dissociation du sulfate de calcium, en présence de sulfate solide, s'exprime — pour $a_{\text{CaSO}_4} = 1$ — selon :

$$(8, V) \quad K = \frac{(a_{\text{Ca}^{++}})(a_{\text{SO}_4^{--}})}{a_{\text{CaSO}_4}} = (a_{\text{Ca}^{++}})(a_{\text{SO}_4^{--}}) \\ = (\gamma_{\text{Ca}^{++}})(m_{\text{Ca}^{++}})(\gamma_{\text{SO}_4^{--}})(m_{\text{SO}_4^{--}}).$$

La valeur numérique de K ne dépend pas de la concentration de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ au sein du système.

Considérons le produit suivant :

$$(9, V) \quad (m_{\text{Ca}^{++}})(m_{\text{SO}_4^{--}}) = \frac{K}{(\gamma_{\text{Ca}^{++}})(\gamma_{\text{SO}_4^{--}})}.$$

Il est fortement modifié par la présence de sulfate d'ammoniaque en solution, ainsi que le montre la table (1, V) où la valeur du rapport K_2/K_1 a été indiquée à diverses concentrations de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, avec :

$$(10, V) \quad \frac{K_2}{K_1} = \frac{[(m_{\text{Ca}^{++}})(m_{\text{SO}_4^{--}})]_2}{[(m_{\text{Ca}^{++}})(m_{\text{SO}_4^{--}})]_1} = \\ = \frac{K/[(\gamma_{\text{Ca}^{++}})(\gamma_{\text{SO}_4^{--}})]_2}{K/[(\gamma_{\text{Ca}^{++}})(\gamma_{\text{SO}_4^{--}})]_1} = \frac{[(\gamma_{\text{Ca}^{++}})(\gamma_{\text{SO}_4^{--}})]_1}{[(\gamma_{\text{Ca}^{++}})(\gamma_{\text{SO}_4^{--}})]_2};$$

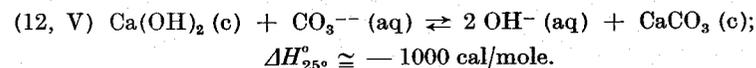
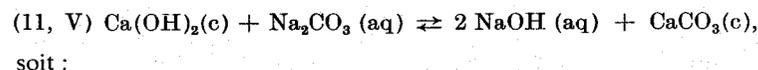
Dans la formule précédente, l'indice 1 se rapporte à la solution aqueuse, saturée en CaSO_4 sans addition de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; l'indice 2 se rapporte à une solution contenant également du $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

TABLE (1, V)
D'après EUCKEN [22] et HARKINS [34].

C_{CaSO_4} mole/l	$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ mole/l	$\frac{K_2}{K_1}$
0,01530	0	1
0,01327	0,007112	1,196
0,01218	0,01563	1,449
0,01131	0,03125	2,058
0,01057	0,0625	3,304

Exemples 2 et 3 : « caustification » du carbonate disodique et préparation du sulfate d'ammoniaque à partir du gypse.

Bien que la soude caustique soit, de nos jours, surtout préparée par l'électrolyse de NaCl en solution aqueuse, il existe également une autre réaction de formation :



On peut écrire, en négligeant les ions CO_3^{--} et OH^- provenant de la dissociation de CaCO_3 et de celle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vis-à-vis de ceux qui correspondent à Na_2CO_3 et à NaOH , que le rendement en NaOH à l'équilibre est, vis-à-vis du Na_2CO_3 initialement en solution, le suivant :

$$(13, V) \quad \eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{NaOH}} = \eta_{\text{CO}_3^{--}}^{\text{OH}^-} = \eta = \frac{\frac{1}{2} m_{\text{OH}^-, \text{eq.}}}{m_{\text{CO}_3^{--}, \text{in.}}}$$

Les indices « éq. » et « in. », utilisés dans la formule précédente, se rapportent respectivement aux conditions d'équilibre et aux conditions initiales.

Comme il correspond à chaque mole de Na_2CO_3 , la formation de

deux moles de NaOH, la relation (13, V) peut aussi être écrite de la manière suivante :

$$(14, V) \quad \eta = \frac{m_{\text{OH}^-, \text{eq.}}}{2 m_{\text{CO}_3^{--}, \text{eq.}} + m_{\text{OH}^-, \text{eq.}}} = \frac{1}{2 m_{\text{CO}_3^{--}, \text{eq.}} / m_{\text{OH}^-, \text{eq.}} + 1}$$

ΔG° (12, V) s'obtient notamment selon :

$$(15, V) \quad \Delta G^\circ_{(12, V)} = 2 \Delta G^\circ_{\text{OH}^-, m=1}^{\text{aq}(\text{hyp.})} + \Delta G^\circ_{\text{CaCO}_3} - \Delta G^\circ_{\text{CO}_3^{--}, m=1}^{\text{aq}(\text{hyp.})} - \Delta G^\circ_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$$

La constante d'équilibre se rapportant à (12, V) en présence d'un excès de CaCO_3 et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a pour expression — en prenant $a_{\text{CaCO}_3} = 1$ et $a_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1$:

$$(16, V) \quad K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{(12, V)}}{RT}\right) = \frac{(a_{\text{OH}^-})^2}{a_{\text{CO}_3^{--}}} = \frac{(\gamma_{\text{OH}^-})^2 (m_{\text{OH}^-})^2}{(\gamma_{\text{CO}_3^{--}}) (m_{\text{CO}_3^{--}})}$$

Posons :

$$(17, V) \quad \frac{(\gamma_{\text{OH}^-})^2}{(\gamma_{\text{CO}_3^{--}})} = \alpha_\gamma$$

La relation (16, V) devient :

$$(18, V) \quad \frac{m_{\text{CO}_3^{--}, \text{eq.}}}{m_{\text{OH}^-, \text{eq.}}} = \left(\frac{m_{\text{CO}_3^{--}, \text{eq.}} \cdot \alpha_\gamma}{K}\right)^{\frac{1}{2}}$$

On sait, par ailleurs, que :

$$(19, V) \quad m_{\text{CO}_3^{--}, \text{eq.}} = m_{\text{CO}_3^{--}, \text{in}} - \frac{1}{2} m_{\text{OH}^-, \text{eq.}}$$

Quelques transformations simples permettent d'établir, à partir des relations (14, V), (18, V) et (19, V) :

$$(20, V) \quad \eta = 1 / \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + \frac{4 \alpha_\gamma}{K} m_{\text{CO}_3^{--}, \text{in}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

On obtient, en partant des données des tables (18, II) et (20, II), pour $T = 25^\circ \text{C}$: $\Delta G^\circ_{(12, V)} = -4420 \text{ cal/mole}$; il en résulte : $K = 1,8 \cdot 10^3$. On peut reporter cette valeur dans la relation (20, V), il s'en suit :

$$(21, V) \quad \eta = 1 / \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{4} + 2,2 \cdot 10^{-3} \alpha_\gamma m_{\text{CO}_3^{--}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

Si l'on admet que η est voisin de la valeur unitaire, la relation précédente devient :

$$(22, V) \quad \eta = 1 - 2,2 \cdot 10^{-3} \alpha_\gamma m_{\text{CO}_3^{--}}$$

Ceci permet de noter que le rendement diminue lorsque la concentration de Na_2CO_3 est plus élevée, dans les conditions initiales.

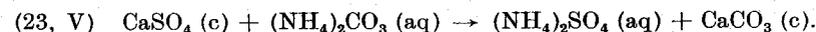
On observe les valeurs suivantes, à l'échelle industrielle (38) :

$g \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 100 \text{ g de sol.}$	4	8	12	16
$\eta_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^{\text{NaOH}}$	99	98	94,5	89.

Les procédés industriels utilisent une concentration initiale de Na_2CO_3 de l'ordre de 10 %. La vitesse de réaction est favorisée par une température plus élevée, que l'on choisit au voisinage de 90° . Du fait de la valeur assez faible de ΔH° , le rendement à l'équilibre est peu modifié par cette élévation de température.

On ne peut retrouver les valeurs données ci-dessus à l'aide des relations (20-22, V) qu'en attribuant à α_γ des valeurs nettement différentes de l'unité — même en tenant compte de la variation de K en fonction de la température.

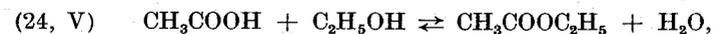
La réaction mettant en jeu le gypse ou l'anhydrite, CO_2 et NH_3 , a certaines analogies avec la réaction (11, V). Elle donne lieu à une méthode de préparation du sulfate d'ammoniaque, utilisée dans certaines usines :



La solubilité du sel utilisé comme réactif est, ici également, plus grande — bien que faible en valeur absolue — que celle de CaCO_3 ; à 25°C , en effet, les points de saturation sont les suivants : pour $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2,3 \cdot 10^{-2}$, pour $\text{CaSO}_4 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ et pour $\text{CaCO}_3 = 1,4 \cdot 10^{-4}$ moles/l. Contrairement à ce qui a été observé pour la réaction (11, V), le rendement correspondant à (23, V) ne dépend pratiquement pas de la concentration initiale en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et a une valeur très proche de 1 — conformément aux relations stœchiométriques, valables pour la réaction (23, V).

Exemple 4 : réaction d'estérification.

L'influence de la composition d'un système sur la valeur des coefficients d'activité est également très importante dans le cas où des composés organiques ayant un caractère polaire marqué sont présents. Considérons, par exemple, la réaction suivante :



Il lui correspond :

$$(25, V) \quad K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

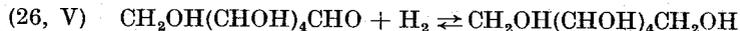
K_c a pour valeur, en fonction du rapport [alcool]/[acide] considéré dans les conditions initiales et pour une même température, selon [45] :

$$\begin{array}{ccc} [\text{alcool}]/[\text{acide}] = 3:1 & 1:1 & 1:3 \\ K_c = 2,5 & 3,8 & 4,7 \end{array}$$

Il faut noter que la valeur de K_c , telle qu'elle est définie par la relation (25, V), ne peut être déterminée à partir des ΔG° qui correspondent à la formation des constituants purs apparaissant dans l'équation (24, V).

Exemple 5 : *Hydrogénation du glucose.*

La valeur de K_c peut parfois être indépendante de la composition du système, en dépit du fait que certains coefficients d'activité correspondant aux réactifs diffèrent de 1. Ceci est notamment le cas lorsque les coefficients d'activité des réactifs et des produits de la réaction sont égaux deux par deux. Ainsi, dans le cas de l'hydrogénation du glucose :



Les molécules sont soumises à des phénomènes notables d'association, en raison des nombreux groupements —OH. Cependant, du fait de la neutralité des molécules et de la similitude de leurs structures, il résulte que les coefficients d'activité des deux espèces chimiques sont à peu près égaux.

5. Emploi des diagrammes d'état pour le calcul des rendements. Systèmes ternaires.

Puisque les coefficients d'activité ne peuvent être facilement déterminés dans le cas des solutions concentrées d'électrolytes et des solutions de composés donnant lieu à des phénomènes d'association, il est raisonnable de faire plutôt appel à des méthodes graphiques pour établir le rendement thermodynamique, dans la mesure où les diagrammes d'état correspondant aux systèmes étudiés sont connus.

De nombreux diagrammes d'état se rapportant à des électrolytes en

solution aqueuse ont été établis de manière précise ; la plupart de ceux ayant une importance pratique a été répertoriée par LANDOLT [50] et dans les *International Critical Tables* [41].

La manière selon laquelle il convient d'utiliser de tels diagrammes est présentée ci-dessous à l'aide de quelques exemples.

Exemple 1 : $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$

Il correspond à ce système la figure (6, V). L'importance pratique d'un tel système repose sur le fait que la production de chlorure de potassium à partir de la carnallite $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (point représentatif D) en est un cas particulier.

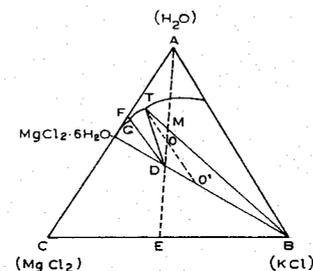


FIG. (6, V). — Système ternaire $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, à $T = 35^\circ\text{C}$. Les compositions sont exprimées en % pondéraux. D'après LIGHTFOOT et PRUTTON [58].

A la portion de droite DM correspond une phase solide constituée par un mélange de carnallite et de chlorure de potassium et une phase liquide de composition T.

Notamment, au point O il s'agit d'un mélange de liquide et de solide dans le rapport $\overline{OO'}/\overline{OT}$.

Les corps D et B sont présents dans le dépôt solide selon le rapport :

$$(27, V) \quad \frac{q_B}{q_D} = \frac{\overline{DO'}}{\overline{BO'}}$$

Une addition d'eau à la carnallite, telle que l'on atteigne le point M, a pour conséquence la disparition de la phase constituée par la carnallite : on obtient une solution de composition T et un résidu solide formé uniquement par du chlorure de potassium.

Partant de 100 grammes d'un mélange de composition M, on obtiendra q_B grammes de chlorure de potassium, et :

$$(28, V) \quad q_B = \frac{\overline{MT}}{\overline{BT}} \cdot 100.$$

La quantité de KCl contenu dans le mélange de composition M est la suivante :

$$(29, V) \quad q_{KCl} = \frac{\overline{MA}}{\overline{EA}} \cdot \frac{74,55}{95 + 74,55} \cdot 100 = \frac{\overline{MA}}{\overline{EA}} \cdot 0,44 \cdot 100.$$

où :

74,55 et 95 = respectivement, le poids molaire de KCl et celui de $MgCl_2$. On obtient donc un rendement maximum η_D^B à partir de la carnallite, tel que :

$$(30, V) \quad \eta_D^B = \frac{\overline{MT}/\overline{BT}}{0,44 \overline{MA}/\overline{EA}}.$$

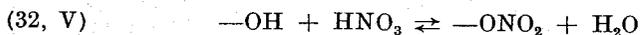
Exemple 2 : nitration de la cellulose (figure 7, V).

La nitration de la cellulose s'effectue selon la réaction équilibrée suivante :



La cellulose étant présente à l'état solide dans le système où se produit la réaction, les lois relatives aux équilibres en milieu hétérogène devraient pouvoir être appliquées à (31, V). Cependant, l'expérience montre que l'acide nitrique s'introduit au travers du réseau constitué par les macromolécules de cellulose en attaquant tous les groupes —OH. L'équilibre offre, de ce fait, toutes les caractéristiques d'un équilibre homogène.

L'interaction de HNO_3 et des groupes —OH a pour conséquence que la cellulose cesse le plus souvent d'être à l'état pur et que $a_{cell} \neq 1$. On peut écrire, en rapportant la relation (31, V) aux groupes —OH :



avec :

$$(33, V) \quad K = \frac{a_{(-ONO_2)} a_{H_2O}}{a_{(-OH)} a_{HNO_3}}.$$

Symbolisons par S le nombre de groupes nitrés par monomère de

cellulose — qui contient, comme on le sait, 3 groupes —OH —, il en résulte :

$$(34, V) \quad K = \frac{\gamma_{(-ONO_2)} \cdot S \cdot a_{H_2O}}{\gamma_{(-OH)} (3-S) \cdot a_{HNO_3}}.$$

En conséquence, si l'on fait abstraction de la variation du rapport $\gamma_{(-ONO_2)}/\gamma_{(-OH)}$ en fonction de la composition du système (1), S ne devrait dépendre que de la valeur du rapport a_{H_2O}/a_{HNO_3} , à température donnée ; il devrait en être de même en ce qui concerne le degré de nitration de la cellulose. A l'échelle industrielle, la nitration de la cellulose est effectuée à partir du système ternaire $H_2O-HNO_3-H_2SO_4$, car H_2SO_4 a pour effet de favoriser la réaction — conformément au caractère très négatif de la variation d'enthalpie libre résultant de la dilution de l'acide sulfurique.

En conclusion, le rapport a_{H_2O}/a_{HNO_3} dépend, au sein de tels systèmes ternaires, non seulement de la valeur du rapport $[H_2O]/[HNO_3]$, mais encore de la présence de H_2SO_4 .

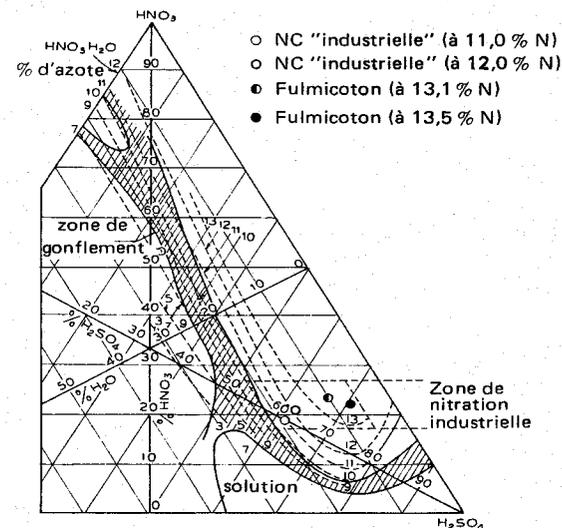


Fig. (7, V). — Diagramme ternaire relatif à la nitration de la cellulose. Les courbes représentées correspondent, d'après MILES [63], à des teneurs constantes en azote — pour la cellulose traitée —.

(1) Cette hypothèse est, en fait, conforme à la réalité, lorsqu'on se limite à une certaine précision, d'ailleurs assez satisfaisante.

Bien qu'il soit théoriquement possible de déterminer la valeur du rapport $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{HNO}_3}$ à partir de mesures de tensions de vapeur, il est cependant beaucoup plus simple de suivre l'évolution de la réaction — du point de vue thermodynamique — à l'aide des diagrammes d'état, surtout du fait de la présence de H_2SO_4 et de la nitrocellulose.

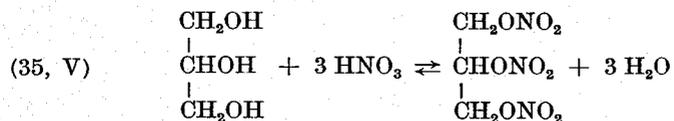
La figure (7, V) représente le diagramme d'état correspondant au système étudié. Le degré de nitration y est indiqué sous la forme d'un pourcentage se référant au poids d'azote fixé par la cellulose.

Ce degré de nitration dépend principalement de la dilution, ainsi que le montre l'allure des courbes relatives à une teneur constante d'azote : ces courbes sont pratiquement des parallèles à l'axe $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$. Les courbes relatives à un rapport $a_{\text{H}_2\text{O}}/a_{\text{HNO}_3}$ constant sont, elles aussi, parallèles — du moins, dans un certain domaine — au même axe. Il convient de remarquer qu'on atteint un degré de nitration maximum — soit 14 % — lorsque le mélange contient au départ une certaine quantité d'eau.

Exemple 3 : *nitration de la glycérine* (fig. 8, V).

Le mélange ternaire ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), qui a été vu précédemment, joue un rôle important dans de nombreuses réactions industrielles.

Considérons, par exemple, la nitration de la glycérine :



La réaction est effectuée à l'aide d'un mélange sulfonitrique ; elle peut être facilement étudiée grâce au diagramme ternaire, représenté à la figure (8, V).

Sur ce diagramme, on a tracé les courbes qui correspondent à des teneurs constantes de nitroglycérine en solution dans le mélange nitrant.

On est donc en présence d'un équilibre physique, lié — cependant — à l'équilibre chimique résultant de la réaction (35, V). Le mélange nitrant contient généralement la même quantité pondérale des deux acides. En fin de réaction, le système évolue vers un point représentatif qui se trouve dans le domaine de solubilité minimum. Il s'agit du point G de la figure (8, V).

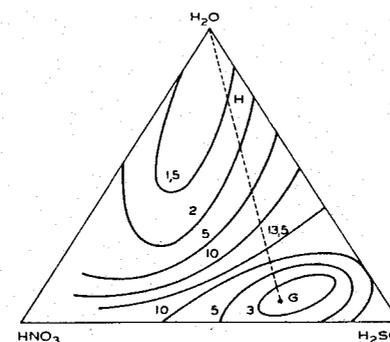


FIG. (8, V). — Diagramme ternaire relatif à la nitration de la glycérine. Les courbes représentées correspondent à un certain % de nitroglycérine soluble, à température ambiante, au sein du mélange. D'après PASCAL [73].

Ce diagramme est fort utile, lorsque l'on veut suivre les phases de séparation de la nitroglycérine extraite du mélange nitrant. Certains procédés permettent d'aboutir tout d'abord au point G de la figure (8, V) — c'est-à-dire à des conditions de solubilité minimum — ; on dilue ensuite la solution par de l'eau, de manière à atteindre le point H et à laisser déposer une quantité supplémentaire de nitroglycérine.

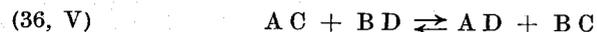
Il convient de noter, pour en terminer avec cet exemple, qu'un diagramme ternaire du même genre est utilisé pour l'étude de la concentration des solutions diluées de HNO_3 en présence de H_2SO_4 . De telles opérations constituent toutefois un exemple typique d'extraction par distillation, dont nous parlerons par la suite.

6. Emploi des diagrammes d'état pour le calcul des rendements dans le cas des systèmes quaternaires.

L'étude des systèmes quaternaires aboutit, dans le cas le plus général, à l'emploi de représentations à trois dimensions, qui sont assez complexes. Lorsqu'il s'agit, cependant, de systèmes constitués par la dissolution dans l'eau de deux sels n'ayant pas d'ion commun, il est possible d'utiliser une représentation simplifiée. Ce cas particulier est d'un grand intérêt, car il correspond à de nombreux procédés utilisés dans l'industrie.

Les quatre ions qui résultent de la dissociation des deux sels peuvent

donner lieu à la formation d'autres sels, susceptibles d'être mis en évidence et séparés de la solution dans certaines conditions. On observera, au total :



où :

A et B = des cations ;

C et D = des anions.

Les couples de sels mis en jeu par une réaction du type de (36, V) sont appelés couples de sels réciproques.

JÄNECKE en a proposé une représentation particulièrement commode, sous la forme d'un diagramme quadrangulaire, tel qu'il est schématisé à la figure (9, V).

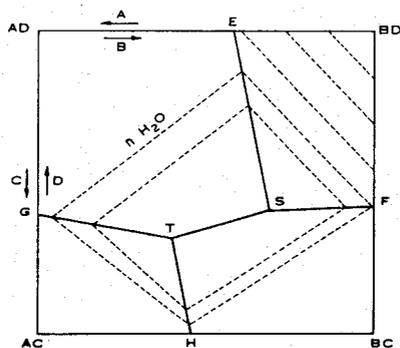


FIG. (9, V).

Les fractions molaires qui correspondent aux cations sont reportées sur les côtés horizontaux d'un carré, tandis que les fractions molaires des anions sont reportées sur les côtés verticaux. Puisque quatre ions seulement sont présents — respectivement A, B, C et D —, les degrés de liberté du système sont limités par la relation supplémentaire :



De ce fait, en ne tenant pas compte du solvant, on peut effectivement représenter le système sur un plan, tout comme un système ternaire.

A un point quelconque de la surface intérieure au carré, correspond une concentration définie par les intersections des parallèles aux côtés, menées à partir de ce point, avec ces quatre côtés.

Lorsqu'il s'agit de sels réciproques ayant des valences différentes, il faut établir le diagramme de JÄNECKE en équivalents-grammes (c'est-à-dire en considérant le poids molaire de l'ion divisé par sa valence) et non en ions-grammes (ce qui met en jeu le nombre de grammes qui correspond au poids molaire de l'ion).

La méthode de JÄNECKE permet de définir complètement le système A, B, C, D, H₂O — toujours dans le cas d'un couple de sels réciproques. Il suffit, à cet effet, de connaître, pour chaque composition du soluté, la quantité d'eau contenue dans la solution saturée correspondante.

Elevons à partir d'un point quelconque à l'intérieur du carré, une perpendiculaire au plan et considérons une hauteur proportionnelle au nombre de moles d'eau accompagnant un ion-gramme du mélange — en se rappelant que $n_A + n_B = 1$ et que $n_C + n_D = 1$. A un domaine défini par ce diagramme — c'est-à-dire à chaque sel pouvant coexister en équilibre avec une solution saturée —, il correspondra une certaine surface dans l'espace.

De telles surfaces sont délimitées par des courbes dont la projection orthogonale sur le plan du diagramme est un réseau de lignes (ESTG, FS et HT sur la figure (9, V)).

L'aire définie par AD, E, S, T et G correspond à des compositions — rapportées au soluté — pour lesquelles on obtient par évaporation principalement le corps AD. Des considérations analogues sont naturellement valables pour les autres domaines délimités par le diagramme.

Les lignes tracées en traits fins sur la figure (9, V) représentent les compositions des mélanges de sels se dissolvant dans une certaine quantité d'eau. Ces lignes sont, en fait, les projections orthogonales des courbes de niveau donné, relatives aux surfaces de l'espace définies précédemment.

Exemple 1 : Système KCl—NaCl—KNO₃—NaNO₃—H₂O

A ce système correspond le procédé de préparation industrielle du nitrate de potassium à partir du minerai du Chili. Ce procédé est, en effet, basé sur la réaction suivante :



La solution, constituée par un soluté de composition P, fournit, par évaporation lente du solvant, une phase solide ne contenant d'abord que KNO₃. En conséquence, la composition du soluté évolue selon la direction KNO₃—P jusqu'au point d'intersection P' avec la courbe ST.

A partir de ce point, on obtient simultanément deux phases, constituées par KNO_3 et NaCl ; la composition évolue, par évaporation, selon la ligne TS jusqu'au point S. Ensuite, il y a dépôt simultané de NaNO_3 , de KNO_3 et de NaCl .

Une fois que la composition a atteint le point S, elle reste constante jusqu'à la disparition totale du solvant.

Le point P caractérise une solution ayant, par quantité unitaire de cations :

$$\begin{aligned} n' \text{ ions } \text{K}^+ \\ (1 - n') \text{ ions } \text{Na}^+. \end{aligned}$$

Par quantité unitaire d'anions :

$$\begin{aligned} n'' \text{ ions } \text{NO}_3^- \\ (1 - n'') \text{ ions } \text{Cl}^-. \end{aligned}$$

On parvient à la même composition en choisissant les fractions molaires suivantes — sachant que $n'' > n' > 0,5$:

n'	KNO_3	ou	$(1 - n')$	KCl
$(n'' - n')$	NaNO_3	ou	$(n' - 1 + n'')$	KNO_3
$(1 - n'')$	NaCl	ou	$(1 - n')$	NaNO_3 .

Conformément au diagramme précédent, il suffit de mélanger du chlorure de potassium et du nitrate de potassium, pour obtenir — même en l'absence de solvant — une transformation lente du couple $\text{NaCl} + \text{KNO}_3$ en un couple plus stable constitué par $\text{NaNO}_3 + \text{KCl}$. Il suffit d'un excès infinitésimal de KCl pour obtenir une transformation totale du nitrate de sodium en nitrate de potassium.

Une légère quantité de solvant augmente notablement la vitesse de réaction sans en modifier toutefois le mécanisme : la seule différence réside en une faible perte de substance qui reste en solution. Le rendement demeure, dans ces conditions, pratiquement égal à 1. On obtient, par cette méthode, deux sels mélangés, alors que leur utilisation ultérieure implique qu'ils soient séparés. C'est la raison pour laquelle il faut opérer dans la pratique avec un gros excès de solvant, en dépit du fait que le rendement par opération devient nettement plus faible.

Supposons, par exemple, qu'un mélange équimolaire de chlorure de potassium et de nitrate de sodium soit additionné d'eau de manière qu'il y ait 5,7 moles d'eau par mole d'un quelconque des deux sels — soit $18 \times 5,7$ g d'eau pour 75/2 g de KCl et 86/2 g de NaNO_3 —. On

obtient ainsi une solution saturée qui fournit, par évaporation, du nitrate de potassium.

La composition de la solution évolue selon la direction BQ jusqu'au point d'intersection T avec la ligne ST. Ce point T est situé, dans ce cas particulier, sur la diagonale DB du diagramme (10, V).

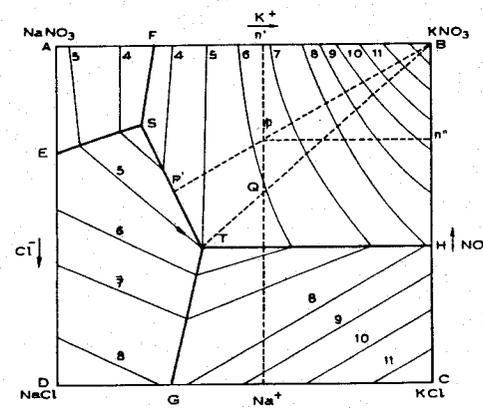


FIG. (10, V). — Diagramme d'état du système $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à $T = 25^\circ\text{C}$. D'après REINDERS [78]. On pourra également se reporter à l'ouvrage de PASCAL [74].

On obtient, dans ces conditions, la séparation de $n'_B = \overline{\text{TQ}}/\overline{\text{TB}}$ mole de nitrate par mole de sel dissous. Le rendement en nitrate de potassium sera égal à $n'_B/0,5$ — soit $2n'_B$ —, si on le rapporte à la quantité de nitrate de sodium employé.

Il restera donc en solution $(1 - n'_B)$ mole de sels dissous dans $5(1 - n'_B)$ moles d'eau.

Si l'on avait ajouté au mélange équimolaire de nitrate de sodium et de chlorure de potassium, une quantité d'eau égale à $5(1 - n_B)$ moles, on aurait finalement obtenu le même résultat ; dans ces conditions, le nitrate de sodium et le chlorure de potassium se dissolvent totalement, tandis que le nitrate de potassium formé se dépose. Ce mode opératoire permet donc d'atteindre le même rendement maximum n'_B , sans qu'il soit nécessaire d'évaporer une certaine quantité d'eau et sans que le nitrate de potassium obtenu soit souillé par des cristaux de chlorure de sodium.

On parviendra à des rendements plus élevés en mettant en jeu des cycles de réchauffage et de refroidissement ; en effet, la température a une certaine influence sur la position des courbes qui séparent les domaines des différentes phases solides. La solubilité du chlorure de sodium varie peu, tandis que la solubilité du nitrate de sodium varie notablement.

Réchauffant tout d'abord la solution et la saturant par addition d'une certaine quantité de nitrate de sodium, on obtiendra un dépôt cristallin de chlorure de sodium — aisément séparable — conformément à l'augmentation de la surface $DESTGD$ au détriment des domaines adjacents.

La solution surnageante peut ensuite être refroidie et traitée par du chlorure de potassium : on obtient alors une quantité de nitrate de potassium plus importante que précédemment, puisque la concentration du chlorure de sodium a été réduite. Le processus est alors renouvelé en obtenant, par des additions convenables, les mêmes conditions initiales. Le rendement total est, en principe, égal à 1, puisqu'il suffit d'une quantité donnée de solvant pour traiter une quantité non limitée des minerais de départ. En fait, les sels industriels contiennent toujours certaines impuretés qui s'accumulent dans les eaux-mères. Il est donc nécessaire de renouveler le solvant de temps en temps.

La plupart des processus industriels d'élaboration de sels purs à partir de mélanges plus ou moins complexes de sels, est basée sur des cycles du type précédent. Les variations de solubilité en fonction de la température sont prises, autant que possible, en considération ; cependant, on rencontre rarement des conditions aussi favorables que dans le cas décrit ci-dessus.

Exemple 2 : Système $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

La production du bicarbonate de sodium à partir du sel ammoniac correspondant, est d'une grande importance pratique, car elle représente l'étape préliminaire du procédé Solvay, grâce auquel on obtient la soude dans des conditions industrielles.

Un cycle isolé pourrait permettre d'atteindre une séparation avec un rendement assez élevé, mais le diagramme d'état a une forme telle que l'on ne peut obtenir, lors de l'enchaînement des opérations, un rendement voisin de 1 — comme dans le cas du nitrate.

Il correspond au rendement maximum un mélange de chlorure sodique et de carbonate monbammonique dans le rapport molaire 0,52/0,48. Dans ces conditions, on se trouve au point P de la figure (11, V), c'est-à-dire à l'intersection de la diagonale qui correspond aux mélanges de NaCl et de NH_4HCO_3 , avec la droite $P' - \text{NaHCO}_3$.

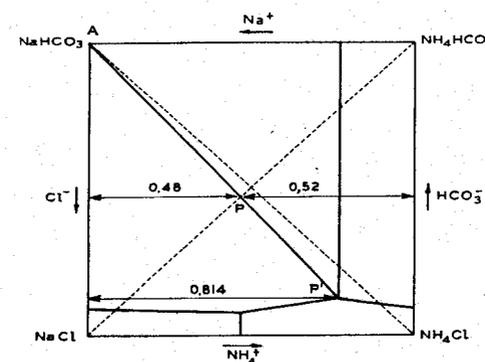


FIG. (11, V). — Diagramme d'état correspondant au système $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, à $T = 30^\circ\text{C}$. D'après BAUD [4 bis].

Supposons que la quantité d'eau utilisée soit limitée de sorte qu'on puisse atteindre le point P' à partir d'une quantité égale à une mole du mélange P. Le dépôt solide obtenu sera :

$$n_c = \frac{\overline{P P'}}{\overline{A P'}} = \frac{0,814 - 0,48}{0,814} = 0,41 \text{ mole}$$

Il restera donc en solution :

$$n_s = \frac{\overline{A P}}{\overline{A P'}} = \frac{0,48}{0,814} = 0,59 \text{ mole.}$$

Sachant qu'il est ainsi produit 0,41 mole de bicarbonate de sodium à partir de 0,48 mole de bicarbonate d'ammoniac, on calcule donc un rendement maximum qui, rapporté à l'ion carbonate-acide, a pour valeur :

$$\eta_{\text{NH}_4\text{CO}_3}^{\text{NaHCO}_3} = \frac{0,41}{0,48} = 0,853.$$

La valeur du rendement maximum, rapportée à l'ion sodique, est légèrement différente :

$$\eta_{\text{NaCl}}^{\text{NaHCO}_3} = 0,789.$$

Précédemment, dans le cas du nitrate du Chili, la solubilité des quatre sels était du même ordre de grandeur et la solubilité des mélanges auxquels ils donnaient lieu était toujours supérieure à celle des sels purs. Il était donc impossible d'aboutir, par le mélange de deux solutions saturées même judicieusement choisies, à une séparation quelconque d'une phase solide.

On rencontre souvent le cas où un des sels qui appartiennent aux couples réciproques est peu soluble. Ce sel peut alors être préparé par simple mélange des solutions contenant, chacune, un des sels du couple soluble. On obtient, dans ces conditions, des rendements parfois très élevés.

Les deux sels qui correspondent à l'un des couples sont parfois tous deux insolubles alors que le second couple est constitué par des sels solubles. Le mélange des solutions de ces deux derniers sels donne lieu à une précipitation totale si la teneur des solutions est calculée selon le rapport stœchiométrique de la réaction.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. ANTOINE, *Compt. rend.* **107**, 681, 836 (1888).
- [2] F.H. BARR-DAVID, *AIChEJ*, **2**, 426 (1956).
- [3] E. BARTHOLOMÉ, *Chem. Ing. Tech.* **26**, 245 (1954).
- [4] E.P. BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 687, 1955 (1927).
- [4bis] P. BAUD, *Traité de Chimie Industrielle*, Tome I, Masson et Cie, Paris, 1951, p. 216.
- [5] *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, New York.
- [6] K. BENNEWITZ, W. ROSSNER, *Z. Physik Chem.* **39B**, 126 (1936).
- [7] R.B. BIRD, J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, *Trans ASME*, **76**, 1011 (1954).
- [8] G.H. BIXLER, C.W. COBERLY, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2596 (1953).
- [9] P. BRIX, G. HERZBERG, *J. Chem. Phys.* **21**, 2240 (1953).
- [10] G. CALINGAERT, D.S. DAVIS, *Ind. Eng. Chem.* **17**, 1287 (1925).
- [11] H.A.G. CHERMIN, *Petr. Refiner* **40** (2), 145 (1961).
- [11bis] H.A.G. CHERMIN, *Hydrocarbon Process Petr. Refiner*, **40** (10), 145 (1961) et l'ensemble des articles qui précèdent dans la même revue.
- [12] E.W. COMINGS, *High Pressure Technology*, McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1956.
- [13] T.L. COTTRELL, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1954.
- [14] E.R. COX, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 592 (1923).
- [15] H. W. CREMER, T. DAVIES, *Chemical Engineering Practice*, Butterworths Scientific Publ., London, 1957, vol. 4.
- [16] TH. DE DONDER, *L'Affinité*, Ed. P. Van Rysselberghe, Paris, 1936.
- [17] M.J.S. DEWAR, *Hyperconjugation*, The Ronald Press Company, New York, 1962, p. 13.
- [18] C.J. DOBRATZ, *Ind. Eng. Chem.* **33**, 759 (1941).
- [19] M.A. DOLLIVER, T.L. GRESHAM, G.B. KISTIAKOWSKY, W.E. VAUGHAN, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 831 (1937).
- [20] R.R. DREISBACH, *Physical Properties of Chemical Compounds*, Adv. in Chemistry series n° 15, 1955 ; n° 22, 1959 ; n° 29, 1961 ; ACS, Washington.
- [20bis] W.C. EDMISTER, *Petr. Refiner*, **40** (1), 157 (1961) et l'ensemble des articles précédents, parus dans la même revue.
- [21] A. EUCKEN, *Grundriss der Physical Chemie*, 4^e Ed., Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig 1934, p. 519 et suiv.

- [22] A. EUCKEN, même ouvrage, p. 523.
- [23] A.W. FRANCIS, *Ind. Eng. Chem.* **20**, 277 (1928).
- [24] J.L. FRANKLIN, *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1070 (1949).
- [25] M.P. FREEMAN, J.F. SKRIVAN, *Hydrocarbon Process, Petr. Refiner*, **41** (8), 124 (1962).
- [26] W.R. GAMBILL, *Chemical Engineering* (7), 263 (1957).
- [27] W.R. GAMBILL, *Chemical Engineering* (9), 267 (1957).
- [28] A.G. GAYDON, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 2° Ed., Chapman and Hall Ltd., London, 1953.
- [29] W.F. GIAUQUE, E.W. HORNING, J.E. KUNZLER et T.R. RUBIN, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 62 (1960).
- [30] H. GLADISCH, *Hydrocarbon Process, Petrol. Refiner*, **41**, (6), 159 (1962).
- [31] M.G. GONIKBERG, *Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures*, 2° Ed., traduction du russe, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1963.
- [32] G. GRECO, C. CASALE, G. NEGRI, *Compt. rend. 27° congr. intern. chim. ind. (Bruxelles)* (1954), *L'Ind. Chim. Belge* **20**, Spec. n° 251 (1955).
- [33] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, 41° Ed., 1960.
- [34] W.D. HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1807 (1911).
- [35] G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra*, D. Van Nostrand Co., New York, 1945.
- [36] J. HILSENATH, C.W. BECKETT, W.S. BENEDICT, L. FANO, H.J. HOGE, J.F. MASI, R.L. NUTTALL, Y.S. TOULOUKIAN, H.W. WOOLLEY, *Tables of Thermal Properties of Gases*, U.S. Dept. of Commerce, Natl. Bureau of Standards, Circular 564, 1955.
- [37] J.A. HIPPLE, D.P. STEVENSON, *Phys. Rev.* **63**, 121 (1943).
- [38] T. P. HOU, *Manufacture of Soda*, 2° Ed., Reinhold. Publ. Corp., New York, 1942.
- [39] O.A. HOUGEN, K.M. WATSON, R.A. RAGATZ, *Chemical Process Principles*, 1° Partie, 2° Ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1954, p. 268.
- [40] O.A. HOUGEN, K.M. WATSON, R.A. RAGATZ, *Chemical Process Principles*, 2° Partie, 2° Ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- [41] *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, McGraw-Hill Book Co., New York.
- [42] J. JOFFE, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1738 (1948).
- [43] T. E. JORDAN, *Vapor Pressure of Organic Compounds*, Intersc. Publ., New York, 1954.
- [44] W.B. KAY, *Ind. Eng. Chem.* **28**, 1014 (1936).
- [45] R.E. KIRK, D.F. OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, p. 782. Voir aussi les références qui y sont indiquées. Intersc. Encyclopedia, Inc., New York, 1950.
- [46] R.E. KIRK, D.F. OTHMER, même ouvrage, 2° Ed., Vol. I.
- [47] G.B. KISTIAKOWSKY, H. ROMEYN, J.R. RUHOFF, H.A. SMITH, W.E. VAUGHAN, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 65 (1935).

- [48] G.B. KISTIAKOWSKY, J.R. RUHOFF, H.A. SMITH, W.E. VAUGHAN, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 876 (1935).
- [49] G.B. KISTIAKOWSKY, J.R. RUHOFF, H.A. SMITH, W.E. VAUGHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 137 (1936).
- [50] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik*, 6° Ed., Springer Verlag, Berlin.
- [51] A. LANGER, J.A. HIPPLE, D.P. STEVENSON, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1836 (1954).
- [52] W. M. LATIMER, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall, New York, 1938.
- [53] C.H. LEIGH, M. SZWARC, *J. Chem. Phys.*, **20**, 403 (1952).
- [54] G.N. LEWIS, *Proc. Amer. Acad.* **37**, 49 (1901).
- [55] G.N. LEWIS, M. RANDALL, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1923.
- [56] G.N. LEWIS, M. RANDALL (revised by K.S. Pitzer, L. Brewer), *Thermodynamics*, 2° Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, 1961, p. 295.
- [57] G.N. LEWIS, M. RANDALL, 2° Ed., p. 379.
- [58] W. J. LIGHTFOOT, C. F. PRUTTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1001 (1946).
- [59] A.L. LYDERSEN, R.A. GREENKORN, O.A. HOUGEN, *Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids*, Univ. Wisconsin Eng. Exp. Std. Rept. 4 (Oct. 1955).
- [60] J.B. MAXWELL, *Data Book on Hydrocarbons*, D. van Nostrand Co., New York, 1950.
- [61] R.J. MAYLAND, G.E. HAYS, *Chem. Eng. Progress*, **45**, 452 (1949).
- [62] H.P. MEISSNER, R. SEFERIAN, *Chem. Eng. Progress*, **45**, 579 (1951).
- [63] F.D. MILES, *Cellulose Nitrate*, Oliver and Boyd, London, 1955, p. 66.
- [64] D.G. MILLER, *J. Phys. Chem.* **68**, 1399 (1964).
- [65] E.A. MOELVYN HUGES, *Physical Chemistry*, Pergamon Press, London, 1957, pp. 869 et suiv.
- [66] C.W. MONTGOMERY, E.B. WEINBERGER, D.S. HOFFMAN, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 601 (1948).
- [67] C. T. MORTIMER, *Reaction Heats and Bond Strengths*, Pergamon Press, London, 1962, p. 55.
- [68] R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, W.G. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 41 (1941).
- [69] G. NATTA, R. PIONTELLI, *Chimica e Industria*, **29**, 177 (1937).
- [70] G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, I. PASQUON, *Chimica e Industria*, **35**, 705 (1953).
- [71] R.H. NEWTON, B.F. DODGE, *Ind. Eng. Chem.* **27**, 577 (1935).
- [72] E.F. OBERT, R.L. YOUNG, *Generalized Compressibility Charts for Industrial Problems*, Technol. Inst. Northwestern Univ., Research Rept. M. 101 Evanston Ill., 1951.
- [72bis] D.F. OTHMER, *Hydrocarbon Process Petr. Refiner* **44** (3), 145 (1965).
- [73] P. PASCAL, *Explosifs, Poudres, Gaz de Combat*, Librairie Scientifique Hermann & Cie., Paris, 1930, p. 91. Voir aussi les références qui y sont indiquées.

- [74] P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Tome II, Masson & Cie, Paris, 1963, p. 463. Voir aussi les références qui y sont indiquées.
- [75] R.H. PERRY, C.H. CHILTON et S.D. KIRKPATRICK, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1963.
- [76] I. PRIGOGINE, R. DEFAY, *Chemical Thermodynamics*, Longmans Green & Co., London, 1954.
- [76bis] C.N.R. RAO, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, London, 1963.
- [77] R.C. REID, T.K. SHERWOOD, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1958.
- [78] W. REINDERS, *Z. für Anorg. Chemie*, **93**, 202 (1915).
- [79] F.D. ROSSINI, *Chemical Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1950.
- [80] F.D. ROSSINI, D.D. WAGMAN, W.E. EVANS, S. LEVINE, I. JAFFE, *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Natl. Bureau of Standards circ. 500, U.S. Government Printing Office, Washington, 1952.
- [81] F.D. ROSSINI, K.S. PITZER, R.L. ARNETT, R.M. BRAUN, G.C. PIMENTEL, *Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds*, Am. Petr. Inst., Carnegie Press., Pittsburg Penn., 1953.
- [82] H. SACHSSE, *Chem. Ing. Tech.*, **21**, 129 (1949).
- [83] B.C. SAKIADIS, J. COATES, *AIChEJ*, **2**, 88 (1956).
- [84] A. SEIDEL, *Solubilities of Organic Compounds*, 3^e Ed., D. Van Nostrand New York, 1941.
- [85] A. SEIDEL, V.F. LINKE, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, 3^e Ed., D. Van Nostrand Co., New York, 1952.
- [86] A. SEIDEL, V.F. LINKE, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 4^e Ed., D. Nostrand Co., Princeton, N. Jersey, 1958.
- [87] N.N. SEMENOV, *Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. I, Pergamon Press, London, 1958, p. 85.
- [88] H.A. SKINNER, A. SNELSON, *Trans. Faraday Soc.* **55**, 404 (1959).
- [89] J.M. SMITH, *Chem. Eng. Progress*, **44**, 521 (1958).
- [90] J.M. SMITH et H.C. VAN NESS, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 2^e Ed., McGraw-Hill Book Company Ltd., New York, 1959, p. 122.
- [91] E.W.R. STEACIE, *Atomic and Free Radical Reactions*, 2^e Ed., ACS monogr. serie n° 125, Reinhold Publ. Corp., New York, 1954.
- [92] H. STEPHEN, T. STEPHEN, *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Pergamon Press, London, 1963.
- [93] D.R. STULL, F.D. MAYFIELD, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 639, 1303 (1943).
- [94] M. SZWARC, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 285 (1949).
- [95] M. SZWARC, *Chem. Rev.* **47**, 75 (1950).
- [96] M. SZWARC, *J. Chem. Phys.* **20**, 844 (1952).
- [97] H.S. TAYLOR, S. GLASSTONE, *A Treatise on Physical Chemistry*, Vol. I, 3^e Ed., D. Van Nostrand Co., New York, 1942.

- [98] J. TIMMERMANS, *Physico-Chemical Constant of Pure Organic Compounds*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, Vol. I, 1950, Vol. II, 1965.
- [99] J. TIMMERMANS, *The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions*, Intersc. Publ. Inc., New York, Vol. I et II, 1959, Vol. III et IV, 1960.
- [100] J.P. TOENNIS, E.F. GREENE, *J. Chem. Phys.* **26**, 655 (1957).
- [101] D.W. VAN KREVELEN, H.A.G. CHERMIN, *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 66 (1952).
- [102] D.W. VAN KREVELEN, H.A.G. CHERMIN, *Chem. Eng. Sci.*, **1**, 238 (1952).
- [103] Y. WADA, *J. Phys. Soc. Japan*, **4**, 280 (1949).
- [104] K.M. WATSON, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 398 (1943).
- [105] G.W. WHELAND, *Resonance in Organic Chemistry*, J. Wiley Inc., New York (1955), Chap. III.
- [106] S.J. YOSIM, B.B. OWENS, *J. Chem. Phys.* **39**, 2222 (1963).
- [107] K. ZIEGLER, L. EWALD, *Liebigs Ann.*, **473**, 163 (1929).

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

- Acétate d'éthyle :
— estérification, valeur caractérisant l'équilibre, 193.
- Acétylène :
— formation à partir du méthane :
— examen thermodynamique de la réaction et conditions opératoires, 106, 107, 109.
— formation à partir des hydrocarbures supérieurs, 109.
- Acide chlorhydrique de synthèse :
— étude thermodynamique de la réaction et conditions opératoires, 111.
- Activité :
— définition, 13.
— cas des gaz, 14.
— cas des solutions, 18.
— cas des électrolytes faibles, 20.
— cas des électrolytes forts, 20.
— coefficient d'activité, 18, 23.
— coefficients relatifs à HCl (aq.), 37.
- Affinité, 7.
- Alkybenzènes :
— relations d'équilibre chimique entre eux, 134.
- Amagat (loi d'...) :
— calcul de la chaleur de réaction en phase gazeuse, 177, 178.
— énoncé, 154.
— évaluation des grandeurs thermodynamiques relatives aux mélanges gazeux :
— chaleur molaire, 156.
— coefficient de compressibilité, 155.
— coefficient de fugacité, 156.
— énergie interne, 156.
— enthalpie, 155.
— entropie, 156.
— fugacité, 157.
— systèmes gazeux réels en équilibre chimique, 173-176.
— validité dans le cas des mélanges gazeux, 163-172.
- Ammoniac :
— constante d'équilibre, 173-175.
— étude thermodynamique de la réaction de synthèse et conditions opératoires, 101-102.
— le système NH_3 ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) à basse température, 169-171.
— tonalité thermique de la réaction de synthèse, 178.
- Beattie-Bridgeman (équation de ...) :
— application aux gaz réels, 145.
- Bennewitz, Rossner, Dobratz :
— méthode de détermination des c_p des gaz, 77-84.

- Benzène, formation à partir du cyclohexane :
— étude thermodynamique de la réaction et conditions opératoires, 106-108, 121.
- Bicarbonate de soude, procédé Solvay :
— diagramme de fonctionnement, calcul des rendements, 204-206.
- Butadiène, formation à partir du butène :
— étude thermodynamique de la réaction et conditions opératoires, 106-108.
- « Carbocations » primaires, secondaires et tertiaires :
— stabilité relative, 126-128.
- Carnallite :
— diagramme d'état : carnallite-KCl-MgCl₂-H₂O, 195.
- « Caustification » de NaCO₃ :
— rendement et conditions opératoires, 191-193.
- Cellulose :
— nitration, diagramme de fonctionnement, 196-197.
- Chaleur atomique et chaleur molaire en phase solide, 89-90.
- Chaleur de réaction en phase gazeuse réelle, 176-181.
— établie à l'aide de la loi d'Amagat, 177-178.
— influence de la pression, 177-179.
— synthèse de NH₃ et de CH₃OH à 300 atmosphères et 400 °C, 178.
- Chaleur de réaction en phase liquide :
— influence de la composition, 187-188.
— réaction entre NH₃ et HNO₃, 188.
- Chaleur latente de vaporisation, détermination, 90-93, 153.
- Chaleur molaire des gaz :
— cas des composés organiques à l'état gazeux, 74-84.
— cas des mélanges gazeux :
— selon Amagat, 156.
— selon Dalton, 160.
— selon la méthode des conditions pseudocritiques, 162.
— influence de la pression, 149, 152.
— table établie pour les gaz et vapeurs les plus usuels, 78-79.
— cas de l'hydrogène, 77.
- Chaleur molaire des liquides, détermination, 84-89.
- Chaleur molaire des solides, détermination, 89-90.
- Chaleur non compensée, 2-3.
- Chaleurs partielles molaires :
— cas du système H₂O-H₂SO₄, 187.
- Chaleur spécifique :
— cas des acides en phase aqueuse ; exemples, 186.
— quelques valeurs relatives à des liquides, 89.
- Chaleur totale d'une solution :
— exemples, 184-187.
- Chloruration :
— réactivité des oléfines à ce mode d'action, 132.
- Chloruration du méthane :
— données thermodynamiques, 135.
- Chlorure de potassium, formation à partir de la carnallite :
— détermination des rendements, diagramme de fonctionnement, 195-196.
- Classification électrochimique des éléments (table), 40.

- Clausius-Clapeyron (équation de ...), 91-93.
- Coefficient d'activité. Cf. activité.
- Coefficient de compressibilité :
— conditions critiques, table, 142.
— définition, 141.
— erreur moyenne d'estimation, 146.
— pseudocritique, 162.
— détermination pour les mélanges gazeux :
— selon Amagat, 155.
— selon Dalton, 159.
— selon la méthode des conditions pseudocritiques, 163.
- Coefficient de fugacité. Cf. fugacité.
- Compressibilité. Cf. coefficient de compressibilité.
- Conditions opératoires. Cf. réaction.
- Conditions pseudocritiques :
— détermination du coefficient de fugacité pour les mélanges gazeux, 163.
— détermination de ces conditions par la méthode de Kay, 162.
— équilibres chimiques en phase gazeuse réelle, 173-175.
— méthode basée sur ces conditions, 160-162.
— validité de la méthode correspondante, 166-172.
- Constantes relatives à l'état critique ; table, 142, 143.
- Constantes de dissociation des acides :
— calcul à partir des données thermodynamiques, 38.
- Constantes d'équilibre. Cf. équilibre.
- Contribution des groupes. Cf. enthalpie, enthalpie libre, phénomènes vibratoires.
- Cracking catalytique des paraffines, mécanisme, 128.
- Critères d'équilibre thermodynamique, 1.
- Dalton (loi de ...)
— énoncé, 158.
— équilibres chimiques en phase gazeuse réelle,
— estimation des grandeurs thermodynamiques relatives aux mélanges gazeux :
— chaleur molaire, 160.
— coefficient de compressibilité, 158.
— coefficient de fugacité, 159-160.
— énergie interne, 160.
— enthalpie, 160.
— entropie, 160.
— fugacité, 159-160.
— validité, 163-172.
- Densité des liquides purs :
— détermination, 146.
— densité réduite, 146.
- Déshydrogénation des hydrocarbures :
— étude thermodynamique et conditions opératoires, 106-110.
- Dulong et Petit (règle de ...), 90.
- Ebullition. Cf. température.
- Einstein (fonction d'...), 81.
- Electrochimie :
— étude thermodynamique des processus de ce type, 36.
— Cf. également processus électrolytiques.
- Energie :
— de liaison, 130-134.

- de dissociation homolytique des liaisons (table), 130.
 - de dissociation des différents types de liaison, 133.
 - de dissociation hétérolytique (CH₄, H₂O), 133-134.
 - de résonance. Cf. résonance.
 - interne,
 - influence de la pression dans le cas des gaz purs, 148-150.
 - mode de détermination relatif aux mélanges gazeux :
 - selon Amagat, 156.
 - selon Dalton, 160.
 - selon l'application de conditions pseudocritiques, 162.
- Energie libre. Cf. également enthalpie libre.
- Enthalpie.
- détermination dans le cas des mélanges gazeux :
 - selon Amagat, 155.
 - selon Dalton, 160.
 - selon la méthode basée sur des conditions pseudocritiques, 162.
 - de formation, cas des électrolytes en phase aqueuse, 73.
 - de réaction, 30-33.
 - détermination à partir de deux valeurs de *K*, 43.
 - influence de la température, 42.
 - oxydation des oléfines, 135.
 - réaction entre HNO₃ et NH₃, 188.
 - en solution, 184.
 - enthalpie totale ; cas des électrolytes, 185.
 - influence de la pression, 149-153.
 - standard de formation : 27-30.
 - cas des électrolytes et des ions en solution aqueuse, 70.
 - cas des substances minérales en phase liquide et gazeuse, 71.
 - cas des substances minérales à l'état cristallin, 72.
 - cas des substances organiques à l'état gazeux :
 - détermination par la méthode des groupes (table), 63-69.
 - standard de réaction, 30-33.
 - chloruration de CH₄, 135.
 - déshydrogénation des alcools, 135.
- Enthalpie libre :
- de réaction, 24-27.
 - standard de réaction, 24-27, 30-33.
 - application à la détermination de conditions opératoires, 104-117.
 - influence de la température, 42.
 - mesure électrochimique, 36.
 - standard de formation, 27-30.
 - cas des électrolytes et des ions en solution aqueuse, 34-39, 70.
 - cas des substances à l'état gazeux (tables), 55.
 - cas des substances minérales à l'état gazeux et liquide, 71.
 - cas des substances minérales à l'état cristallin, 72.
 - cas des composés organiques à l'état condensé, mode de calcul, 59-60.
 - cas des composés organiques en solution, mode de calcul, 61-62.
 - cas des composés organiques à l'état gazeux :
 - diagramme de Francis, 118.
 - détermination à l'aide de la contribution des radicaux (tables), 49-58.
- Entropie :
- création, 1-3.
 - détermination dans le cas des mélanges gazeux :
 - selon Amagat, 156.
 - selon Dalton, 160.
 - selon la méthode basée sur des conditions pseudocritiques, 162.
 - échange avec l'extérieur, 2.
 - influence de la pression, 148-153.
 - standard de formation, 27-33.

- standard de réaction, 30-31.
 - chloruration de CH₄, 135.
 - influence de la température, 42.
 - influence de la variation du nombre de moles, 136.
- Equation d'état des gaz réels, 140.
- généralisation, 141.
- Equilibre :
- apparent, 3-4.
 - constante d'équilibre, 24-25.
 - erreur introduite lors de la détermination de *K*, 103.
 - influence de la température, 42-43.
- Equilibre physique entre liquide et vapeur :
- en présence d'incondensables à pression élevée, 169-172.
 - cas du système éthane-*n*-heptane (diagramme *P*, *T*), 161.
- Equilibre thermodynamique, 1-3, 7-8, 9-11, 27.
- Equilibres chimiques :
- systèmes condensés. Cf. également systèmes condensés, 189-206.
 - systèmes gazeux réels, 172-176.
 - systèmes hétérogènes, 9-10.
 - systèmes homogènes, 9.
 - « caustification » de Na₂CO₃, rendements et conditions opératoires, 191-193.
 - estérification (acétate d'éthyle), données relatives à l'équilibre, 193-194.
 - hydrogénation du glucose, 194.
 - sulfate d'ammonium, formation à partir de CaSO₄, rendement, 193.
 - sulfate de calcium, solubilité en présence de (NH₄)₂SO₄, 190-191.
- Erreur effectuée sur ΔG° ; influence sur *K* et sur les rendements, 102-104.
- Estérification, cas de l'acétate d'éthyle :
- données relatives aux conditions d'équilibre, 193-194.
- Etats correspondants, 141.
- application de la méthode basée sur ces états aux gaz réels, 145.
- Etats de référence. Cf. référence.
- Ethylbenzène.
- aspects thermodynamiques de la réaction de déshydrogénation en styrène, 135-136.
- Ethylène.
- réactivité lors de l'oxydation en acétaldéhyde, 134.
 - réactivité lors de l'oxydation en oxyde d'éthylène, 132.
- Ethylène, formation à partir de l'éthane :
- étude thermodynamique et conditions opératoires, 106-108.
 - formation à partir des carbures supérieurs, 109.
- Facteurs de symétrie de la molécule, 46-47.
- Francis (diagramme de ...), 118.
- Franklin, méthode dite de contribution des groupes, 62.
- Fréquence caractéristique de vibration des liaisons chimiques :
- cas des composés gazeux (table), 81.
 - cas des composés liquides (table), 86.
- Fugacité :
- définition, 11.
 - cas des substances à l'état condensé, influence de la pression, 16-17.
 - solutions idéales, 22.
 - solutions réelles, 23.
 - coefficient de fugacité :
 - définition, 14.

- généralisation dans le cas des gaz purs, 147-148.
- détermination dans le cas des mélanges gazeux :
 - selon Amagat, 156.
 - selon Dalton, 159.
 - selon la méthode des conditions pseudocritiques, 163.
- Gaz de synthèse :
 - étude thermodynamique et conditions opératoires pour la préparation à partir des hydrocarbures, 104-105, 112-116.
- Gaz réels :
 - équations d'état, 139-140.
 - équation généralisée, 141.
- Gibbs (fonction de ...). Cf. enthalpie libre.
- Glycérine :
 - nitration, diagramme de fonctionnement, 199.
- Henry (loi de ...), 19.
- Hydrogénation :
 - cas du glucose, 194.
 - chaleur d'hydrogénation des oléfines, table, 124.
- Hyperconjugaison, 124-125.
- Joffe (équation de ...), 163.
 - exemples d'application, 169-172.
- Kirchhoff (loi de ...), 42.
- Lewis et Randall (hypothèse de ...), 157.
- Méthanol, synthèse :
 - constante d'équilibre, 174-176.
 - étude thermodynamique et conditions opératoires, 116, 117.
 - tonalité thermique, 178.
- Neumann et Kopp (règle de ...), 89-90.
- Nitratation de la cellulose :
 - rendements, diagramme de fonctionnement, 196-198.
- Nitratation de la glycérine :
 - rendements, diagramme de fonctionnement, 198-199.
- Nitrate d'ammonium, formation à partir de NH_3 et HNO_3 :
 - tonalité thermique en fonction de la concentration de HNO_3 , 188.
- Nitrate de potassium, à partir du minerai du Chili :
 - diagramme de fonctionnement $\text{KCl-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ et calcul des rendements, 201-204.
- Oxydation :
 - réactivité mise en jeu :
 - cas de l'acétaldéhyde, 131-132.
 - cas de l'isopropylbenzène, 131.
 - cas du méthane et des hydrocarbures saturés, 130-132.
 - cas de oléfines, 132.
- Oxyde d'azote, obtention à partir de l'air :
 - données thermodynamiques, 110.
- Phénomènes vibratoires :
 - contribution à la chaleur molaire (table), 83.
- Polymérisation « cationique » de l'isobutène, 127.
- Potentiel :
 - chimique, 8.
 - thermodynamique, 4-5.

- Potentiel normal d'oxydo-réduction :
 - définition, 39-42.
 - détermination à partir des données thermodynamiques, 136-137.
 - influence de la température, 138.
- Pression :
 - critique (table), 142, 143.
 - influence sur la chaleur molaire, l'énergie interne, l'enthalpie et l'entropie des fluides purs réels, 148-154.
 - pseudocritique, 162.
 - réduite, 141.
- Processus électrochimiques :
 - étude thermodynamique, 136-138.
- Raoult (loi de ...),
 - exemple d'application, 169-170.
- Réactions :
 - choix des conditions opératoires :
 - endothermiques, 104-111.
 - exothermiques et équilibrées, 116-117.
 - exothermiques très favorisées, 111-116.
 - thermodynamiquement favorisées ou non, 33.
- Redlich-Kwong (équation de ...) :
 - application aux gaz réels, 145.
- Référence (état de ...), 13-20, 23.
 - cas des électrolytes faibles, 20.
 - cas des électrolytes forts, 20.
 - cas des gaz dissous, 19.
 - solutions de corps non électrolysés, 18-19.
 - substances à l'état pur, 23.
 - substances à l'état condensé, 16-20.
 - substances à l'état gazeux, 14.
- Rendement :
 - à l'équilibre, 99-100.
 - calcul dans le cas d'un processus chimique, 99.
 - erreur introduite lors du calcul du rendement, 103.
 - variation en fonction du temps, dans le cas de produits thermodynamiquement instables, 109.
- Rendements :
 - détermination à partir de diagrammes d'état, 194-206.
- Résonance (énergie de ...) (table), 122.
- Sakiadis et Coates, détermination de la chaleur molaire des liquides, à P constante, 84-87.
- Solutions :
 - idéales, 20-23.
 - réelles, 23.
 - Cf. également systèmes à l'état condensé.
- Soude caustique :
 - formation à partir du carbonate. Cf. caustification par électrolyse, 137.
- Soude Solvay :
 - diagramme d'état $\text{NaCl-NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ et rendements, 204-206.
- Stabilité relative :
 - des hydrocarbures et des autres composés organiques, 117-125.
 - des radicaux et des ions, 126-134.
 - diagramme de Francis, 118.
 - hyperconjugaison, 124-125.
 - résonance, 121-124.

- Stabilité thermodynamique des composés vis-à-vis de leurs éléments, 34.
- Sulfate d'ammonium, formation à partir de CaSO_4 :
— rendement, 193.
- Sulfate de calcium, solubilité en présence de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 190-191.
- Symétrie (facteur de ...), 46-48.
- Systèmes à l'équilibre :
— hétérogènes, 9-11.
— homogènes, 9.
- Systèmes en évolution et à l'équilibre, 1-3.
- Systèmes condensés à plusieurs constituants, 183.
— chaleur totale d'une solution, 184.
— systèmes quaternaires, diagramme d'état, calcul des rendements, 199-206.
— bicarbonate de soude (Solvay), 204-206.
— nitrate de potassium, 201-204.
— systèmes ternaires, diagramme d'état, calcul des rendements, 194-199.
— chlorure de potassium à partir de la carnallite, 195-196.
— nitratation de la cellulose, 196-197.
— nitratation de la glycérine, 197-199.
- Systèmes gazeux, à plusieurs constituants, 153-172.
— chaleur de réaction, 176-181.
— détermination des propriétés thermodynamiques :
— selon Amagat, 154.
— selon Dalton, 158.
— selon la méthode basée sur des conditions pseudocritiques, 160.
— choix du mode de détermination, 163-168, 170-172.
— équilibres chimiques, 172-176.
— présence d'une phase condensée, 169-172.
— cas de NH_3 —($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$), 169-171.
— système CO_2 - n - C_4H_{10} , coefficient de compressibilité, 164.
- Température :
— critique (table), 142, 143.
— d'ébullition de quelques corps (table), 142, 143.
— pseudocritique, 162.
— réduite, 141.
- Tension de vapeur :
— détermination dans le cas des liquides purs, 93-97.
— diagramme de Cox, 95.
— équation de Clausius-Clapeyron, 93.
— équation de Miller, 97.
— règle de Trouton, 94.
- Tonalité thermique :
— à T et V constants, 180.
— à T et P constants, 177.
— influence de la pression, 179.
Cf. également enthalpie de réaction.
- Trouton (règle de ...), 94.
- Van der Waals (équation de ...) :
— application au cas des gaz réels, 145.
- Van Krevelen et Chermin, méthode basée sur la contribution des groupes, 46.
- Van't Hoff (équation de ...), 42.
- Vitesse de réaction, 3-4.
- Wada (détermination des c_p des liquides...), 87.
- Watson (détermination de ΔH_{ϕ}), 92.

INDEX ALPHABÉTIQUE PAR AUTEURS

- Antoine, C., 94.
- Arnett, R.L., 46, 60, 62, 69, 74, 90, 110, 178.
- Baud, P., 205.
- Barr-David, F.H., 161.
- Bartlett, E.P., 166.
- Bartholomé, E., 108.
- Beattie, J.A., 140.
- Beckett, C.W., 74, 77.
- Beilstein, 62, 69, 74.
- Benedict, W.S., 74, 77, 140.
- Bennewitz, K., 77, 80.
- Bird, R.B., 140.
- Bixler, G.H., 108.
- Braun, R.M., 46, 60, 62, 69, 74, 90, 110, 178.
- Bridgeman, C., 140.
- Brix, P., 133.
- Brown, W.G., 124.
- Calingaert, G., 94.
- Casale, C., 169, 170.
- Chermin, H.A.G., 46, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 62, 74, 106.
- Chilton, C.H., 60, 74, 88, 89.
- Coates, J., 84, 85, 86, 87, 88.
- Coberly, C.W., 108.
- Comings, E.W., 145, 174.
- Cottrell, T.L., 130, 133.
- Cox, E.R., 94, 95.
- Cremer, H.W., 93.
- Curtiss, C.F., 140.
- Davies, T., 93.
- Davis, D.S., 94.
- De Donder, Th., 1, 7.
- Defay, R., 1, 7, 14, 21.
- Dewar, M.J.S., 122, 125.
- Dobratz, C.J., 77, 80.
- Dodge, B.F., 175.
- Dolliver, M.A., 124.
- Dreisbach, R.R., 69, 90.
- Eucken, A., 189, 191.
- Evans, W.E., 34, 37, 38, 41, 46, 70, 71, 72, 73, 74, 88, 90, 135, 185, 186, 188.
- Edmister, W.C., 140.
- Ewald, L., 133.
- Fano, L., 74, 77.
- Francis, 106, 109, 117, 118, 119.
- Franklin, J.L., 62, 63.
- Freeman, M.P., 108.
- Gambill, W.R., 74, 81, 84, 88.
- Gaydon, A.G., 133.
- Giauque, W.F., 187.
- Gladish, H., 107.
- Glasstone, S., 83.
- Gonikberg, M.G., 176.
- Greco, G., 169, 170.
- Greene, E.F., 133.
- Greenkorn, R.A., 141.
- Gresham, T.L., 124.
- Harkins, W.D., 191.
- Hays, G.E., 113, 114, 115.
- Herzberg, G., 86, 133.
- Hilsenrath, J., 74, 77.
- Hipple, J.A., 130, 133.
- Hirschfelder, J.O., 140.
- Hoffman, D.S., 115.
- Hoge, H., 74, 77.
- Hornung, E.W., 187.
- Hou, T.P.,
- Hou, Y.C., 140.
- Hougen, O.A., 14, 19, 89, 118, 139, 141, 142, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 152, 162.
- Jaffe, I., 34, 37, 38, 41, 70, 71, 72, 73, 74, 88, 89, 90, 135, 185, 186, 188.
- Joffe, J., 163, 172, 173.
- Jordan, T.E., 60, 90.
- Kay, W.B., 162.
- Kirk, R.E., 107, 108.
- Kirkpatrick, S.D., 60, 74, 88, 89.
- Kistiakowsky, G.B., 124.
- Kunzler, J.E., 187.
- Kwong, J.N.S., 140.
- Landolt-Börnstein, 46, 88, 89, 195.
- Langer, A., 130.
- Latimer, W.M., 40.
- Leigh, C.H., 133.
- Levine, S., 34, 37, 38, 41, 46, 70, 71, 72, 73, 74, 88, 89, 90, 135, 185, 186, 188.

- Lewis, G.N., 8, 10, 11, 19, 157, 164, 187.
 Lightfoot, W.J., 195.
 Linke, V.F., 62.
 Lydersen, A.L., 141.
- Martin, J.J., 140.
 Masi, J.F., 74, 77.
 Maxwell, J.B., 60, 74, 90.
 Mayfield, F.D., 81.
 Mayland, R.J., 113, 114, 115.
 Mazzanti, G., 174.
 Meissner, H.P., 141.
 Miles, F.D., 198.
 Miller, D.G., 96.
 Moelvyn Huges, E.A., 189.
 Montgomery, C.W., 115.
 Mortimer, C.T., 124, 133.
 Mulliken, R.S., 124, 125.
- Natta, G., 116, 174.
 Negri, G., 169, 170.
 Newton, R.H., 175.
 Nuttall, R.L., 74, 77.
- Obert, E.F., 168.
 Othmer, D.F., 107, 108.
 Owens, B.B., 93.
- Pascal, P., 199, 203.
 Pasquon, I., 174.
 Perry, R.H., 60, 74, 88, 89.
 Pimentel, G.C., 46, 60, 62, 69, 74, 90, 110, 178.
 Pino, P., 174.
 Piontelli, R., 6, 116.
 Pitzer, K.S., 46, 60, 62, 69, 74, 90, 110, 178.
 Prigogine, I., 1, 7, 14, 21.
 Prutton, C.F., 195.
- Ragatz, R.A., 14, 19, 89, 118, 139, 142, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 152, 162.
 Randall, M., 8, 10, 11, 19, 157, 164, 187.
 Rao, C.N.R., 81, 86.
 Redlich, O., 140.
 Reid, R.C., 46, 62, 69, 74, 84, 88, 92, 93, 97, 140, 144.
 Reinders, W., 203.
 Rieke, C.A., 124.
 Romeyn, H., 124.
- Rossini, F.D., 14, 19, 34, 37, 38, 41, 46, 60, 62, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 88, 89, 110, 135, 178, 185, 186, 188.
 Rossner, W., 77, 80.
 Rubin, L.C., 140.
 Rubin, T.R., 187.
 Ruhoff, J.R., 124.
- Sachsse, H., 108.
 Sakiadis, B.C., 84, 85, 86, 87, 88.
 Seferian, R., 141.
 Seidel, A., 62.
 Semenov, N.N., 130.
 Sherwood, T.K., 46, 62, 69, 74, 84, 88, 92, 93, 97, 140, 144.
 Skinner, H.A., 124.
 Skrivan, J.F., 108.
 Smith, H.A., 124.
 Smith, J.M., 78, 142, 166, 168, 178.
 Snelson, A., 124.
 Steacie, E.W.R., 130.
 Stephen, H., 62.
 Stephen, T., 62.
 Stevenson, D.P., 130, 133.
 Stull, D.R., 81.
 Szwarc, M., 130, 133.
- Taylor, H.S., 83.
 Timmermans, J., 60, 74, 89, 90, 186.
 Toennis, J.P., 133.
 Touloukian, Y.S., 74, 77.
- Van der Waals, J.D., 140, 145.
 Van Krevelen, D.W., 46, 48, 53, 54, 55, 56, 106.
 Van Ness, H.C., 78, 142, 166, 168.
 Vaughan, W.E., 124.
- Wada, Y., 87, 88.
 Wagman, D.D., 34, 37, 38, 41, 46, 70, 71, 72, 73, 74, 88, 89, 90, 135, 185, 186, 188.
 Watson, K.M., 14, 19, 89, 92, 118, 139, 142, 144, 146, 147, 149, 150, 151, 152, 162.
 Webb, G.B., 140.
 Weinberger, E.B., 115.
 Wheland, G.W., 122, 123.
 Wooley, H., 74, 77.
- Yosim, S.J., 93.
 Young, R.L., 168.
- Ziegler, K., 133.

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN - GAP

Publications scientifiques

et littéraires

Dépôt légal n° 242 - 1969

Imprimé en France

Dépôt légal : 1671

N° du dossier : 67-53