

M.A. Khatchaturian, T.V. Pleteneva,  
E.V. Uspenskaya, M.A. Morozova

# DES BASES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DU CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DES MÉDICAMENTS



**Établissement D'enseignement supérieur autonome de l'État fédéral  
«UNIVERSITE DE L'AMITIE ENTRE LES PEUPLES DE RUSSIE»**

**Chaire de chimie pharmaceutique et toxicologique**

---

**DES BASES PHYSIQUES  
ET CHIMIQUES  
DU CONTRÔLE  
DE LA QUALITÉ  
DES MÉDICAMENTS**

---

**Moscou  
RUDN University  
2019**

УДК 615:544:811.133.1(075.8)  
ББК 52.8+24.5+81.2Фр  
Ф50

У т в е р ж д е н о  
*РИС Ученого совета  
Российского университета  
дружбы народов*

DOI: <http://dx.doi.org/10.22363/09508-2019>

**Физические и химические методы контроля качества лекарственных средств** : учебник / М. А. Хачатурян, Т. В. Плетенева, Е. В. Успенская, М. А. Морозова. – Москва : РУДН, 2019. – 238 с. : ил.

Учебник представляет собой конспект основных разделов лекционного курса по физической и коллоидной химии (в 2 частях) и служит теоретической базой методов контроля качества лекарственных средств и направлен на приобретение знаний и навыков, необходимых для работы в данной области. Предназначен для иностранных франкоговорящих студентов.

**Des bases physiques et chimiques du contrôle de la qualité des médicaments** : Le manuel / M.A. Khatchatourian, T.V. Pleteneva, E.V. Uspenskaya, M.A. Morozova . – Moscou : L'Université RUDN, 2019. – 238 p. : illustrations.

Le manuel est un résumé des principales activités du cours de conférences sur la chimie physique et colloïdale (en 2 parties) et constitue la base théorique des méthodes de contrôle de la qualité des médicaments et vise à acquérir les connaissances et les compétences nécessaires pour travailler dans ce domaine.

Destiné aux étudiants francophones étrangers.

ISBN 978-5-209-08982-7 © M.A. Khatchatourian, T.V. Pleteneva,  
E.V. Uspenskaya, M.A. Morozova, 2019  
© RUDN University, 2019

This work is licensed under the Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/> or send a letter to Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.



# Partie 1

## CHIMIE PHYSIQUE

### Objet de chimie physique

La chimie physique comme science autonome s'est formée au milieu du XVIII<sup>ième</sup> siècle. En 1752 le grand savant russe M. Lomonossov a préparé une série de cours qu'il a appelée «Chimie physique». Ce cours a été lu pour la première fois devant les étudiants de l'Académie des Sciences à Saint-Petersbourg.

Juste à cette époque on commence à utiliser les méthodes physiques les plus simples pour découvrir les lois quantitatives à l'étude des phénomènes chimiques.

A l'origine de la chimie physique nous trouvons les ouvrages de grands savants tels que Vant-Hoff, G. Gibbs, D. Mendéléev, Nernst, Helmholtz. Au début du XX<sup>ième</sup> siècle la chimie physique a été déterminée comme une science, qui étudie la *structure de la substance, la thermodynamique chimique, l'électrochimie, la cinétique chimique.*

L'étude de la chimie physique peut être présentée par deux grandes divisions: thermodynamique chimique et cinétique chimique.

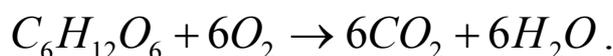
Si nous posons la question «Est-ce qu'une réaction chimique donnée peut se dérouler spontanément dans les conditions données?», alors c'est la thermodynamique chimique qui répond à cette question.

Si nous posons la question «Est-ce que ce processus donné va se dérouler vite ou lentement» alors, c'est la cinétique chimique, qui répond à cette question.

*Par exemple,* la réaction d'oxydation de glucose, qui est possible du point de vue thermodynamique

$$\left( \Delta G_r^a = -2880 \frac{kJ}{mol} \right)$$

se déroule extrêmement lentement



Souvent le cours de chimie physique comprend l'étude de la structure de substance. Alors on peut répondre à la question suivante: qu'est-ce qu'il faut faire pour que la réaction se déroule vite? Quant' à la réaction d'oxydation de glucose ce sont les ferments qui accélèrent la réaction dans l'organisme.

Pourquoi les étudiants, pharmaciens futurs, doivent étudier cette matière?

*Premièrement*, la chimie physique est une base théorique pour les disciplines telles que chimie générale, inorganique, analytique, organique, toxicologie, etc.

*Deuxièmement*, la pharmacie même étudie la nature chimique des substances médicinales, le mécanisme de leur action sur l'organisme, ainsi que les problèmes concernant la formation de nouveaux médicaments.

Et bien, commençons l'étude du cours de chimie physique et colloïdale par la division suivante.

## **THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. LOIS PRINCIPALES**

La thermodynamique chimique est une division de chimie physique, qui s'est formée la première du point de vue historique. Le mot «thermodynamique» utilise les racines de 2 mots grecs: «thermo» signifie la chaleur, et «dynamique» signifie la force.

Ce terme a été introduit par Thomson (Kelvin), un des fondateurs de la thermodynamique. Le mérite des savants tels que Carno, Clapeyron, Clausius, Plank est aussi grand.

*Qu'est-ce que la thermodynamique étudie?*

Les lois de la transformation de l'énergie dans les réactions chimiques et les processus physico-chimiques.

Les critères communs de déroulement spontané de la réaction.

Les critères de l'équilibre.

### **I<sup>ier</sup> principe de la thermodynamique**

Certaines définitions et notions de la thermodynamique chimique ont été étudiées dans le cours de «Chimie générale et

inorganique». *Rappelez-vous et répétez à domicile*, notamment:

- 1) *système thermodynamique (isolé, fermé, ouvert)*;
- 2) *milieu extérieur; paramètres de l'état*.

Pour le point dernier il y a quelques précisions: Il y a des paramètres intensifs, qui ne dépendent pas de la quantité totale de substance dans le système. Ce sont:  $P, T, V_m, \rho \dots$

Il y a des *paramètres extensifs*, qui dépendent de la quantité totale de substance dans le système. Ce sont:  $V, m, v, E \dots$

La propriété extensive rapportée à une unité de la quantité de substance, de la masse ou du volume, se transforme en une valeur intensive.

Si le système comprend quelques parties, alors la grandeur générale du paramètre extensif est égale à la somme de ses valeurs pour les parties du système;

3) *énergie interne* (elle peut être désignée comme  $E$  ou  $U$ ).  $E$  est la fonction de l'état du système. Remarquons, que l'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que d'une seule variable, la température. On a:

$$E = f(T);$$

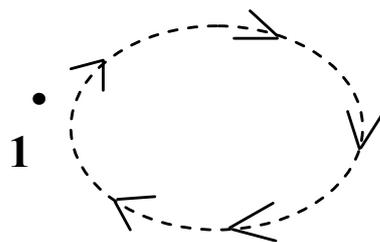
4) *processus* (le passage du système d'un état à un autre état).

Si la température est constante, ce processus s'appelle isothermique, alors  $E$  est la valeur constante.

*Le changement de l'énergie interne ne dépend pas du chemin du processus, mais est déterminé seulement par l'état final et l'état initial du système.*

Alors  $\Delta E = E_{\text{fin}} - E_{\text{init}} = 0$  pour le processus isothermique.

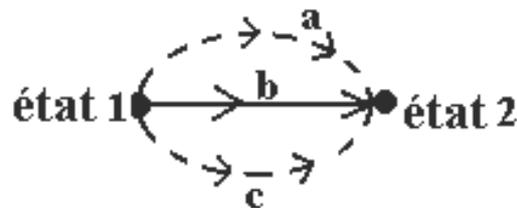
Si dans le cas général, les transformations sont cycliques (l'état initial et l'état final sont identiques), la variation d'énergie interne est nulle:  $\Delta E = 0$ .



5) *chaleur (Q) et travail (W) du processus.* Remarquons, qu'en général  $W$  et  $Q$ , pris séparément, dépendent de la transformation qui conduit de l'état initial à l'état final (N'oubliez pas le système des signes des grandeurs données).

Rappelons – nous l'énoncé du **Premier principe de la thermodynamique**: *Le bilan thermodynamique  $Q + W$  des échanges entre un système et le milieu extérieur a la même valeur pour toutes les transformations qui conduisent le système du même état initial au même état final.*

Ainsi, pour toutes les transformations en conformité  $a, b, c$  même on a:



$$W_a + Q_a = W_b + Q_b = W_c + Q_c = \text{const.}$$

Par définition, la grandeur constante, qui ne dépend que des états 1 et 2 est la variation d'énergie interne  $\Delta E$  du système entre les états 1 et 2. Alors le **Premier principe de la thermodynamique** s'écrit comme ça:

$\Delta E = Q + W$	<b>L'augmentation de l'énergie interne du système dans le processus est égale à la chaleur <math>Q</math>, obtenue par le système, plus le travail, effectué sur le système</b>
--------------------	---

Pour les systèmes simples:  $\Delta E = Q + W_m$ , où  $W_m$  – c'est le travail mécanique [détente (-) et compression (+)].

Alors  $\Delta E = Q - W_{det}$  et  $\Delta E = Q + W_{compress}$ .

**Calcul de  $\Delta E, Q$  et  $W$  dans les processus thermodynamiques.**

1. *Processus isochore ( $V = \text{const}$ ).*

$$|W_m| = \int_{V_1}^{V_2} PdV = 0, \text{ alors } \Delta E = Q_v, Q_v \text{ acquiert les propriétés}$$

de la fonction de l'état et ne dépend pas du chemin du processus.

2. *Processus isothermique* ( $T = \text{const}$ ). Pour le gaz parfait  $E = f(T)$ ,  $\Delta E = 0$ ,

$$Q_T = W_{det},$$

où  $W_{det}$  – c'est le travail de détente.

3. *Processus isobarique* ( $P = \text{const}$ ).

$$\Delta E = Q_p - W_{det}, \text{ alors } Q_p = \Delta E + W_{det}.$$

$$W_{det} = P(V_2 - V_1).$$

$$\text{Alors } Q_p = (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H,$$

où  $H$  et  $\Delta H$  – ce sont l'enthalpie et la variation de l'enthalpie du système. Donc,  $Q_p = \Delta H$ ,  $Q_p$  acquiert les propriétés de la fonction de l'état et ne dépend pas du chemin du processus.

4. *Processus adiabatique* ( $Q = 0$ ).

$\Delta E = W_{compress}$  – c'est le premier principe de thermodynamique pour ce processus.

### **Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température. Relations de Kirchhoff**

La dépendance de la chaleur ( $Q_p$ ) de la température se réalise dans la nature à l'aide de la chaleur molaire  $C_p$  (capacité calorifique) à pression constante  $C_p = \frac{dQ_p}{dT}$  – c'est la chaleur, nécessaire pour augmenter d'un degré la température de 1 mole de substance à pression constante. Unité de mesure:  $J/\text{mol } K$ .

$$\text{Alors } \Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT = C_p (T_2 - T_1).$$

||  $C_p$  ne dépend pas la température nécessaire pour le **gaz parfait**;  $C_p > 0$ !

Analogiquement  $C_v$  – c'est la chaleur molaire à volume constant  $C_v = \frac{dQ_v}{dT} \rightarrow Q_v = \Delta E = C_v (T_2 - T_1)$ .

||  $C_v$  ne dépend pas de la température pour le gaz parfait.  
 Alors  $C_p = C_v + R$  – pour 1 mole de gaz parfait

$$\left( \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} PV = \nu RT \\ H = E + PV \end{array} \right. \rightarrow \frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \nu R \end{array} \right).$$

$R - c$ 'est la constante du gaz.

Alors  $Q_p = Q_V + \Delta \nu RT$ , où  $\Delta \nu = \sum \nu_j - \sum \nu_i$  et  $\nu_j - c$ 'est la quantité de la substance (produit) de gaz et  $\nu_i - c$ 'est la quantité de la substance (réactif) du gaz.

Par exemple:



1,5 moles      1 mole       $Q_p = Q_v - 0,5 RT$ .



2 moles      2 moles       $Q_p = Q_v$ .

La dépendance de la chaleur de la réaction chimique de la température peut être exprimée à l'aide de l'équation de Kirchhoff ( $p = \text{const}$ ).

$(\partial \Delta H_r / \partial T)_p = \Delta C_p$  – c'est la **forme différentielle** de l'équation de Kirchhoff, où  $\Delta C_p = \sum \nu_j \cdot C_{pj} - \sum \nu_i \cdot C_{pi}$  – c'est la différence des sommes des chaleurs molaires à pression constante des produits et des réactifs compte tenu de leurs coefficients stoechiométriques.

Analogiquement, à  $V = \text{const}$  nous avons:

$$(\partial \Delta E_r / \partial T)_v = \Delta C_v,$$

$$\text{où } \Delta C_v = \sum \nu_j \cdot C_{vj} - \sum \nu_i \cdot C_{vi}.$$

Par exemple:  $\Delta C_p = C_{p(H_2O)} - \left( C_{p(H_2)} + \frac{1}{2} C_{p(O_2)} \right)$ .

Alors  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$  – c'est la **forme intégrale** de l'équation de Kirchhoff à **condition** que les chaleurs molaires ne dépendent pas de la température dans l'intervalle de  $T_1$  à  $T_2$ , alors  $\Delta C_p \neq f(T)$ .

*Analysons l'équation de Kirchhoff:*

a) si  $\Delta C_p > 0$ , alors  $\Delta H_{T_2} > \Delta H_{T_1}$  – la chaleur de la réaction augmente avec l'augmentation de la température (fig. 1, a).

b) si  $\Delta C_p < 0$ , alors  $\Delta H_{T_2} < \Delta H_{T_1}$  – la chaleur de la réaction diminue avec l'augmentation de la température (fig. 1, b).

c) si  $\Delta C_p = 0$ , alors  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}$  – la chaleur de la réaction reste constante à l'augmentation de la température (fig. 1, c).

Si  $T_1 = 298 \text{ K}$ , nous avons:  $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0(T - 298)$ , où  $\Delta C_p^0$  c'est la variation de la chaleur molaire  $C_p$  standard à pression standard (voir matériel de référence).

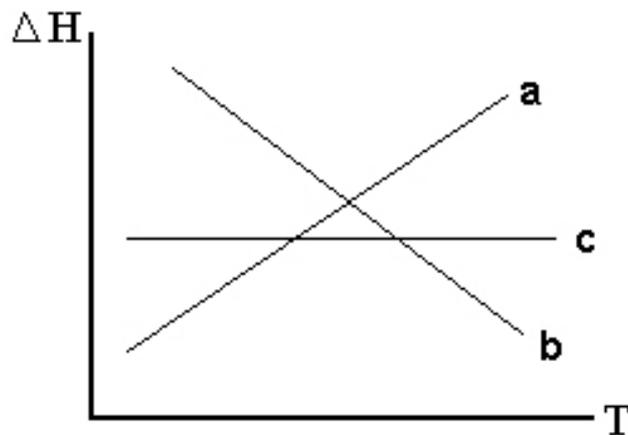


Fig. 1. La dépendance de  $\Delta H$  de la réaction de la température

## Processus. Deuxième principe de thermodynamique. Entropie

**Le processus thermodynamique** – c'est toute variation d'un système, provoquée par la variation d'un seul au moins paramètre thermodynamique ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ , etc.).

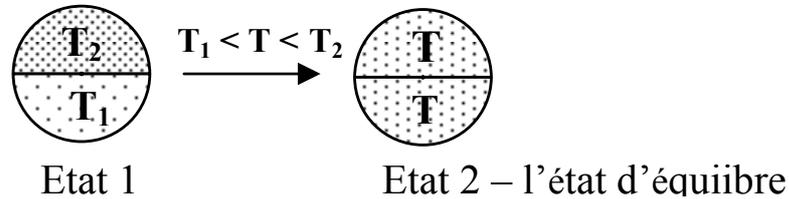
*Par exemple:*

- a) augmentation de volume (détente d'un gaz);
- b) diminution de température (refroidissement);
- c) augmentation de pression (compression d'un gaz).

Il existe des processus:

- a) **spontanés;**
- b) **non spontanés;**
- c) **réversibles;**
- d) **irréversibles.**

**Les processus spontanés** du point de vue thermodynamique, ce sont des processus se déroulant dans un sens sans apport d'énergie de l'extérieur. Les processus spontanés se terminent par l'établissement de l'état d'équilibre, quand les paramètres du système ne varient plus.



**Les processus non spontanés**, ce sont des processus, qui se déroulent avec la dépense de l'énergie, fournie de l'extérieur. (par exemple, fusion).

**Les processus réversibles** – ce sont des processus, qui ne provoquent aucunes variations dans le milieu extérieur, se déroulant, dans les sens direct et contraire. Dans les processus réversibles tous les aspects de l'équilibre sont gardés: thermique ( $T = \text{const}$ ), mécanique ( $P = \text{const}$ ), etc. Les processus réversibles ne sont que infiniment lents. Les processus réels ont la vitesse finale et sont irréversibles (par exemple: frottement, diffusion de chaleur etc.). A l'aide du graphique  $P = f(V)$  (fig. 2) on peut comparer le travail des processus réversible et irréversible (rappelez-vous, que  $W = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV$  et que le travail est la surface sous la courbe). Alors le travail du processus réversible ( $W_{\text{rév}}$ ) est exprimé par la surface sous la courbe AC (détente et compression du gaz).

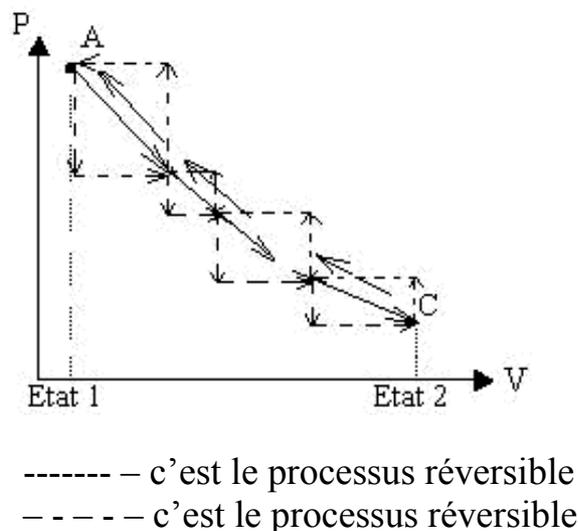


Fig. 2. La dépendance  $P = f(V)$  pour le gaz parfait

Le travail du processus irréversible (*par exemple*, détente) est exprimé par la surface sous la courbe zigzagüe. Le graphique montre que le travail  $W_{rév}$  est plus grand que  $W_{irrév}$ , alors le travail de processus réversible ( $W_{rév}$ ) est  $W_{max}$ .

*La possibilité du déroulement de tels ou tels processus dans les conditions définies est établie par le deuxième principe de thermodynamique.* Les premières formulations de II<sup>ème</sup> principe de thermodynamique ont été données par Thomson (1851) et Clausius (1850).

Voilà le **postulat de Clausius**: «La chaleur ne peut passer d'elle – même à partir d'un corps plus froid à un corps plus chaud».

Le deuxième principe de thermodynamique introduit une nouvelle fonction d'état appelée l'**entropie**. On la désigne «**S**». **Unité de mesure [J/mol·K]**.

Rappelez-vous:

1) premièrement, **la formule de Boltzmann**, qui unit l'entropie et la probabilité thermodynamique  $\omega$ :  $S = K_B \cdot \ln\omega$ .

2) deuxièmement, **dans le système isolé** ( $\Delta E = 0$ ,  $\Delta m = 0$ ,  $Q = 0$ ,  $W = 0$ ,  $V = \text{const}$ ):

a)  $\Delta S > 0$  pour les processus spontanés (fig. 3, a);

b)  $\Delta S = 0$  pour les processus d'équilibre,  $S = \text{const}$ . De ce fait  $S = S_{max}$  (fig. 3, b);

c)  $\Delta S < 0$  de tels processus sont défendus dans le système isolé (fig. 3, c).

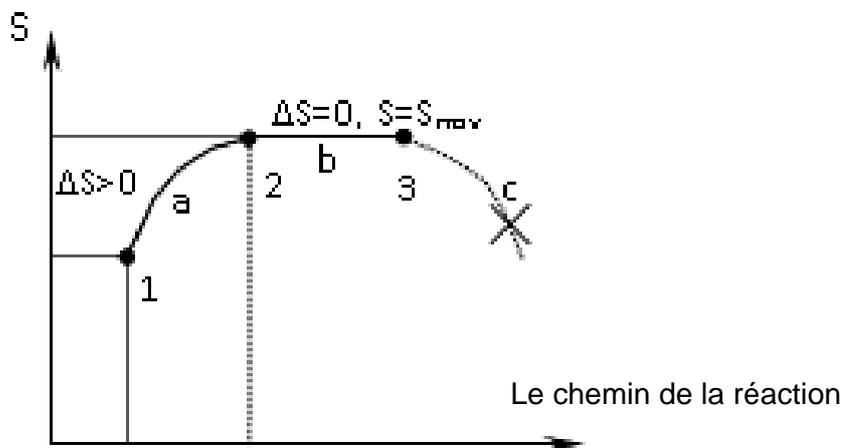


Fig. 3. La variation de l'entropie au cours de la réaction dans un système isolé

A présent considérons le cas, quand le système thermodynamique échange de chaleur avec le milieu extérieur à température  $T$ . Soient la réaction:



C'est une réaction endothermique ( $\Delta H_r > 0$ ) et dans ce cas il y a lieu le travail de détente.

Si ce processus est réversible, alors on peut écrire:

$$\Delta E_1 = Q_{\text{rév.}} - W_1,$$

où  $W_1$  – c'est le travail, effectué par système. Si ce processus est irréversible, alors on peut écrire:

$$\Delta E_2 = Q_{\text{irrév.}} - W_2.$$

Comme  $E$  est la fonction d'état et  $\Delta E$  ne dépend pas du chemin du processus, c'est pourquoi:

$$\Delta E_1 = \Delta E_2. \text{ Alors } Q_{\text{rév.}} - W_1 = Q_{\text{irrév.}} - W_2.$$

$$\text{Mais } W_1 = W_{\text{rév}} \text{ et } W_2 = W_{\text{irrév}} \text{ et } W_1 > W_2.$$

$$\text{Alors } Q_{\text{rév.}} > Q_{\text{irrév.}}$$

Donc, nous avons la conclusion: *la chaleur, absorbée dans le processus réversible est plus grande que la chaleur, absorbée dans le processus irréversible.*

Maintenant, divisons les parties droite et gauche sur  $T$ :

$$Q_{\text{rév.}}/T > Q_{\text{irrév.}}/T.$$

Pour une quantité infiniment petite de chaleur  $\delta Q$  on a:

$$\delta Q_{\text{rév.}}/T > \delta Q_{\text{irrév.}}/T.$$

On peut prouver, que  $\delta Q_{\text{rév.}}/T$  – c'est la différentielle totale de la fonction, appelée l'entropie, c'est-à-dire:

$$\delta Q_{\text{rév.}}/T = dS - \text{c'est l'inégalité de Clausius.}$$

$$\text{Alors } \Delta S = Q_{\text{rév.}}/T.$$

Donc, *l'entropie est une fonction d'état, une variation infiniment petite s'exprime par la différentielle totale  $dS$ . Dans un processus la variation de l'entropie ne dépend que des états initial et final et ne dépend pas des étapes intermédiaires. Pour le processus irréversible on a:  $\delta Q_{\text{irrév}}/T < dS$  – c'est l'inégalité de Clausius et  $\Delta S > Q_{\text{irrév}}/T$ . Dans le cas général des processus réversibles et irréversibles, on peut lier les équations par la relation:*

$$dS \geq \delta Q/T \text{ et } \Delta S \geq Q/T.$$

Il s'ensuit que *dans quelconque système isolé ( $\Delta Q = 0$ ;  $Q = 0$ ) l'entropie reste constante ( $dS = 0$ ) quand s'y déroulent des processus réversibles. Elle augmente ( $dS > 0$ ) lors de tout processus irréversible. Par conséquent, tout processus spontané se déroulant dans un système isolé, entraîne une croissance de l'entropie ( $\Delta S > 0$ ). Le processus s'effectue spontanément jusqu'à ce que le système atteigne un état d'équilibre, l'état qui correspond à la valeur maximale de l'entropie dans les conditions données ( $\Delta S = 0$ ,  $S = S_{\text{max}}$ ).*

### Méthodes de calcul de la variation de l'entropie dans différents processus thermodynamiques

Pour le calcul de la variation de l'entropie on utilise l'égalité de Clausius:

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q_{\text{rév}}/T.$$

Voilà quelques exemples concrets:

1. *Les processus adiabatiques ( $Q = 0$ )  $\Delta S = 0$ , c'est pourquoi, ce processus s'appelle isoentropique.*

2. *Les processus isothermiques ( $T = \text{const}$ ):*

a) *Considérons le passage phasique de I<sup>ier</sup> type (fusion, évaporation, changement de modifications). Le passage phasique, c'est le processus dans lequel il se produit la transformation de l'état d'agrégation de substance.*

Ce processus se déroule à  $T = \text{const}$  et à  $P = \text{const}$ , s'accompagne d'effet thermique et aussi de changement du volume.  $Q_p = \Delta H_{ph}$ , où  $\Delta H_{ph}$  – c'est l'effet thermique ou *la chaleur du passage phasique*.

Alors  $\Delta S = \int_1^2 \delta Q_{\text{rév}}/T = \Delta H_{ph}/T_{ph}$ , où  $T_{ph}$  – c'est la *température du passage phasique d'une mole de substance*;

b) **La détente du gaz parfait à  $T = \text{const}$ .**

$\Delta S = Q_T/T = W_T/T = R \cdot \ln V_2/V_1 = R \cdot \ln P_1/P_2$  pour **1 mole du gaz**.

Si nous avons  $\nu$  moles du gaz:  $\Delta S = \nu \cdot R \cdot \ln V_2/V_1$ .

3. *Chauffement d'une substance (solide ou liquide):*

a) Dans le processus isobare:  $P = \text{const}$ ,  $dQ_p = C_p \cdot dT$ , où  $C_p$  – c'est la *chaleur isobarique* [J/mol·K].

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dQ_p/T = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT/T = C_p \cdot \ln T_2/T_1.$$

$$\Delta S = \nu \cdot C_p \cdot \ln T_2/T_1 - \text{pour } \nu \text{ moles d'une substance.}$$

*Dans le processus isobare, l'augmentation de température conduit à l'augmentation de l'entropie.*

b) Dans le processus isochore:  $V = \text{const}$ .

$dQ_v = C_v \cdot dT$ , où  $C_v$  – c'est la *chaleur molaire à  $V = \text{const}$*  [J/mol·K].

$$\Delta S = \int dQ_v/T = \int C_v \cdot dT/T = C_v \cdot \ln T_2/T_1.$$

$$\Delta S = \nu \cdot C_v \cdot \ln T_2/T_1 - \text{pour } \nu \text{ moles d'une substance.}$$

*Dans le processus isochore l'augmentation de la température conduit à l'augmentation de l'entropie.*

4. **Variation de l'entropie d'un gaz parfait au passage d'un état dans un autre.**

Pour le processus réversible 1 mole du gaz parfait, dans lequel c'est seulement le travail de détente qui s'effectue, nous avons:

a)  $\Delta S = C_v \ln T_2/T_1 + R \ln V_2/V_1$ ;  $P = \text{const}$ ;

b)  $\Delta S = C_p \ln T_2/T_1 - R \ln P_2/P_1$ ;  $V = \text{const}$ ;

c)  $\Delta S = C_v \ln P_2/P_1 + C_p \ln V_2/V_1$ ;  $T = \text{const}$ .

5. **Mélange de deux gaz parfaits dans un à l'absence de l'interaction chimique ( $P, T = \text{const}$ ).**

Soient un gaz parfait  $A$  et un gaz parfait  $B$ . Au mélange les gaz se comportent indépendamment l'un de l'autre c'est pourquoi pour chaque gaz on peut calculer la variation de l'entropie suivant l'équation:

$$\Delta S = nR \ln V_2/V_1 = nR \ln P_1/P_2.$$

Alors la variation totale de l'entropie au mélange des gaz est suivante:

$$\begin{aligned} \Delta S_{mél} &= \Delta S_A + \Delta S_B = \\ &= n_A R \ln (V_A + V_B) / V_A + n_B R \ln (V_A + V_B) / V_B; \end{aligned}$$

Il est évident, que **l'entropie augmente au mélange.**

Si  $P_A = P_B$  ( $P_i$  – c'est la pression partielle du gaz  $i$ ) nous avons:

$\Delta S_{mél} = -n_A R \ln N_A - n_B R \ln N_B$ , ou  $N_A, N_B$  – ces sont les parties molaires du gaz A et B dans le mélange.

**Au mélange l'entropie ne dépend pas de la température!**

### **6. Définition de la valeur absolue de l'entropie.**

Quant à l'entropie on peut déterminer ses valeurs absolues, ce qui n'est pas possible pour l'énergie interne et l'enthalpie. En 1911 le savant allemand M. Plank a formulé **le postulat (c'est-à-dire, le troisième principe de thermodynamique): à  $T = 0$  K l'entropie d'un cristal parfait égale zéro.** Donc, la valeur  $S_0 = 0$  peut être prise pour **le point de départ.**

Alors pour calculer la valeur absolue de l'entropie d'une substance à  $T$  donnée il faut connaître ses chaleurs molaires en états d'agrégation différents ( $C_p$ ) et ses chaleurs aux passages phasiques dans l'intervalle:  $0, K - T, K$  Il s'en suit que

$$\begin{aligned} S_T = & \int_0^{T_{fus}} (C_{p,s} / T) dT + \Delta H_{fus} / T_{fus} + \int_{T_{fus}}^{T_{ébul.}} (C_{p,l} / T) dT + \\ & + \Delta H_{ébul.} / T_{ébul.} + \int_{T_{ébul.}}^T (C_{p,g} / T) dT \end{aligned}$$

c'est l'équation pour calculer l'entropie absolue, ou  $T_{fus}$ . – c'est la température de la fusion,  $T_{ébul.}$  – c'est la température de la ébullition.

Aussi on peut écrire:  $S_T = S_0 + \Delta S$ ;  $S_T = S_0 + \int_0^T (C_p/T) dT$ , où  $\Delta S$  – c'est la variation de l'entropie dans le processus donné dans l'intervalle:  $0, K - T, K$ .

Si on utilise la valeur standard de l'entropie ( $S^0_{298}$ ), alors pour calculer l'entropie absolue nous avons:

$$S_T = S^0_{298} + \int_{298}^T (C_p/T) dT.$$

Regardons la diagramme de l'entropie:

$S_{absolue} = f(T)$  pour la substance  $X$  (fig. 4).

Au chauffage  $X_{solide}$  se transforme en  $X_{liquide}$ , et ensuite en  $X_{gaz}$ .

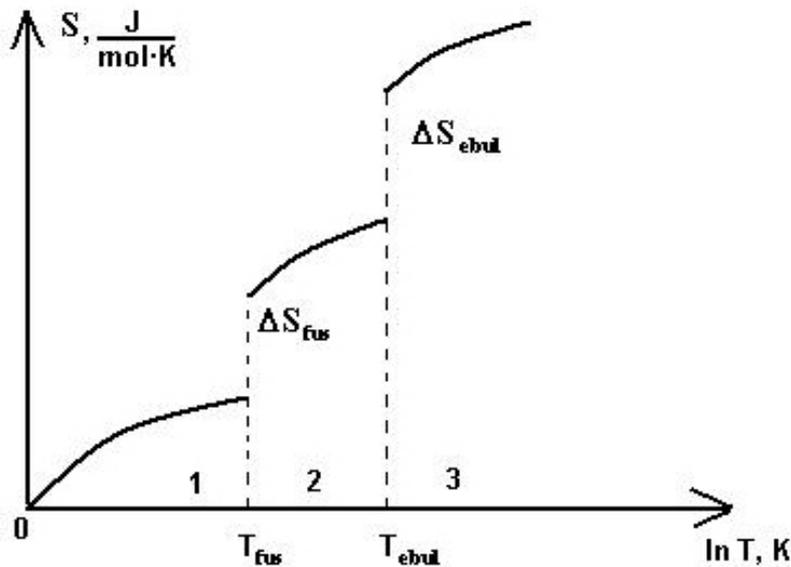


Fig. 4. Le diagramme de la variation de l'entropie de la substance  $X$  au chauffage:

1 – l'état cristallin; 2 – l'état du liquide; 3 – l'état gazeux

$\Delta S_{fus.}$  et  $\Delta S_{ebul.}$  – ce sont les entropies molaires aux passages phasiques

Par exemple:  $\Delta S_{fus.} = S(X)_{liquide} - S(X)_{solide}$

A l'analyse du graphique on peut conclure: plus la température est grande, plus l'entropie de la substance  $X$  est grande.

**7. Calcul de la variation de l'entropie de la réaction chimique:**

$S_r. = \sum n_j S_{j(X)} - \sum n_i S_{i(X)}$  – suivant la suite de la loi de Hess, ou  $S_j$  et  $S_i$  – ce sont les entropies des produits et des réactifs cor-

respondantivement (il faut voir les cours de «Chimie générale et inorganique»).

**Fonctions thermodynamiques de l'état.**  
**Potentiels thermodynamiques. Energie de Helmholtz.**  
**Energie de Gibbs**

Appliquons le deuxième principe de thermodynamique aux *systèmes nonisolés, qui existent à température constante.*

D'après le *I<sup>ère</sup> principe de thermodynamique* valable pour tous les processus on peut écrire l'équation suivante pour le système, effectuant le travail:

$$\delta Q = dE + \delta W,$$

où  $Q$  – c'est la chaleur, obtenue par le système;

$W$  – c'est le travail, effectué par le système;

$\delta$  – c'est le symbol de la grandeur infinitivement petite.

Suivant le *II<sup>ème</sup> principe de thermodynamique* pour la transformation réversible on peut écrire:

$$\delta Q = TdS.$$

Alors on peut écrire l'équation unie du I<sup>ère</sup> et du II<sup>ème</sup> principe pour la transformation de ce type:

$$TdS = dE + \delta W_{max},$$

où  $\delta W_{max}$  – c'est le travail, effectué par le système au cours de *la transformation réversible.*

Alors  $-\delta W_{max} = dE - TdS.$

Pour *la transformation irréversible:*  $\delta W_{irr\acute{e}v} < \delta W_{max}$  (voir page 11) et  $-\delta W_{irr\acute{e}v} < dE - TdS.$

Considérons *la transformation isothermique* ( $T = const$ ).

$-\delta W_{max} = d(E - TS) = dA$ , où  $E - TS \equiv A$  – c'est la **fonction de l'état**, parce que  $E$  et  $S$  – ce sont les fonctions de l'état, et  $T$  – c'est le paramètre de l'état.

« $A$ » est appelé l'énergie de Helmholtz (ou l'énergie libre).

Alors à  $T$  constante:

$$W_{max} = -\Delta A.$$

Donc, l'énergie de Helmholtz – c'est la fonction de l'état, dont la réduction égale le travail maximal, effectué par le système au cours de la transformation isothermique réversible.

Quand la transformation isothermique est irréversible, le travail du processus est inférieur à la réduction de l'énergie de Helmholtz:  $W < -\Delta A$  à  $T = \text{const.}$

Considérons la transformation isochoro-isothermique:  $T, V = \text{const.}$

On peut écrire, que  $W_{max} = W_m + W'_{max}$  où  $W_m$  – c'est le travail mécanique,  $W_m = -\int p \cdot dV$  et  $W'_{max}$  – c'est le travail effectué utile maximal. Mais  $W_m = 0$ .

Alors  $W_{max} = W'_{max}$  et  $W'_{max} = -\Delta A$  à  $V$  et  $T = \text{const.}$

Donc, au cours de la transformation isochoro-isothermique réversible la réduction de l'énergie de Helmholtz égale le travail effectué utile maximal, mais pour processus irréversible celle-ci est supérieure au travail effectué utile maximal.

$$W'_{max} < -\Delta A, \text{ à } V \text{ et } T = \text{const.}$$

Soient  $P$  et  $T$  sont constantes, c'est-à-dire le processus est isobaro-isothermique.

Alors  $\delta W = PdV + \delta W'_{max}$  et  $\delta Q_{rév} = TdS$ .

$\delta Q_{rév} = dE + PdV + \delta W'_{max}$  ou

$-\delta W'_{max} = dE + PdV - TdS = d(E + PV - TS) = dG$ .

Désignons l'expression  $E + PV - TS$  par  $G$ , où  $G$  – c'est l'énergie de Gibbs (ou l'enthalpie libre). Alors  $G = E + PV - TS$ .

$G$  – c'est la fonction de l'état, parce que  $E, S$  – sont les fonctions de l'état, et  $P, T, V$  – sont les paramètres de l'état.

On a:  $-\delta W'_{max} = dG$  ou  $\delta W'_{max} = -dG$  à  $P, T = \text{const.}$

$$W'_{max} = -\Delta G.$$

L'énergie de Gibbs – c'est la fonction de l'état, dont la réduction au cours de la transformation réversible isobaro-isothermique égale le travail effectué utile maximal.

Quand la processus isobaro-isothermique est spontané (ir-réversible), nous avons:  $W'_{max} < -\Delta G$  à  $P, T = \text{const}$ .

La réduction de l'énergie de Gibbs est supérieure au travail effectué utile maximal dans le processus irréversible.

Ecrivons la **définition**: Si deux paramètres thermodynamiques déterminés sont constants, les fonctions thermodynamiques dont la réduction au cours de la transformation réversible égale le travail effectué utile maximal, s'appellent les potentiels thermodynamique.

Donc, en conformité avec cette définition

$$G = A + PV \quad \Delta G = \Delta A + P\Delta V,$$

$A - c$ 'est le potentiel isochoro-isothermique;

$G - c$ 'est le potentiel isobaro-isothermique.

Nous pouvons ainsi exprimer le **critère** du **processus réversible**:

$$W'_{max} = -\Delta G \text{ à } P, T = \text{const}, W'_{max} = -\Delta A \text{ à } V, T = \text{const}$$

et le **critère** du **processus irréversible**:

$$W'_{max} < -\Delta G \text{ à } P, T = \text{const}, W'_{max} < -\Delta A \text{ à } V, T = \text{const}.$$

Quand la réaction chimique se déroule, c'est le travail de détente se produit, en règle générale, un type unique du travail, c'est-à-dire  $\delta W' = 0$ . Alors on peut formuler les conditions du déroulement d'une réaction chimique.

$W'_{max} = 0$	$-\Delta G = 0$	$\Delta G = 0$	$P, T = \text{const}$	C'est le processus réversible
	$-\Delta A = 0$	$\Delta A = 0$	$V, T = \text{const}$	
$W' = 0$	$-\Delta G > 0$	$\Delta G < 0$	$P, T = \text{const}$	C'est le processus irréversible
	$-\Delta A > 0$	$\Delta A < 0$	$V, T = \text{const}$	

**En résumé:**  $\Delta G \leq 0; \Delta A \leq 0$  – ce sont le critères des processus réversible et irréversible, quand les paramètres thermodynamique determines sont constants.

Au cours de ce processus spontané (irréversible) le potentiel thermodynamique diminue (fig. 5, 1–2).

Tout processus se termine par l'établissement de l'équilibre:  $G = G_{min}$ ,  $A = A_{min}$  – ce sont les conditions l'équilibre (fig. 5, 2–3), mais il augmente dans le processus non-spontané (fig. 5, 3–4).

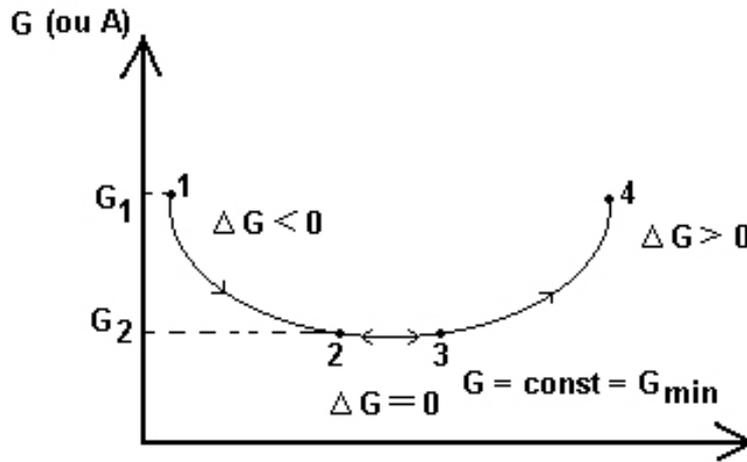


Fig. 5. La variation des potentiels thermodynamiques au cours de la réaction

### Equations de Gibbs-Helmholtz

Les fonctions  $G$  et  $A$  sont largement utilisées pour analyser de la possibilité du déroulement spontanée de différents processus et réactions dans les conditions données.

De ce fait il est nécessaire de connaître la dépendance de ces fonctions de la température, de la pression et du volume:

$$\mathbf{G = G(P, T)} \text{ et } G = E + PV - TS = H - TS; \quad (1)$$

$$A = A(V, T) \text{ et } A = E - TS, A = G - PV. \quad (2)$$

Ecrivons l'expression de la différentielle totale pour  $G$ :

$$dG = dE - TdS - SdT + PdV + VdP.$$

Mais 
$$TdS = dE + PdV.$$

Alors

$$dG = dE - dE - PdV - SdT + PdV + VdP; \quad \mathbf{dG = VdP - SdT.} \quad (3)$$

*Unissons, cette équation définit la dépendance de l'énergie de Gibbs de P et de T.*

Il s'en suit que:

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V; \quad (4)$$

$$\text{et } \left(\frac{dG}{dT}\right)_P = -S. \quad (5)$$

Faisons la même chose pour A:

$$dA = dE - TdS - SdT = dE - dE - PdV - SdT;$$

$$\mathbf{dA = -PdV - SdT.} \quad (6)$$

*Cette équation définit la dépendance de l'énergie de Helmholtz de V et de T.*

Il en résulte que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P; \quad (7)$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (8)$$

Unissons les équations (1) et (2), ainsi que (5) et (8) et obtenons:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \quad (9)$$

$$A = E + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V. \quad (10)$$

Les équations (9), (10) appelées **équations de Gibbs-Helmholtz**.

Elles montrent *la dépendance de l'énergie de Gibbs et de l'énergie de Helmholtz de la température à pression (9) ou à volume (10) sont constants*.

Les équations (11) et (12), unissant les grandeurs  $\Delta G$  et  $\Delta A$  à leurs dérivées de température sont plus importantes. On les appelle aussi **équations de Gibbs-Helmholtz**:

$$\Delta G = \Delta H + T \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P, \quad (11)$$

$$\Delta A = \Delta E + T \left( \frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V. \quad (12)$$

*Les grandeurs  $\Delta G$  et  $\Delta A$  expriment le travail effectué utile maximal de la réaction chimique, quand celle-ci est isothermique et réversible.*

*Par exemple: dans la pile:*

$$-\Delta G_r = Z \cdot F \cdot E_r = W'_{max}.$$

Alors 
$$W'_{max} = -\Delta H + T \left( \frac{\partial W'_{max}}{\partial T} \right)_P \quad (13)$$

$$W'_{max} = -\Delta E + T \left( \frac{\partial W'_{max}}{\partial T} \right)_V \quad (14)$$

*Donc, les équations de Gibbs-Helmholtz font la liaison entre le travail effectué utile maximal du processus réversible avec l'effet thermique du même processus, mais au cours duquel le travail effectué utile ne se produit pas.*

$$\left( \frac{\partial W'_{max}}{\partial T} \right)_P = 0.$$

## Thermodynamique de l'équilibre chimique

**Potentiel chimique.** Jusqu'ici nous avons considéré les systèmes dans lesquels la quantité des constituants, composant un système restait constante.

Soient la réaction:



Au cours des réactions chimiques et des processus il se produit le changement de la quantité (mole) de constituants (la quantité de réactifs diminue, mais la quantité de produits augmente).

Est-ce que l'énergie interne change de ce fait?

Oui, bien sûr, et par conséquent, ce sont l'énergie de Gibbs, l'entropie et d'autres propriétés du système, proportionnelles à la masse du système, qui changent.

Donc,  $G = f(T; P, v_A, v_B, v_D, v_Q)$ , ou

$$G = f(T; P, n_1, n_2, n_3, \dots), \text{ où } n_1, n_2, \dots$$

ce sont les quantités de constituants, participant à la réaction.

Alors la variation de l'énergie de Gibbs (c'est-à-dire, la différentielle totale) égale:

$$dG = (\partial G/\partial P)_{T,n} dP + (\partial G/\partial T)dT + \\ + (\partial G/\partial n_1)_{P,T} \lfloor n_1 d n_1 + (\partial G/\partial n_2)_{P,T} \lfloor n_2 d n_2 + \dots,$$

$\lfloor n_1$  c'est une écriture conventionnelle, où  $n_2, n_3 \dots$  sont constantes, mais  $n_1$  change.

On peut prouver, que:

$$(\partial G/\partial P)_{T,n} = V \text{ (le volume du système);}$$

$$(\partial G/\partial T)_{P,n} = -S \text{ (l'entropie du système).}$$

Alors désignons:

$$(\partial G/\partial n_i)_{P,T} \lfloor n_i = \mu_i - \text{c'est le potentiel chimique [J/mol].}$$

Ecrivons la définition: *Le potentiel chimique égale la dérivée partielle de l'énergie de Gibbs d'un système sur la masse*

**du constituant (i), quand P, T et masse d'un autre constituant sont constantes.**

C'est G. Gibbs, qui a introduit la notion de potentiel chimique (1875).

On peut dire, que *le potentiel chimique, c'est le travail qu'il faut dépenser pour faire entrer dans le système (ou pour en faire sortir) une mole de constituant donné (i) à masses constantes d'autres constituants.*

$$\text{Alors } dG = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$\text{A } P, T = \text{const on a: } dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \text{ et.}$$

$$\mathbf{G} = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots = \mathbf{G}_A + \mathbf{G}_B + \dots, \text{ où}$$

$G_A$  (ou  $G_B$ ) – c'est l'énergie de Gibbs de la substance A (ou B).

$$\text{Pour une substance pure: } \mathbf{G} = \mu \cdot n.$$

$$\text{Si } n = 1 \text{ mole, } \mathbf{G}_m = \mu - \text{l'énergie de Gibbs molaire.}$$

*Le potentiel chimique d'une substance pure égale l'énergie de Gibbs d'une mole de cette substance (c'est l'énergie de Gibbs molaire).*

$$\text{Pour les } i \text{ constituants: } \mathbf{G} = \sum \mu_i n_i.$$

Donc, le potentiel chimique reste constant, quand la masse (ou  $n$ ) de constituant augmente, c'est-à-dire *le potentiel chimique est une propriété intensive* (analogue à  $P, T$ ), mais *il ne peut pas être mesuré directement.*

L'utilisation pratique du potentiel chimique est possible, si on trouve sa dépendance des paramètres du système ( $P, c$ , etc.).

Ecrivons ces dépendances:

$$\mu = \mu^0_{(T)} + RT \ln P - \text{pour le gaz parfait;}$$

$$\mu^0_{(T)} - \text{c'est le potentiel chimique standard;}$$

$$\mu_i = \mu^0_{i(T,P)} + RT \ln \chi_i - \text{pour le mélange des gaz parfaits, où}$$

$$\chi_i = n_i / \sum n_i;$$

$$\chi_i - \text{partie molaire de la substance } i;$$

$$\mu_i = \mu^0_i + RT \ln C_i - \text{pour la solution diluée;}$$

$\mu^0_i$  – c'est le potentiel chimique de constituant (i) de la solution à  $C_i = 1 \text{ mol/l}$ ;

$$\mu_i = \mu^0_i + RT \ln a_i - \text{pour la solution réelle;}$$

$$a_i - \text{c'est l'activité du constituant (i) de la solution.}$$

**L'équation de l'isotherme de réaction chimique.** La condition générale de l'équilibre dans le système ayant la quantité variable des composants peut être écrite à l'aide des potentiels chimiques:  $\sum \mu_i dn_i = 0$  à  $P, T = \text{const}$ , où  $\mu_i dn_i$  – ce sont le **potentiel chimique** et la quantité de substance  $i$  dans le système,  $dn_i$  – c'est la variation infiniment petite de la quantité  $n_i$ .

Au cours de la réaction chimique il y a lieu l'équilibre chimique un certain temps plus tard, et la vitesse de la réaction directe est égale à la vitesse de la réaction inverse.

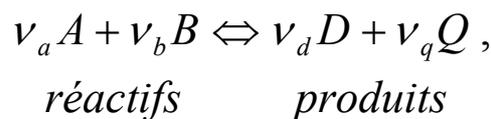
Le changement infiniment petit des conditions externes conduit au changement infiniment petit de l'état de l'équilibre.

Donc, les réactions chimiques peuvent se dérouler comme des processus thermodynamiques équilibrés, c'est pourquoi on peut les décrire en utilisant les conditions générales de l'équilibre.

La thermodynamique chimique permet de prédire les concentrations des participants à la réaction dans le mélange équilibré, le changement des concentrations résultant du changement des conditions externes et le rendement du produit.

Pour déduire la relation entre les concentrations des composants dans le mélange équilibré on va utiliser la condition générale de l'équilibre.

Soit la réaction chimique:



$\nu_a, \nu_b, \nu_d, \nu_q$  – ce sont les coefficients stoechiométriques.

Admettons, qu'au cours de la réaction la quantité (mole) des participants à la réaction varie:  $-\Delta n_A \quad -\Delta n_B \quad +\Delta n_d \quad +\Delta n_q$ .

Admettons, que ces variations correspondent aux coefficients stoechiométriques  $-\Delta n_A = \nu_a \quad -\Delta n_B = \nu_b \quad +\Delta n_d = \nu_d \quad +\Delta n_q = \nu_q$ .

Alors la variation de l'énergie de Gibbs à  $P_1 T = \text{const}$  est égale à:

$$\Delta G_r = G_{\text{produit}} - G_{\text{réactif}} = \sum \mu_j \Delta n_j - \sum \mu_i \Delta n_i = \sum \mu_j \nu_j - \sum \mu_i \nu_i \leq 0$$

(= – c'est l'équilibre, < – c'est le déroulement spontané de processus).

Mais  $G_i = \mu_i n_i$  et  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ .

Alors  $\Delta G_r = \sum (\mu_j^\circ + RT \ln a_j) \nu_j - \sum (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \nu_i \leq 0$   
 et  $\Delta G_r = \sum \mu_j^\circ \nu_j - \sum \mu_i^\circ \nu_i + RT \ln \Pi_a \leq 0$ , où  $\Pi_a$  – c'est la relation stoechiométrique des concentrations des participants à la réaction.

Dans ce cas  $\Pi_a = \frac{a_D^{vd} \cdot a_Q^{vq}}{a_A^{va} \cdot a_B^{vb}}$ , où  $a_A, a_B, a_D, a_Q$  ce sont les activités des participants à la réaction dans un état quelconque (non équilibré).

A  $T = \text{const}$   $\mu_i^\circ = \text{const}$ , alors

$$\sum \mu_j^\circ \nu_j - \sum \mu_i^\circ \nu_i = \text{const} = -RT \ln K_a.$$

Alors  $\Delta G_r = -RT \ln K_a + RT \ln \Pi_a$  – c'est **l'équation de l'isotherme de réaction chimique**.

On peut écrire:

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{\Pi_a}{K_a} \leq 0.$$

Alors:

1) si  $\boxed{\Delta G_r < 0}$  (quand  $\frac{\Pi_a}{K_a} < 1, \ln \frac{\Pi_a}{K_a} < 0$ ), la réaction peut se dérouler dans la direction directe;

2) si  $\boxed{\Delta G_r > 0}$  (quand  $\frac{\Pi_a}{K_a} > 1, \ln \frac{\Pi_a}{K_a} > 0$ ), la réaction ne se déroule pas spontanément dans la direction directe;

3) si  $\boxed{\Delta G_r = 0}$ , c'est l'état d'équilibre (quand,  $\frac{\Pi_{a,e'q}}{K_a} = 1, \ln \frac{\Pi_a}{K_a} = 0$  et  $\frac{\Pi_{a,e'q}}{K_a} = 1$ ).

Dans ce cas nous avons:

$$\Pi_{a,e'q} = \frac{[a_D]^{vd} [a_q]^{vq}}{[a_A]^{va} [a_B]^{vb}} = K_a - \mathbf{c'est\ la\ constante\ d'équilibre.}$$

*La constante de l'équilibre chimique égale la relation du produit des activités équilibrées des produits chimiques sur le produit des activités équilibrées des réactifs compte tenu de leurs coefficients stoechiométriques à  $T = \text{const.}$*

$K_a$  dépend seulement de la température, et **s'appelle la constante thermodynamique d'équilibre.**

Soient  $a_A = a_B = a_D = a_Q = 1$  – c'est **l'état standard.**

Alors  $\Delta G_r = -RT \ln K_a + \ln 1 = \Delta G_r^\circ$  ou  $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_a$  – c'est la variation de l'énergie de Gibbs dans l'état standard (pour les systèmes liquides et solides).

$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p$  – pour le mélange des gaz:  $K_p$  – la constante de pression,  $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_c$ ,  $K_c$  – c'est la constante de concentration,  $K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}$ , où  $\Delta\nu = \sum \nu_j - \sum \nu_i$  pour les substances des gaz.

Donc  $K_a = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$  :  $K_a$  n'est que la fonction de la température!

**Dépendance de la constante de l'équilibre de la température.** D'abord nous allons examiner l'influence de la température sur l'énergie de Gibbs. En conformité avec la définition de l'énergie de Gibbs on peut écrire:

$$G = f(P, T) \text{ et } G \equiv E + PV - TS .$$

$$\text{Alors } dG = dE + PdV + VdP - TdS - SdT .$$

$$\text{Mais } dE = TdS - PdV .$$

Alors  $dG = VdP - SdT$  pour le processus réversible et

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT .$$

Nous avons:  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$  et  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ .

Nous pouvons faire **la conclusion**:

a) l'énergie de Gibbs **augmente** à l'augmentation de la pression ( $T = \text{const}$ );

b) l'énergie de Gibbs **diminue** à l'élévation de la température ( $P = \text{const}$ ).

Alors écrivons:  $\Delta G_r = \Delta H - T\Delta S$  –  $\Pi^{\text{ième}}$  principe de thermodynamique,  $\Delta G_r = \Delta H_r + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$  à  $P = \text{const}$  – l'équation de

Gibbs-Helmholtz, c'est la dépendance du potentiel d'isobare ( $\Delta G$ ) de la température ( $T$ ).

Quand la température varie, l'équilibre de la réaction chimique se déplace. C'est pourquoi la constante de l'équilibre est une fonction de la température. Pour trouver la dépendance de la constante de l'équilibre de la température on utilise l'équation d'isotherme de la réaction chimique et l'équation de Gibbs-Helmholtz.

$$\begin{cases} \Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p \\ \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ + T\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P \end{cases},$$

$\Delta H_r^\circ$  – c'est la chaleur standard (ou l'enthalpie standard) de la réaction chimique.

$$-RT \ln K_p = \Delta H_r^\circ + T\left(\frac{\partial \Delta G_r^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta H_r^\circ + T\left(\frac{\partial (-RT \ln K_p)}{\partial T}\right)_P.$$

Mais

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial (-RT \ln K_p)}{\partial T}\right)_P &= T\left(-\frac{\partial (RT)}{\partial T} \ln K_p - RT\right) = \\ &= -RT \ln K_p - RT^2 \frac{\partial \ln K_p}{\partial T}. \end{aligned}$$

Alors  $-RT \ln K_P = \Delta H_r^\circ - RT \ln K_P - RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P$  et

$$\left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} - \text{c'est l'équation d'isobare de Vant-Hoff}$$

pour le mélange des gaz parfaits, où  $\left( \frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P$  – c'est le coefficient de la température.

On peut écrire:  $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2}$  – c'est la **forme différentielle** de l'équation d'isobare à  $P = \text{const.}$

Alors  $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E^\circ}{RT^2}$  – **c'est l'équation d'isochore de Vant-Hoff**, à  $V = \text{const.}$

Ces équations permettent de prévoir la direction dans laquelle se déplace l'équilibre de la réaction à la variation de la température.

Si  $\Delta H_r^\circ > 0$ , le processus s'accompagne d'absorption de la chaleur (processus endothermique) et le coefficient de température de la constante d'équilibre est supérieur à zéro, alors à l'élévation de la température, la constante d'équilibre augmente et le rendement de la réaction augmente.

Si  $\Delta H_r^\circ < 0$  (processus exothermique), le coefficient de température de la constante d'équilibre est inférieur à zéro, alors à l'élévation de la température, la constante d'équilibre diminue et le rendement de la réaction (%) diminue.

C'est-à-dire, il faut effectuer les réactions endothermiques à hautes températures, et les réactions exothermiques – à températures basses.

Déduisons la forme intégrale de l'équation d'isobare de Vant-Hoff.

Admettons, que dans un certain intervalle des températures (de  $T_1$  jusqu'à  $T_2$ ) la variation d'enthalpie ( $\Delta H_r$ ) ne dépend pas de la température. C'est possible, si la valeur  $\Delta T = T_2 - T_1$  n'est pas grande.

$\left(\frac{\partial \Delta H_r^\circ}{\partial T}\right)_P = \Delta C_p^\circ = 0$  et  $\Delta H_r^\circ = \text{const}$ . C'est loi de Kirchoff.

Alors  $d \ln K_p = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2}$  et:

a)  $\ln K_p = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$  – c'est le cas de l'intégration

**indéfinie.**

Nous avons **l'équation de la droite.**

Traçons le graphique: sur l'axe d'abscisses mettons *la valeur contraire à la température* et sur l'axe d'ordonnées – *la valeur de  $\ln K_p$* .

On obtient les droites:

1)  $\Delta H_r^\circ < 0$  – c'est la réaction exothermique:  $T \uparrow$ ,  $\ln K_p \downarrow$ ,  $K_p \downarrow$ , **l'équilibre se déplace à gauche** (fig. 6, 1).

2)  $\Delta H_r^\circ > 0$  – c'est la réaction endothermique:  $T \uparrow$ ,  $\ln K_p \uparrow$ ,  $K_p \uparrow$ , **l'équilibre se déplace à droite** (fig. 6, 2).

3)  $\Delta H_r^\circ = 0$ ,  $T \uparrow$ ,  $\ln K_p = \text{const}$ ,  $K_p = \text{const}$ , **l'équilibre ne se déplace pas** (fig. 6, 3).

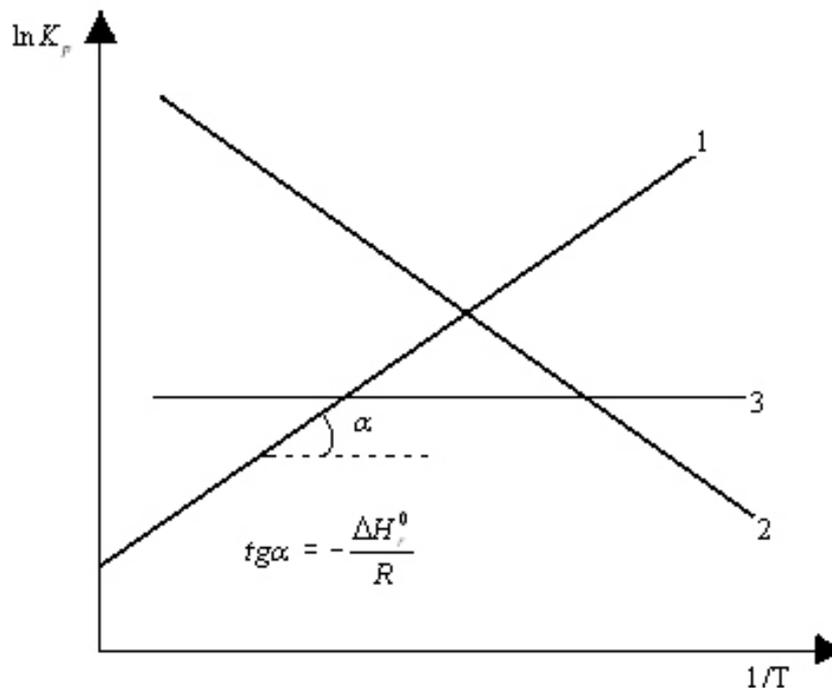


Fig. 6. La dépendance  $\ln K_p$  de  $1/T$

$$b) \ln \frac{K_{P(T_2)}}{K_{P(T_1)}} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) - \text{c'est le}$$

cas de l'intégration définie.

*Certaines conclusions:*

L'équation **d'isobare de Vant-Hoff** obtenue permet:

1) de déterminer la valeur de la constante d'équilibre à n'importe quelle température, si la chaleur de la réaction chimique est connue dans l'intervalle donné;

2) d'analyser l'influence de la température sur le déplacement d'équilibre chimique (fig. 6).

Les mêmes conclusions peuvent être déduites en partant du principe du déplacement d'équilibre de Le Chatelier-Brown.

## THERMODYNAMIQUE D'ÉQUILIBRE DES PHASES

### Notions principales. Règle des phases de Gibbs

Il faut répéter les notions:

a) **phase** (désignons le nombre de phases dans un système par  $\phi$ );

b) **système homogène**;

c) **système hétérogène**.

Il faut se rappeler que  $\phi = 1$  pour le système homogène et  $\phi \geq 2$  pour le système hétérogène.

Continuons d'examiner les nouvelles notions de ce thème:

a) **Le constituant** – c'est un corps pur, qui peut être dégagé du système et exister indépendamment. Soient  $N$  – le nombre de constituants.

*Par exemple:*

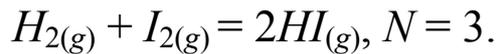
1) Il y a la solution aqueuse de sucre  $N = 2$ : l'eau et  $C_6H_{12}O_6$ ;

2) Il y a la solution aqueuse de KCl et  $NaNO_3$ ,  $N = 5$ : l'eau, KCl,  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ , NaCl.

La composition des phases est déterminée par les concentrations de tous les constituants.

L'état d'équilibre thermodynamique d'un système est complètement déterminé, si **la pression, la température et la composition** chimique de chaque phase sont connues.

Considérons un système équilibré homogène



Dans le système il se produit une réaction chimique. Les quantités de constituants dépendent l'une de l'autre.

A l'équilibre nous avons:  $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \times [I_2]}$  – la loi d'action

de masses.

Si nous savons  $[H_2]$ ,  $[I_2]$  et  $K_c$ , alors la concentration équilibrée de  $[HI]$  peut être calculée de façon suivante:

$$[HI]^2 = K_c [H_2] [I_2].$$

Donc, pour exprimer exactement la composition chimique de toutes les phases de ce système donné il faut et il suffit de connaître les concentrations de deux constituants:  $[H_2]$  et  $[I_2]$ .

b) **Les constituants indépendants**, ce sont les constituants, dont le plus petit nombre est nécessaire et suffisant pour exprimer la composition chimique de toutes les phases d'un système donné.

*Ecriture conventionnelle: C.*

Alors  $C = N - r$ , ou  $r$  – c'est le nombre de réactions qui lient les concentrations des constituants.

*Dans ce cas: C = 3 - 1 = 2.*

Si  $[H_2] = [I_2]$ , alors  $C = 3 - 2 = 1$ : le nombre de constituants indépendants diminue jusqu'à 1.

c) **La variance d'un système (ou le nombre de degrés de liberté).**

Nous le désignons par  $V$ .

Donnons la **définition de V**: *c'est le plus petit nombre de paramètres thermodynamiques indépendants qu'on peut changer dans certaines limites, indépendamment l'un de l'autre, de sorte que le nombre et la nature des phases, se trouvant à l'équilibre restent les mêmes.*

Les paramètres thermodynamiques indépendants:  $P, T, C_i, \mu_i$ .

Il existe une liaison entre  $V, C$  et  $\phi$  pour le système thermodynamique à l'équilibre, qui trouve son expression dans **la règle de les phases de Gibbs (1876)**:  $V = C - \phi + f$ , où  $f$  – c'est le

nombre de facteurs exerçant l'influence sur l'équilibre dans le système.

**Les facteurs physiques externes** sont:  $T$ ,  $P$ , champs électromagnétiques, champs de gravitation, etc. Si ce sont seulement  $P$  et  $T$  qui exercent l'influence sur l'équilibre, alors  $f = 2$  et  $V = C - \varphi + 2$  – pour l'équilibre des phases dans un système thermodynamique.

**La règle de les phases de Gibbs.** *La variance d'un système thermodynamique à l'équilibre égale le nombre de constituants indépendants moins le nombre de phases et plus le nombre de facteurs externes exerçant l'influence sur l'équilibre dans le système.*

Nous avons:  $V \geq 0$  || Soit  $V = 0$ , alors  $\varphi = C + 2$ ,  
||  $V > 0$ , alors  $\varphi < C + 2$ .

Donc,  $\varphi \leq C + 2$  – le nombre maximum de phases, se trouvant en équilibre, c'est égal ou inférieur à  $C + 2$  (les **facteurs** externes:  $P$ ,  $T$ ).

|| Soit  $C = \text{const}$ , alors plus le nombre de phases à l'équilibre est grand, plus la variance du système est petite.

|| Soit  $\varphi = \text{const}$ , alors plus le nombre de constituants indépendants est grand, plus la variance du système est grande.

*Par exemple:*  $\text{H}_2\text{O}_{\text{solide}} \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} \text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$ .

$C = 1$ ,  $\varphi = 3$ ,  $f = 2$  ( $P$ ,  $T$ ).

$V = 1 - 3 + 2 = 0$ : ce sont seulement 3 phases à l'équilibre.

En conformité avec le nombre des phases on peut diviser tous les systèmes équilibres en systèmes **monophasés** ( $\varphi = 1$ ), **diphasés** ( $\varphi = 2$ ), **triphasés** ( $\varphi = 3$ ) etc.

*Par exemple:*

a)  $\text{H}_2\text{O}$ , liquide (le système monophasé);

b)  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$  (le système diphasé);

c)  $\text{H}_2\text{O}_{\text{solide}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$  (le système triphasé).

En conformité avec le nombre de composans indépendents on peut diviser tous les système à **un constituant** ( $C = 1$ ), à **deux constituants** ( $C = 2$ ) etc.

*Par exemple:* a) l'eau solide, liquide et gazeuse; b) l'eau – benzène.

Compte tenu de la variance il y a:

- les système **invariants** ( $V = 0$ ), quand un système n'existe qu'à une température  $T_i$  t à une pression  $P_i$  déterminées;
- les systèmes **monovariants** ( $V = 1$ );
- les systèmes **bivariants** ( $V = 2$ ), etc.

### Les systèmes hétérogènes à un constituant

Nous allons examiner l'équilibre de phases en commençant par les systèmes hétérogènes à un constituant, tel que:  $H_2O_{\text{solide}} - H_2O_{\text{liquide}} - H_2O_{\text{gas(ou vapeur)}}$ .

En conformité avec le règle des phases ( $V = C - \varphi + 2$ ) pour le système donné:  $C = 1, f = 2$  et  $V = 3 - \varphi$ ; Si  $\varphi = 3 \rightarrow V = 0$ ; si  $\varphi = 2 \rightarrow V = 1$ ; si  $\varphi = 1 \rightarrow V = 2$ .

L'état du système est caractérisé par diagramme de phase de l'eau (fig. 7) dans le domaine des pressions moyennes: 5–10 atm.

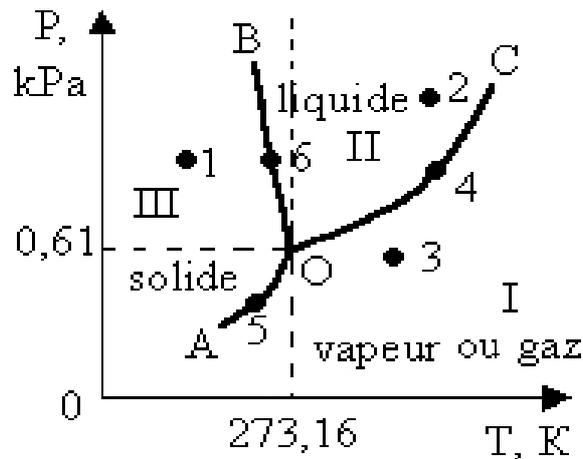


Fig. 7. Le diagramme de phase de l'eau

Le point du diagramme, qui exprime l'état et les conditions de l'existence du système s'appelle le **point figuratif** (par exemple, 1, 2, 3...).

Les courbes **OA**, **OC**, **OB** divisent le diagramme en trois régions, correspondants à une phase: **I** – c'est la phase gazeuse (vapeur); **II** – c'est la phase liquide; **III** – c'est la phase solide.

**La courbe OC** caractérise la dépendance de la pression de la vapeur saturée de  $H_2O$  de la température. Cette courbe s'ap-

pelle *la courbe de vaporisation*. Ecrivons les définitions suivantes:

a) La vapeur, se trouvant en équilibre avec un liquide, s'appelle *la vapeur saturée*;

b) La pression de la vapeur, se trouvant en équilibre avec un liquide ou un solide s'appelle *la pression de la vapeur saturée*;

c) La pression de la vapeur saturée d'un corps donné à  $T = \text{const}$  est *valeur constante*, propre à un corps donné.

**La courbe OA** caractérise la dépendance de la pression de la vapeur saturée de la glace de la température. C'est la courbe de sublimation.

**La courbe OB** caractérise la dépendance de la température de congélation de  $H_2O$  de la pression extérieur. C'est la courbe de fusion.

Ces trois courbes ont un point commun, le **point triple** «O», représentant *l'état invariant de coexistence de trois phases*.

En conformité avec la règle des phases de Gibbs:

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

nous avons dans le **point** «O»:  $\varphi = 3$ ,  $C = 1$  et  $V = 0$ .

L'équilibre triple (solide-liquide-vapeur) existe aux conditions strictement déterminées:

$$P = 0,61 \text{ kPa} = 6,05 \cdot 10^{-3} \text{ atm};$$

$$T = 273,16 \text{ K}, t = 0,0076 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Faites attention à ce que la glace fond à la température  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  (ou  $273 \text{ K}$ ) et la pression  $1 \text{ atm}$ , mais ce système est biphasé: solide-liquide.

Considérons une série de points figuratifs.

**Point 1** (phase solide):  $c = 1$ ,  $\varphi = 1$ ,  $V = 2$ . Ça signifie qu'on peut changer  $P$  et  $T$  arbitrairement et indépendamment l'une de l'autre. Le nombre de phases est constant. C'est le système monophasé et bivariant.

**Point 2** (phase liquide):  $c = 1$ ,  $\varphi = 1$  et  $V = 2$ . Le changement de  $P$  et  $T$  surviennent arbitrairement et indépendamment l'une de l'autre en conservant le nombre de phase.

**Point 3** (phase vapeur):  $c = 1$ ,  $\varphi = 1$  et  $V = 2$ . Nos raisonnements concernant le point 3 sont les mêmes que pour les points 1 et 2.

**Point 4:** Deux phases se trouvent à l'équilibre:  $c = 1$ ,  $\varphi = 2$  et  $V = 1$ . C'est le système monovariant. Ça signifie que c'est une seul paramètre extérieur change arbitrairement (soit  $P$ , soit  $T$ ) et le deuxième paramètre extérieur change en fonction de variation du premier paramètre. C'est-à-dire, il faut varier à la fois la pression, la température. Alors la position du point (4) reste sur la courbe OC et le nombre de phases est constant ( $\varphi = 2$ ).

Si on change arbitrairement  $T$  et  $P$ , alors l'équilibre de phases est troublé et une des phases disparaît. Il s'en suit, que la variation du système augmente de 1.

**Point 5:** Nos raisonnements concernant le point 5 sont les mêmes:  $c = 1$ ,  $\varphi = 2$ ,  $V = 1$  (ce sont les phases solide et gazeuse).

*Quelle est la variation du système dans le point 6?*

**Equation de Clapeyron-Clausius.** Dans le système composé de quelques phases de substances purs, se trouvant en l'équilibre, il y a lieu les transitions de substance à partir d'une phase dans une autre (c'est-à-dire, d'un l'état aggrégation dans un autre) et à partir d'une modification dans une autre modification.

De telles transitions s'appellent **les transitions des phases du premier type**.

Donc, *les processus d'évaporation, de condensation, de fusion, de sublimation sont les transitions des phases du premier type*. Ces transitions sont caractérisées par:

- 1) la constance de  $T_{t,ph}$  et de  $P$ ;
- 2) un changement brusque de l'entropie molaire ( $\Delta S_{t,ph}$ ) et du volume molaire ( $\Delta V_{t,ph}$ );
- 3) par conséquent, d'effet thermique ( $\Delta H_{t,ph}$ ).

Donc, la thermodynamique des transitions des phases du premier type se réduit à l'évaluation de la chaleur (l'effet thermique) et des conditions de l'équilibre des phases.

L'équation générale, qui décrit toutes les transitions des phases des corps purs est **l'équation de Clapeyron-Clausius** (On va utiliser l'équation sans la déduire).

$$dP/dT = \Delta S_{t,ph}/\Delta V_{t,ph} -$$

*c'est la forme différentielle de l'équation de Clapeyron-Clausius pour les transitions réversibles thermiques de phases.*

Mais  $\Delta S_{t,ph} [\text{J/mol}\cdot\text{K}] = \Delta H_{t,ph}/T_{t,ph}$ , alors

$dP/dT = \Delta H_{t,ph}/T_{t,ph} \cdot \Delta V_{t,ph}$  – la dépendance de la pression de la vapeur saturée de la température au cours de transition de phases.

Unité de mesure:  $\Delta H_{t,ph} [\text{J/mol}]$ ;  $\Delta V_{t,ph} [\text{l/mol}]$  et  $\Delta V_{t,ph} = V_{ph2} - V_{ph1}$ .

*Il faut noter, que valeur de chaleurs d'évaporation ( $\Delta H_{ev}$ ) de fusion ( $\Delta H_{fs}$ ) et de sublimation ( $\Delta H_{sb}$ ) sont toujours positives.*

Quelle signe a la chaleur de cristallisation? (devoir pour le travail autonome)

### **Application de l'équation de Clapeyron-Clausius pour différentes transitions de phases**

*1. Le processus d'évaporation liquide-gaz (vapeur).*

*Par exemple:  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq.}} - \text{H}_2\text{O}_{\text{g}}$ , la courbe OC (fig. 7).*

Pour ce processus  $\Delta V_{t,ph} = V_g - V_{liq.} \sim V_g$ , parce que le volume molaire du liquide est beaucoup plus petit que le volume molaire de gaz (*par exemple:  $V_{m,\text{H}_2\text{O,liq.}} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ l/mol}$ , mais  $V_{m,\text{H}_2\text{O,g}} = 22,4 \text{ l/mol}$  à les conditions normales).*

Alors  $V_g = RT/P$  – en conformité de l'équation de Mendéléev – Clapeyron. Et nous avons:

$$dP/dT = \Delta H_{év} \cdot P/RT^2$$

$$\text{et } d\ln P/dT = \Delta H_{év}/RT^2.$$

**Faisons une conclusion:**  $\Delta H_{év} > 0$  (ce processus est endothermique), la dérivée  $d\ln P/dT > 0$ , c'est pourquoi que si la température s'élève, la pression de vapeur saturée au-dessus du liquide augmente toujours (ou la température d'évaporation s'élève toujours, si la pression de la vapeur saturée augmente).

Pour l'intervalle étroit de températures nous avons:

$$\Delta H_{t,ph} = \text{const, alors}$$

$$d \ln P = (\Delta H_{t,ph}/R) \cdot dT/T^2 \text{ et}$$

$$\ln P = - (\Delta H_{\text{év}}/R) \cdot 1/T + \text{const.}$$

Traçons le graphique:  $\ln P = f(1/T)$  – la forme intégrale infinitive de cette équation (fig. 8).

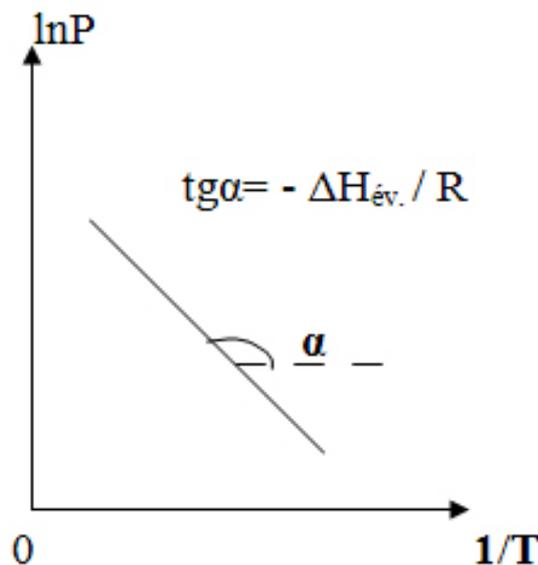


Fig. 8. La dépendance de  $\ln P$  de  $1/T$

Alors d'après la tangente d'angle d'inclinaison on peut calculer la chaleur molaire de la transition de phases ( $\Delta H_{t,ph}$ ).

Pour l'intervalle de pressions d'après  $P_1$  jusqu'à  $P_2$  et de températures  $T_1$  jusqu'à  $T_2$  on peut écrire **la forme intégrale de l'équation de Clapeyron-Clausius**:

$$\ln P_2/P_1 = \Delta H_{\text{év}}/R \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \text{ ou}$$

$$\ln P_2/P_1 = \Delta H_{\text{év}}/R \cdot (T_2 - T_1/T_1 \cdot T_2).$$

2. Le processus de sublimation – solide-gaz (vapeur), la courbe OA (fig. 7).

Pour ce processus  $\Delta V_{sb} = V_{\text{gaz}} - V_{\text{solide}} \sim V_{\text{gaz}}$  parce que le volume molaire de solide est beaucoup plus petit que le volume du gaz (molaire).

Alors on peut écrire:

$$V_g = RT/P$$

$$\text{et } dP/dT = \Delta H_{sb}/T_{sb} \Delta V_{sb} = \Delta H_{sb} \cdot P/T_{sb} \cdot RT;$$

$$d \ln P/dT = \Delta H_{sb}/RT^2 -$$

c'est la forme différentielle de l'équation de Clapeyron–Clausius pour le processus de sublimation.

**Faisons une conclusion:** si la température s'élève, la pression de vapeur saturée au-dessus du solide augmente toujours ( $\Delta H_{sb} > 0$ , c'est le processus endothermique).

**Ou:** la température de sublimation s'élève toujours, si la pression de vapeur saturée augmente.

**Ecrivons les formes intégrales de cette équation:**

a)  $\ln P = -\Delta H_{sb}/R \cdot 1/T + \text{const};$

b) pour l'intervalle:  $\div P_1 \div P_2$  et  $T_1 \div T_2$ :

$$\ln P_2/P_1 = \Delta H_{sb}/R \cdot (T_2 - T_1/T_1 \cdot T_2).$$

3. Le processus de fusion: solide–liquide, la droite OB (fig. 7).

Pour ce processus  $\Delta V_{fs} = V_{liquide} - V_{solide}$ .

$$\text{Si } V_l > V_s, \Delta V_{fs} > 0 ;$$

$$dP/dT = \Delta H_{fs}/T_{fs} \cdot \Delta V_{fs} \text{ ou}$$

$$dT/dP = T_{fs} \cdot \Delta V_{fs}/\Delta H_{fs} -$$

la forme différentielle de l'équation de Clapeyron–Clausius, où  $dT/dP$  – c'est la variation de la température de fusion, si la pression change de 1.

La signe de la dérivée  $dT/dP$  dépend du signe de variation du volume molaire ( $\Delta V_{fs}$ ) au cours de la fusion  $\Delta H_{fs} > 0$ .

a) Si  $\Delta V_{fs} > 0$ , alors  $dT/dP > 0$  et donc, la température de fusion s'élève, si la pression augmente;

b) Si à la fusion le volume de la phase liquide est inférieur au volume de la phase solide ( $\Delta V_{fs} = V_{liquide} - V_{solide} < 0$ ), alors *la température de fusion diminue, si la pression augmente:  $dT/dP < 0$ .*

*Cette qualité est propre à une petite quantité de substances:  $H_2O$ , Bi, etc.*

Pour l'eau: la densité du solide (glace) est inférieure à la densité du liquide ( $\rho_{glace} < \rho_{liquide}$ ). Si les masses de deux phases (solide et liquide) sont constantes, alors  $V = m/\rho$  et  $V_s > V_l$ .

On peut écrire approximativement:

$$dT/dP = \Delta T/\Delta P \text{ et } \Delta T/\Delta P = T \cdot \Delta V_{fs}/\Delta H_{fs}.$$

c) Si  $V_l = V_s$ ,  $\Delta V = 0$  et  $dP/dT = \infty$ . Alors la température de fusion ne dépend pas de la pression et nous avons la ligne verticale sur le graphique (fig. 7).

*Question pour le travail autonome:* Pourquoi la courbe de sublimation montre plus brusquement, que la courbe d'évaporation?

## Systèmes hétérogènes à deux constituants

**Diagramme de fusion.** Ayant examiné les systèmes hétérogènes à un composant et leurs équilibres des phases nous passons à l'étude des systèmes à deux composants (systèmes binaires), hétérogènes, en particulier des systèmes binaires, **liquide – solide**.

Les constituants de ce système sont peu volatils dans les conditions des expériences, de sorte que la pression n'influe pratiquement pas sur les équilibres, qui ont lieu sous la pression atmosphérique ( $P = \text{const}$ ).

La variance d'un tel système est:

$$V = C - \phi + f = 2 - \phi + 1 = 3 - \phi.$$

$V = 3 - \phi$  et  $f = 1$  parce que la température est un seul facteur extérieur, influant sur l'équilibre de phases.

Les systèmes de ce type sont obtenus en portant à la solidification (fusion) deux constituants solides, par exemple, deux métaux (*Sb–Bi*) ou deux composés solides (naphtaline *p*-toluidine, aspirine-amidopyrine). Si on mélange deux corps purs (*par exemple*,

$A$  et  $B$ ) en proportions déterminées et si on chauffe ce mélange à une température élevée, alors il se forme, en règle générale, un liquide homogène, qui est la solution d'un composant dans un autre.

Dans ce cas nous parlons des substances qui ne se décomposent pas avant que la température de fusion soit atteinte. Si cette solution est refroidie, elle commence à se cristalliser, puisque la solubilité des substances diminue, quand la température diminue.

Les deux constituants, totalement miscibles à l'état liquide, ne donnent ni combinaison, ni solution solide et ils ne sont pas complètement solubles l'un dans l'autre à leur cristallisation.

Donc, nous allons considérer l'équilibre de phases: solution liquide  $\leftrightarrow$  composant solide ( $A$  ou  $B$ ).

On peut caractériser chaque phase par 3 variables:  $T$ ,  $P$ , composition du système ( $\omega$  – part de masse d'un des composants du système).

Les diagrammes de l'état (d'équilibre des phases) qu'on trace pour étudier les systèmes de ce type s'appellent **diagramme de fusion** (ou de solidification ou de fusibilité).

D'habitude on prend les coordonnées suivantes:  $T$  – composition de mélange à  $P = \text{const}$  (fig. 9).

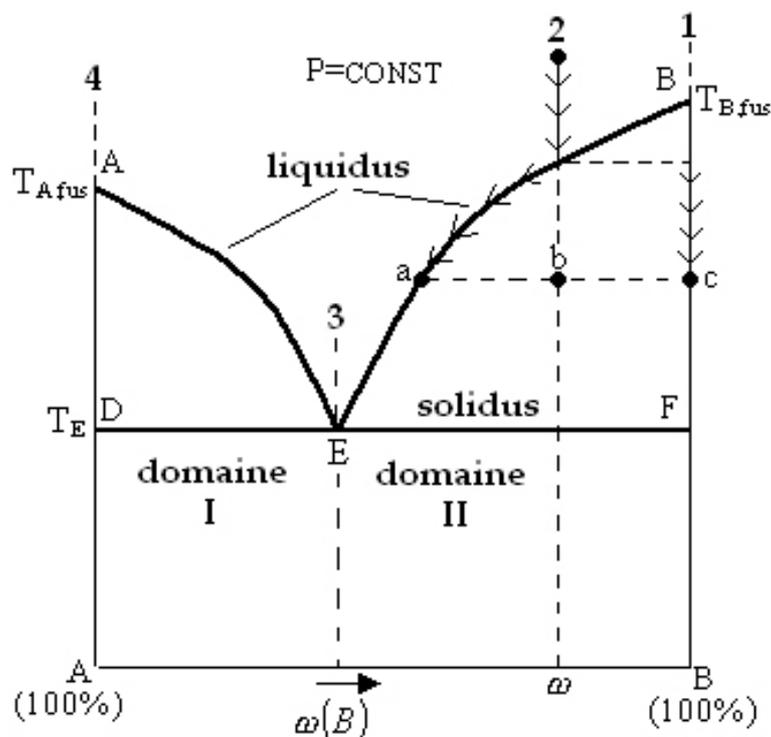


Fig. 9. Le diagramme de la fusion

Le système étudié est considéré à tout l'intervalle des concentrations: de zéro de  $B$  (*par exemple*, le corps pur  $A$ ) à 1 de  $B$  (le corps pur  $B$ ).

**Analyse thermique.** Les diagrammes de fusibilité sont tracés suivant les données expérimentales.

Les premiers ouvrages sur l'étude de la dépendance entre la température de solidification et la concentration des liquides homogènes, équilibrée avec la phase cristalline (soit  $A$ , soit  $B$ ) ont été réalisés par le grand savant russe M. Lomonossov il y a deux cent ans.

La méthode moderne de la construction du diagramme de l'état s'appelle la méthode thermique de l'analyse.

Il y a deux méthodes principales:

- 1) la méthode visuelle;
- 2) la méthode des courbes «température-temps».

La première méthode consiste en refroidissement lent du liquide homogène transparent à concentration connue.

En même temps on fixe la température à laquelle apparaissent les cristaux bien visibles. Ensuite le système se réchauffe lentement et on fixe la température de la disparition des cristaux. Les données obtenues sont utilisées pour tracer la courbe de la dépendance de la température du début de cristallisation de la composition des liquides homogènes.

La deuxième méthode a été élaborée par le savant russe Kournakov. Dans cette méthode on utilise l'enregistrement automatique des températures de fusion (fig. 10).

Jusqu'à ce que dans le liquide homogène refroidi il n'arrive aucune transformation phasique, la température s'abaisse à une vitesse constante. L'apparition des cristaux dans le liquide homogène est accompagnée de dégagement de la chaleur de cristallisation ( $\Delta H_{cr} < 0$ ). C'est pourquoi, l'abaissement de la température est ralenti ou temporairement stoppé, ce qui correspond au palier sur la courbe de refroidissement. Par conséquent, toute flexion sur la courbe de refroidissement indique le début d'une certaine transformation phasique. En utilisant les courbes de refroidissement de certaines solutions à concentrations différentes, on trace le diagramme de l'état du système étudié.

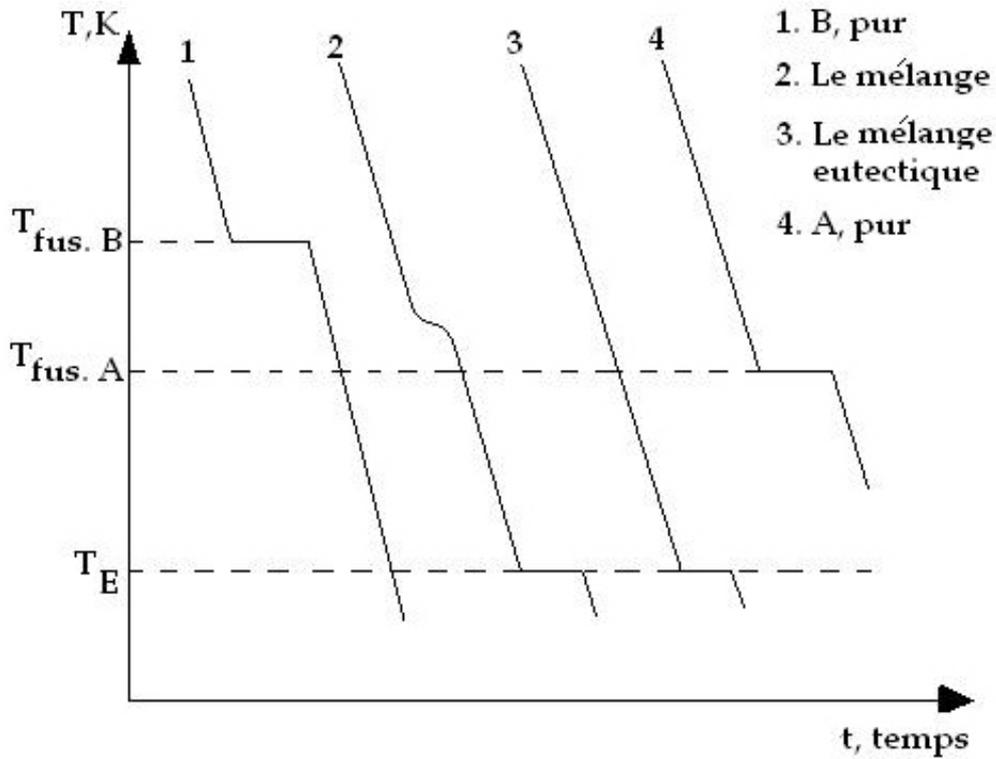


Fig. 10. Les courbes du refroidissement

Le diagramme d'équilibre des phases comprend la courbe de liquidus ( $AE$ ,  $EB$ ) et la courbe de solidus  $ADEB$ . **La courbe de liquidus  $AE$**  caractérise l'équilibre entre le fondu et les cristaux de substance  $A$  (ou de substance  $B$  – la courbe  $EB$ ). Chaque point sur cette courbe correspond à la solubilité de substance  $A$  (ou de substance  $B$ ) dans le fondu, contenant  $A$  et  $B$  à température donnée.

$$\frac{d \ln X_s}{dT} = \frac{\Delta H_{sol}}{RT^2} -$$

c'est l'équation de Schröder, où  $X_s$  est la concentration de la solution saturée ou la solubilité de la substance solide  $A$  (ou  $B$ ),  $\Delta H_{sol}$  est la chaleur du processus de dissolution:



Si  $\Delta H_{sol}$  est inférieur à zéro (dans le cas du processus exothermique), l'abaissement de la température augmente la solubili-

té de la substance, mais dans le cas du processus endothermique, l'abaissement de la température abaisse la solubilité de la substance solide.

La température de début de solidification du fondu s'abaisse à l'augmentation de la part molaire de la substance  $B$  (la courbe  $AE$ ).

Désignons par  $T_0$  la température de solidification d'une substance pure, et par  $T$  celle d'un fondu. Alors  $T_0 - T = \Delta T$  et  $\Delta T$  est la fonction de composition du fondu:  $\Delta T = f(\chi_B)$ . Plus la part molaire  $\chi_B$  est grande, plus  $\Delta T$  est grand, donc  $T$  s'abaisse et  $T_0 > T$ .

Le point  $E$  désigne la température et la composition du fondu, qui se trouve à la fois en équilibre avec les cristaux de substance  $A$  et ceux de  $B$ . Ce point s'appelle **le point d'eutexie** et la température ( $T_E$ ) dans ce point s'appelle la **température eutectique**. Comme on le voit sur le graphique, le point eutectique c'est le point d'intersection des liquidus. Alors le fondu de la composition, correspondant au point  $E$  est appelé **fondu eutectique**.

Le mélange des cristaux des substances  $A$  et  $B$ , qui se précipitent en même temps à température  $T_E$  est appelé **l'eutectique solide**. Chaque point sur la droite  $ADFB$ , correspondant à la température de la fin de la solidification équilibrée des fondus étudiés s'appelle **le solidus**. De ce fait dans le **domaine I** nous avons de grands cristaux  $A$  et l'eutectique solide (de petits cristaux  $A$  et  $B$ ). Dans le **domaine II** nous avons de grands cristaux  $B$  et l'eutectique solide. Pour calculer la masse de chacune des phases, se trouvant en équilibre on utilise «la règle du bras de levier» (ou «le théorème des moments»). Pour ce cas cette règle peut être écrite en bref ainsi

$$m_{solide}/m_{fondu} = \frac{ab}{bc}$$

où  $m_{solide}$  c'est la masse de la phase solide,  $m_{fondu}$  c'est la masse de fondu  $ab$  et  $bc$  – ce sont les bras de levier (voir la fig. 9).

Ainsi, la relation des masses des phases en équilibre est inversement proportionnelle aux bras respectifs de levier.

### Propriétés colligatives des solutions des non-électrolites.

Au cours des travaux pratiques vous allez examiner les propriétés colligatives des systèmes du type suivant: solution liquide  $\leftrightarrow$  solution gazeuse à un composant, parce que le deuxième composant n'est pas volatil.

Par exemple, la solution aqueuse de glucose. Il y a lieu l'équilibre de phases solution liquide  $\leftrightarrow$  solution gazeuse.

Les substances dont la pression de vapeur saturée est infiniment petite (en comparaison avec la pression de vapeur saturée du solvant), s'appellent les **substances non volatiles**. Examinons le système binaire (à deux composants) dans lequel le solvant est une substance volatile, la part molaire du solvant est  $x_1$ , la substance dissoute est non volatile (*par exemple*, sels, glucose), la part molaire dans la solution est  $x_2$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  – ce sont deux phases.

Gaz	$\beta$ $X_1, x_{1,\beta} = 1$	↕
Liquide	$\alpha$ $X_1, x_{1,\alpha}; X_2, x_{2,\alpha}$	

Fig. 11. Le schéma de l'équilibre des phases:

$\alpha$  – c'est la solution;

$\beta$  – c'est la vapeur;

$X_1$  – c'est le solvant;

$X_2$  – c'est la substance dissoute;

$x_1$  – c'est la part molaire du solvant dans la solution

$x_2$  – c'est la part molaire de substance dissoute dans la solution

$x_1 + x_2 = 1$  et  $x_1 = 1 - x_2$

1. La vapeur de solution d'une substance non volatile ne contient que le solvant ( $P_2 \ll P_1$ ), alors  $P_{totale} = P_1^0$ , ou  $P_1^0$  – c'est la pression de vapeur saturée du solvant ( $X_1$ ) au-dessus de  $X_1$  pur (l'état de  $X_1$  est liquide).

En conformité la loi de Raoult, nous avons:  $P_1 = P_1^0 \cdot x_1$  – c'est la pression de vapeur saturée du solvant au-dessus de solution. Mais  $x_1 = 1 - x_2$ . Alors  $P_1 = P_1^0 (1 - x_2)$  et  $P_1 = P_1^0 - P_1^0 \cdot x_2$ . Soit  $P_1^0 - P_1 = \Delta P$  est l'abaissement de la pression de vapeur du solvant au-dessus de la solution et  $\Delta P = P_1^0 \cdot x_2$ .

Ecrivons alors **la loi de Raoult** pour les solutions infiniment diluées, qui est formulée comme ça:  $(P_1^0 - P_1)/P_1^0 = x_2$  et  $\Delta P/P_1^0 = x_2$ .

*L'abaissement relative de la pression de vapeur du solvant au-dessus de la solution égale la part molaire de la substance dissoute.*

L'abaissement relative de la pression de vapeur ne dépend pas des propriétés de la substance dissoute, mais dépend de la nature du solvant et de la concentration de la substance dissoute, c'est-à-dire dépend du nombre de particules de substance dissoute.

Les propriétés s'appellent **colligatives** et se manifestent dans les systèmes, que nous étudions.

Donc, à la dissolution d'une substance non volatile dans le solvant, il se produit l'abaissement de la pression de vapeur du solvant.

**2. Ebullioscopie** – c'est la notion, signifiant l'élévation de la température d'ébullition de la solution en comparaison avec le solvant pur. En utilisant les régularités obtenues pour la pression de vapeur saturée et en les appliquant pour les solutions diluées des substances non volatiles, on peut calculer la température d'ébullition de la solution.

*Le liquide commence à bouillir, quand la pression de sa vapeur devient égale à la pression extérieure (ou atmosphérique).* Comme  $P_1$  est inférieur à  $P_1^0$ , alors pour que  $P_1$  soit égale à  $P_1^0$ , la solution doit être chauffée à la température supérieure à celle d'ébullition du solvant pur.

La différence entre la température d'ébullition de la solution et celle d'ébullition du solvant pur est appelée **élévation de la température d'ébullition**:  $\Delta T_{\text{élev}} = T_{\text{ébul, solution}} - T_{\text{ébul, solvant}} > 0$ .

Etudions le diagramme de l'état du solvant et de la solution dans les coordonnées:  $P - T$  (fig. 12).

La courbe 1, c'est la courbe d'ébullition (d'évaporation) du solvant pur (*par exemple, l'eau*).

Les courbes 2 et 3, ce sont les courbes d'ébullition (d'évaporation) des solutions à concentrations différentes (à parts molaires différentes).

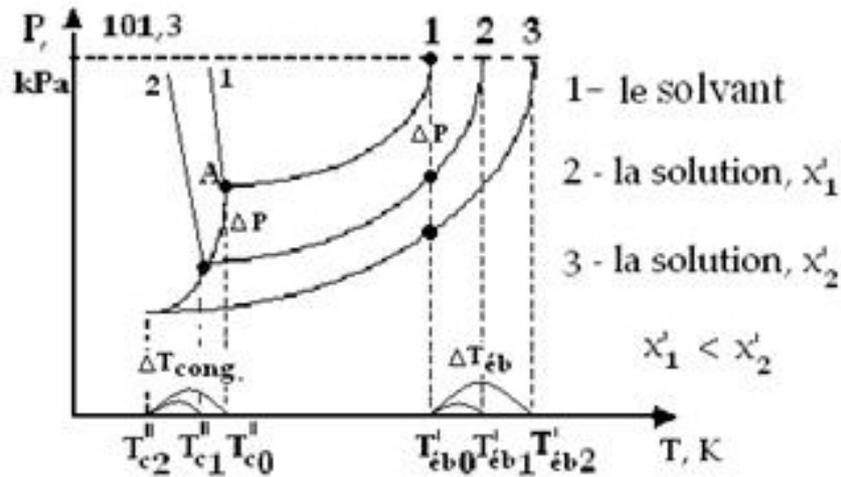


Fig. 12. Le diagramme de l'état de l'eau et des solutions aqueuses à parts molaires différentes

On peut montrer que plus  $x_2$  de substance dissoute est grand, plus  $\Delta T_{\text{ébul}}$  est grand.

$$\Delta T_{\text{éb}02} > \Delta T_{\text{éb}01}$$

La déduction thermodynamique donne l'expression suivante:

$$\Delta T_{\text{éb}} = (RT_{\text{solvant,éb}}^2 / \Delta H_{\text{évap}}) \cdot x_2,$$

où  $R$  – c'est la constante du gaz, [J/mol·K];

$T_{\text{solvant,éb}}$  – c'est la température d'ébullition du solvant, [K];

$\Delta H_{\text{évap}}$  – c'est la chaleur d'ébullition du solvant,  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$ ;

$x_2$  – c'est la part molaire de la substance dissoute.

On peut donner la formulation suivante: l'élévation de la température d'ébullition dépend de la nature du solvant et de la part molaire de la substance dissoute pour les solutions diluées.

Pour les solutions diluées la part molaire est liée à la molarité  $b_2$  de la solution:

$$x_2 = (M_1/1000)b_2$$

à condition que la masse du solvant égale 1000 g (1 kg);

$M_1$  – c'est la masse molaire du solvant.

Soit  $L[\text{J/g}] = \Delta H_{\text{évap}}/M_1$  [kJ/g] – la chaleur spécifique d'évaporation du solvant pur. Alors

$$\begin{aligned}\Delta T_{\text{éb.}} &= (RT_{\text{solvant,éb}}^2) / (L \cdot 1000) \cdot b_2; \\ K_{\text{éb}} &= RT_{\text{solvant,éb}}^2 / L \cdot 1000 \\ \text{ou } K_{\text{éb}} &= RT_{\text{solvant,éb}}^2 \cdot M_1 / \Delta H_{\text{évap}} \cdot 1000 \text{ [K}\cdot\text{kg/mol]}; \\ \Delta T_{\text{éb}} &= K_{\text{éb}} \cdot b_2\end{aligned}$$

où  $K_{\text{éb}}$  c'est la **constante ébullioscopique**, qui ne dépend pas de la nature de la substance dissoute.  $K_{\text{éb}}$  est lié à la nature du solvant. Donc, les solutions de différentes substances dissoutes ayant la même molalité ont la même élévation de la température d'ébullition.

A  $b_2 = 1$  mol/1kg du solvant nous avons:  $\Delta T_{\text{éb}} = K_{\text{éb}}$ .

Alors  $K_{\text{éb}}$  c'est l'élévation de la température d'ébullition d'une mole de substance dissoute dans 1 kg de solvant.

En connaissant  $\Delta T_{\text{éb}}$  de la solution, on peut calculer la masse molaire de substance dissoute  $M_2$ , si  $m_1$ ,  $m_2$  – ce sont respectivement les masses du solvant et de la substance dissoute, alors

$$M_2 = K_{\text{éb}} \cdot m_2 \cdot 1000 / \Delta T_{\text{éb}} \cdot m_1.$$

Alors pour les solutions à molalité différente l'élévation de la température d'ébullition est inversement proportionnelle aux masses molaires des substances dissoutes.

$$\Delta T_{\text{éb}}^I / \Delta T_{\text{éb}}^{II} = M_2^{II} / M_2^I.$$

3.  $\frac{\text{CRYOSCOPIE}}{\text{(CRYOMETRIE)}}$  – c'est la notion, signifiant l'abaisse-

ment de la température de la congélation de la solution en comparaison avec le solvant.

Etudions la solution d'une substance solide, non volatile dans un solvant liquide (*par exemple*: NaCl – H<sub>2</sub>O).

A refroidissement d'une telle solution il y a deux cas:

1) précipitation des cristaux de NaCl;

2) précipitation des cristaux du solvant (pour les solutions diluées).

Considérons les *deux cas*.

On refroidit lentement la solution étudiée. À température de congélation de la solution il apparaît le premier cristal du solvant (H<sub>2</sub>O), parce qu'à cette température la solution devient saturée par rapport au solvant solide.

*Ecrivons la définition:*

***La température de congélation de la solution est la température à laquelle la solution se trouve en équilibre avec le solvant solide.***

*Et à température de congélation de la substance pure les pressions de vapeur saturée au-dessus des phases solide et liquide de substance pure sont égales entre elles.*

***Pour les solutions on a: à température de congélation de la solution les pressions de vapeur saturée au-dessus du composant solide et au-dessus de la solution sont égales entre elles.***

Mais la pression de vapeur saturée au-dessus de la solution est inférieure à celle au-dessus du solvant.

Donc, la température de congélation de la solution est inférieure à celle du solvant:

$$\Delta T_{cong} = T_{cong, solvant} - T_{cong, solution} > 0;$$

$$\Delta T_{cong} = K_{cr} \cdot b_2,$$

où  $K_{cr}$  – c'est la constante cryoscopique,

$$K_{cr} = RT_{solvant,cong}^2 \cdot M_1 / \Delta H_{cong} \cdot 1000 \text{ [ K}\cdot\text{kg/mol]}.$$

*Si la concentration de la substance dissoute augmente, alors l'abaissement de la température de congélation de la solution est plus considérable (fig. 12).*

Pour définir la masse molaire de la substance dissoute la cryoscopie est une méthode plus exacte que l'ébullioscopie.

3) **Pression osmotique.** Ce phénomène a été étudié en détail dans le cours de chimie générale. Rappelons-nous, que d'ap-

rès la loi de Vant-Hoff  $\pi = C(x) \cdot RT$ , où  $C(x) - c$ 'est la concentration molaire de la substance dissoute et par conséquent, la pression osmotique ne dépend pas de la nature de la substance dissoute. C'est pourquoi *les solutions des non-électrolytes à la même concentration ont la même pression osmotique.*

**Propriétés colligatives des solutions des électrolytes.** Les propriétés colligatives des solutions des électrolytes peuvent être quantitativement déterminées selon les lois appliquées aux solutions parfaites des non-électrolytes, si on utilise le coefficient isotonique  $i$ . En conformité avec la définition  $i - c$ 'est la relation

du nombre des particules:  $i = \frac{N}{N_o}$ , où  $N - c$ 'est le nombre des

particules se trouvant dans la solution d'électrolyte, en résultat de sa dissociation,  $N_o - c$ 'est le nombre initial des molécules d'électrolyte.

Si  $\alpha - c$ 'est le degré de dissociation d'électrolyte et  $v - c$ 'est le nombre des ions, obtenus en résultat de dissociation d'électrolyte  $\left( v = \nu_{+} + \nu_{-} \right)$ , alors on peut écrire

$$N = (N_o - \alpha \cdot N_o) + v\alpha \cdot N_o,$$

Si  $\alpha = 0$ , nous avons le non-électrolyte, alors  $i = 1$ .

Si  $\alpha = 1$ , nous avons la solution d'électrolyte fort, alors  $i = v$ .

Si  $0 < \alpha < 1$ , nous avons:  $i = 1 + \alpha (v - 1)$ .

Compte tenu du coefficient isotonique on peut écrire les équations exprimant les propriétés colligatives des solutions des électrolytes:

$$1. \frac{P_{solvant}^0 - P}{P_{solvant}^0} = i \cdot x_{soluté}.$$

$$2. \Delta T_{cong} = i \cdot K_{cr} \cdot b(x).$$

$$3. \Delta T_{eb} = i \cdot K_{eb} \cdot b(x).$$

4.  $\pi = i \cdot c(x) \cdot R \cdot T$ , où  $b(x) - c$ 'est la molalité de la solution,  $x - c$ 'est la substance dissoute.

Le coefficient isotonique peut être calculé sur la base des données expérimentales:

$$i = \pi_{\text{expérim}} / \pi_{\text{théorique}}$$

La prise en considération du coefficient isotonique pour les solutions diluées d'électrolytes permet d'expliquer la divergence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale des propriétés colligatives des solutions d'électrolytes.

### Equilibre de phases entre deux solutions. Loi de Raoult

Les systèmes les plus répandus, se distinguant par l'état d'agregation des phases sont:

a) **solution liquide ↔ vapeur saturée (ou solution gazeuse).**

*Par exemple:* C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>; CH<sub>3</sub>OH – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH;

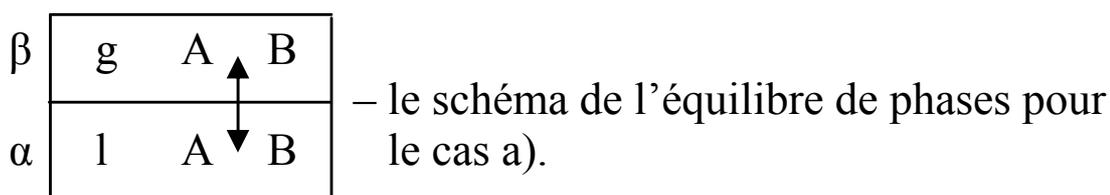
b) **solution liquide ↔ solution liquide.**

*Par exemple:* H<sub>2</sub>O – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH; H<sub>2</sub>O – HCl, H<sub>2</sub>O – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>.

D'après la règle de phases de Gibbs on peut écrire pour ces systèmes:

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

Donc,  $V = 2$  et on peut varier la pression et la température ou la pression et la composition sans varier le nombre de phases.



Soient  $A$  et  $B$  – les composants de ce système.

De ce fait  $A$  et  $B$  sont solubles infiniment l'un dans l'autre dans les deux phases.

$\alpha$ ,  $\beta$  sont les phases du système,  $\alpha$  – c'est le liquide,  $\beta$  – c'est la vapeur saturée (ou le gaz).

Ecrivons les **définitions**:

1) *La vapeur, se trouvant en équilibre avec un liquide pur, se trouve en état standard.*

Soit  $P_A^0$  – la pression de vapeur saturée de substance A au-dessus de la substance pure A (l'état de substance est liquide).  
 $P_A^0 = f(T)$ .

Soit  $P_B^0$  – la pression de vapeur saturée de substance B au-dessus de la substance pure B (l'état de substance est liquide).  
 $P_B^0 = f(T)$ .

2) La vapeur, se trouvant en équilibre avec la solution liquide, contient tous les composants de la solution, c'est-à-dire, la vapeur même est une solution gazeuse (ou un mélange gazeux).

3)  $P_i$  est la pression partielle d'un composant du mélange gazeux.

$P_i$  – c'est la pression, qu'aurait un gaz faisant partie du mélange, si d'autres gaz étaient retirés du mélange ( $V, T = \text{const}$ ).

4) **Les solutions gazeuses parfaites** sont des solutions gazeuses entre les molécules desquelles manquent les interactions.

Ces solutions se soumettent à:

a) l'équation des gaz parfaits de Clapeyron–Mendéléev:

$$P_i V = n_i RT \text{ et}$$

$$\sum P_i \cdot V = \sum n_i \cdot RT -$$

pour le mélange gazeux;

b) la loi de Dalton:

$$\sum P_i = P_{\text{totale}} -$$

la pression du mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles

$$\text{Alors } \frac{P_i}{n_i} = \frac{RT}{V} = \frac{\sum P_i}{\sum n_i} \text{ et } P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \sum P_i .$$

Mais  $\frac{n_i}{\sum n_i} = \chi(i)$  – c'est la part molaire;

c) Alors  $P_i = \chi_i \cdot P_{totale}$  – c'est la dépendance de la pression au-dessus de la solution parfaite de la composition de vapeur.

d) Les solutions liquides parfaites – ce sont les solutions, dans lesquelles l'interaction entre les molécules A et B est la même.

Par exemple:  $C_6 H_{14} - C_7 H_{16}$  ou  $C_6 H_6 - C_6 H_5 CH_3$ .

Soient  $E_{A-A}$ ,  $E_{B-B}$  l'énergie de l'interaction entre les mêmes molécules  $E_{A-A}$ ,  $E_{B-B}$ .

Soit  $E_{A-B}$  l'énergie de l'interaction entre les molécules différentes A-B.

Alors pour les solutions liquides parfaites  $E_{A-A} = E_{B-B} = E_{A-B}$ .

Ce sont les substances proches par leur nature chimique et par leur caractère de l'interaction intermoléculaire qui forment les solutions parfaites.

De ce fait:

1) l'enthalpie de la formation du mélange égale 0

$(\Delta H_{mélange} = 0)$ ;

2) le volume de solution obtenue au mélange égale la somme de volumes de deux solutions initiales, c'est-à-dire

$\Delta V_{mélange} = 0$ .

Pour caractériser les solutions on utilise les notions suivantes:

a) solvant;

b) soluté;

c) composition de solution, c'est-à-dire, sa concentration:

$\omega(X)$  – la part de masse;

$\chi(X)$  – la part molaire;

$C(X)$  – la concentration molaire, mol/l.

Les solutions liquides parfaites se soumettent à **la loi de Raoult**.

Pour l'équilibre entre la solution liquide  $\leftrightarrow$  vapeur saturée on peut écrire:

$P_i = P_i^0 \cdot \chi_{i \text{ liq.}}$  – **la loi de Raoult**;

$P_i$  – c'est la pression partielle de vapeur saturée d'un composant au-dessus de la solution;

$P_i^0$  – c'est la pression de vapeur saturée d'un composant au-dessus du composant pur (liquide).

La pression partielle de la vapeur d'un composant dépend linéairement de la composition de la solution (fig. 13).

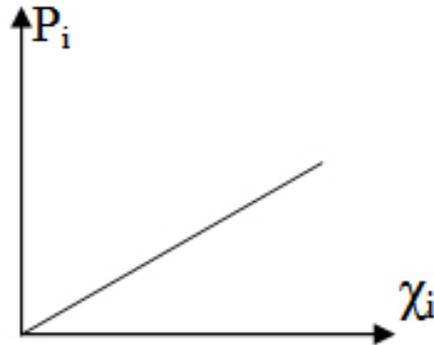


Fig. 13. Le forme graphique de l'équation de Raoult

Alors pour le composant A:

$$P_A = P_A^0 \cdot \chi_{A, \text{liq.}}$$

La pression de vapeur saturée de A au-dessus de la solution est proportionnelle à la part molaire de A dans la solution liquide.

Pour le composant B:

$$P_B = P_B^0 \cdot \chi_{B, \text{liq.}}$$

Alors la pression totale de vapeur saturée au-dessus de la solution est égale à

$$P_{\text{totale}} = P_A + P_B;$$

$$P_{\text{totale}} = P_A^0 \cdot \chi_A + P_B^0 \cdot \chi_B -$$

c'est-à-dire,  $P_{\text{totale}}$  dépend linéairement de la composition de la solution liquide.

**Diagrammes d'état des solutions binaires idéales. I<sup>ère</sup> loi de Konovalov.** Pour présenter graphiquement l'équilibre: solution liquide  $\leftrightarrow$  vapeur saturée on utilise **trois fonctions**:

1. *La dépendance de la pression de vapeur saturée au-dessus de la solution liquide la composition de la solution liquide à  $T = \text{const}$  (fig. 14).*

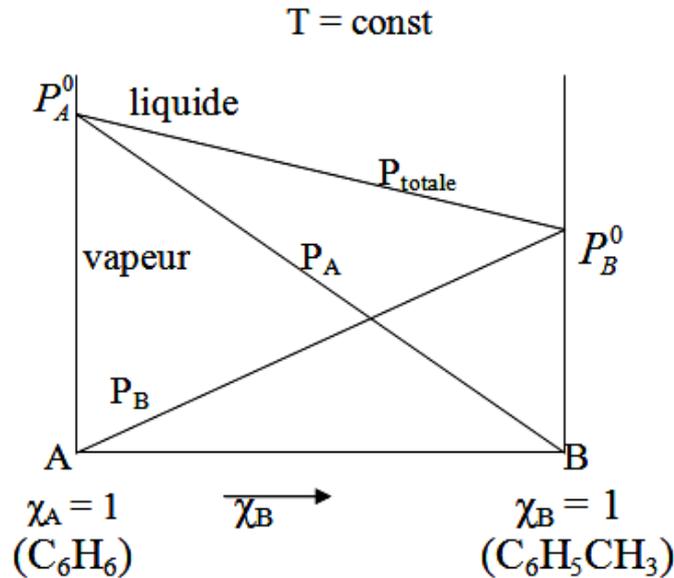


Fig. 14. La dépendance de  $P = f$  (composition)

Sur l'axe d'abscisses – c'est la composition de la solution liquide parfaite, c'est-à-dire l'augmentation de la part molaire de B de gauche à droite.

$P_A^0$  – c'est la pression de la vapeur saturée de corps pur A.

$P_B^0$  – c'est la pression de la vapeur saturée de corps pur B.

**La droite  $P_A^0 - B$**  – c'est la dépendance de la pression partielle de vapeur saturée de A de la composition de la solution liquide idéale.

**La droite  $A - P_B^0$**  – c'est la dépendance de la pression partielle de vapeur saturée de B de la composition de la solution liquide.

**La droite  $P_A^0 - P_B^0$**  – c'est la dépendance de la pression totale de la vapeur saturée du mélange gazeux parfait de la composition de la solution liquide parfaite.

2. La dépendance de la pression totale de la vapeur saturée de la composition de la solution liquide et de celle de la solution gazeuse (fig. 15).

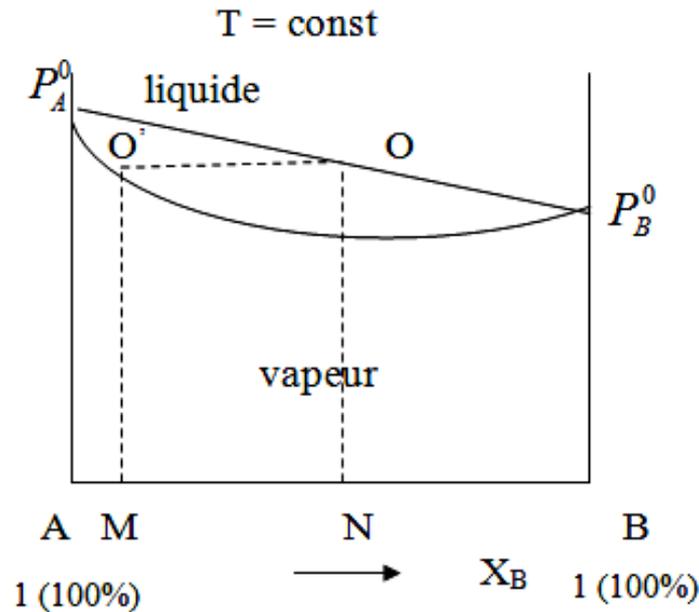


Fig. 15. La dépendance de la pression de la vapeur saturée de la composition de la solution liquide et de la solution gazeuse

Considérons le diagramme suivant:

– la droite  $P_A^0 - P_B^0$  – c'est la courbe de liquide qui caractérise la dépendance de la pression de la vapeur saturée de la composition de la solution liquide;

– la courbe  $P_A^0 - P_B^0$  (inférieure) – c'est la courbe de vapeur, qui caractérise la dépendance de la pression de la vapeur saturée de la composition de la solution gazeuse parfaite.

En conformité avec la loi de Dalton on peut écrire:

$$P_{totale} = P_A + P_B = \chi_{A,vapeur} \cdot P_{totale} + \chi_{B,vapeur} \cdot P_{totale} = \\ = P_A^0 \cdot \chi_{A,liq.} + P_B^0 \cdot \chi_{B,liq.}$$

$$\text{Alors } \frac{P_A}{P_B} = \frac{\chi_{A,vap.}}{\chi_{B,vap.}} = \frac{P_A^0 \cdot \chi_{A,liq.}}{P_B^0 \cdot \chi_{B,liq.}}$$

Ainsi, la composition de la solution parfaite se distingue de la composition de vapeur!

|| Si  $P_A^0 > P_B^0$  on dit, que  $A$  est un composant plus volatil que  $B$ .

$$\text{Si } P_A^0 > P_B^0 \text{ alors } \frac{\chi_{A,vap.}}{\chi_{B,vap.}} > \frac{\chi_{A,liq.}}{\chi_{B,liq.}}.$$

C'est la **première loi de Konovalov**: la vapeur saturée est enrichie en composant plus volatil par comparaison avec la solution liquide.

Par exemple: considérons le point  $N$  sur l'axe d'abscisses, qui correspond à la composition déterminée du mélange de  $A$  et de  $B$ .

Alors la pression de la vapeur saturée pour cette composition correspond au point  $O$ . La composition de la phase gazeuse, se trouvant en équilibre avec la phase liquide, correspond au point  $M$  (ou  $O'$ ).

3. La dépendance de la température d'ébullition de la composition de la solution liquide à  $P = \text{const}$  (fig. 16).

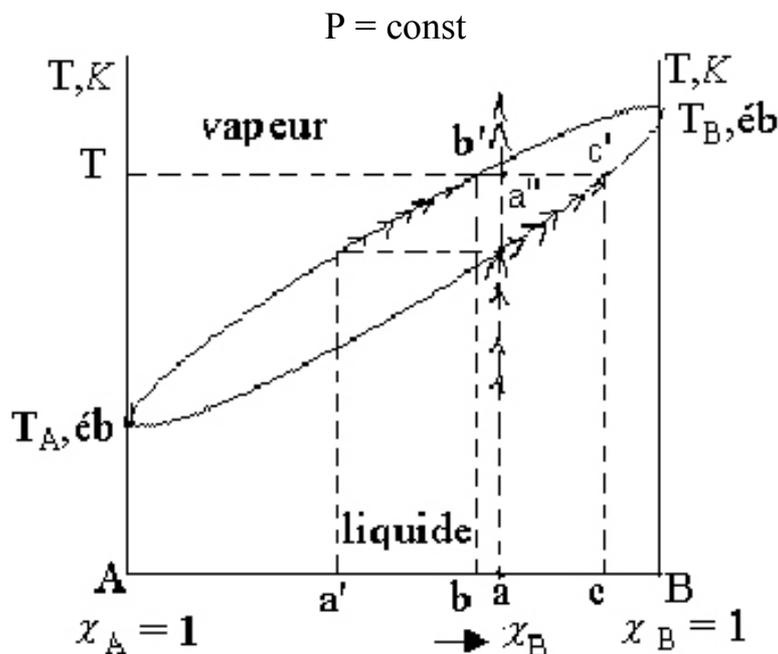


Fig. 16. La dépendance de  $T_{éb}$  de la composition de la solution

Considérons le diagramme d'état liquide ↔ vapeur pour deux liquides, miscibles infiniment l'un dans l'autre.

|| *Le liquide plus volatil a la température d'ébullition plus basse.*

**La température d'ébullition** c'est la température, à laquelle la pression de la vapeur saturée au-dessus de liquide pur devient égale à la **pression extérieure** (par exemple:  $t_{\text{éb}}$  de  $\text{H}_2\text{O} = 100\text{ °C}$  à  $P = 101,3\text{ kPa}$ ).

**La courbe supérieure** c'est la courbe de vapeur, qui caractérise la dépendance de la température d'ébullition de la composition de vapeur (la courbe de rosée).

**La courbe inférieure** c'est la courbe de liquide (la courbe de distillation), qui caractérise la dépendance de la température d'ébullition de la solution de la composition de liquide.

Le diagramme montre, que la vapeur saturée est enrichie en composant plus volatil par comparaison avec la solution liquide (points  $a - a'$ ;  $a'' - b' - c'$ ).

Ecrivons la formulation de **la loi de Konovalov**: pour l'équilibre vapeur saturée ↔ solution liquide la vapeur saturée est enrichie en composant dont l'addition dans le mélange fait baisser la température de l'ébullition (ou fait élever la pression de la vapeur saturée).

Considérons le point  $a''$ , situé entre les courbes d'ébullition et de rosée, il représente un équilibre biphasé à la température  $T$ . Les points  $b$  et  $c$  caractérisent respectivement les compositions des phases vapeur et liquide. La relation de masses des phases dans le point donné est égale à:

$$\frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{liq}}} = \frac{a''c'}{b'a''}.$$

C'est le «**théorème des moments**».

*Le point  $a''$ , qui représente la composition globale, partage le palier en deux segments qui sont en relation inversement proportionnelle à la relation des masses des phases.*

**Separation de deux liquides miscibles infiniment par la methode de distillation.** La difference dans les compositions des phases equilibrees: vapeur  $\leftrightarrow$  liquide est utilisee pour separer les solutions liquides en constituants par la methode de distillation.

Il y a une simple distillation et une distillation fractionnaire (rectification). Nous allons examiner seulement une simple distillation, qui est réalisée ainsi (fig. 17):

1) on évapore partiellement le liquide (point 1 correspond à la composition du liquide, point 1' correspond à la composition de la vapeur saturée, se trouvant en équilibre avec le liquide);

2) on condense la vapeur obtenue, qui est évacuée. Donc, nous avons deux liquides composition différente, dont l'un est enrichi en constituant plus volatil. *A l'aide de la distillation fractionnaire on peut obtenir la substance pure A et la substance pure B.*

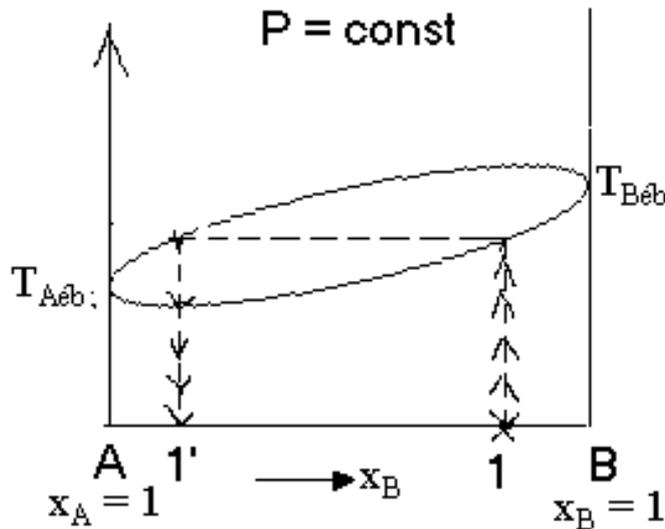


Fig. 17. La simple distillation

**Diagrammes d'état des solutions binaires miscibles infiniment avec les azéotropes. II<sup> me</sup> loi de Konovalov.** Les diagrammes de ce type sont propres aux mélanges  $\text{CCl}_4 - \text{CHCl}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ . *Ces mélanges sont des solutions non idéales (non parfaites).*

Pour ces solutions la dépendance de la pression partielle A et B et aussi de la pression totale de la composition du mélange n'est pas rectiligne, c'est-à-dire, ne se soumet pas à la loi de Raoult. Il existe des déviations négatives et positives de la loi de Paoult.

Voilà les exemples de déviations négatives:  $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ ;  $\text{CHCl}_3-\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3 - \text{acétone}$ . Pour ces systèmes  $\Delta H_{\text{mél}} < 0$ , et  $\Delta V_{\text{mél}} < 0$ , parce qu'il y a lieu la formation de liaisons d'hydrogène, et aussi la formation des hydrures et des solvats.  $E_{AB} > E_{A-A}$ ;  $E_{A-B} > E_{BB}$  (fig. 18.I, b).

Voilà les exemples de déviations positives:  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{acétone}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{acétone}$ . Pour ces systèmes  $\Delta H_{\text{mél}} > 0$ ;  $\Delta V_{\text{mél}} > 0$ . Ces mélanges sont formés avec l'absorption de la chaleur. Le processus de la formation de vapeur est facilité (fig. 18.I, a).

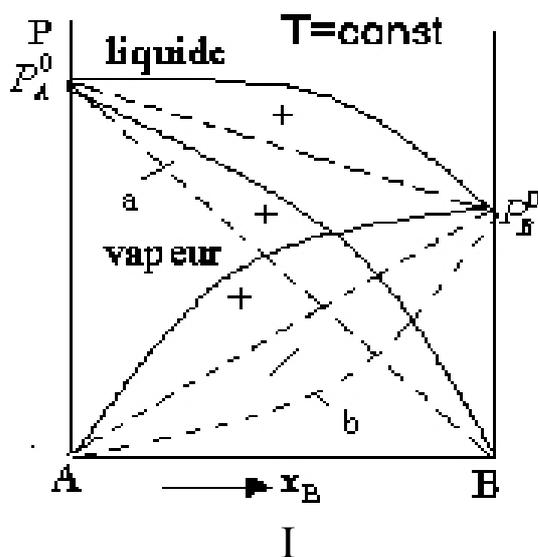


Fig. 18.I. Le diagramme  $P = f(\chi_B)$ :

- a) pour les déviations positives;
- b) pour les déviations négatives

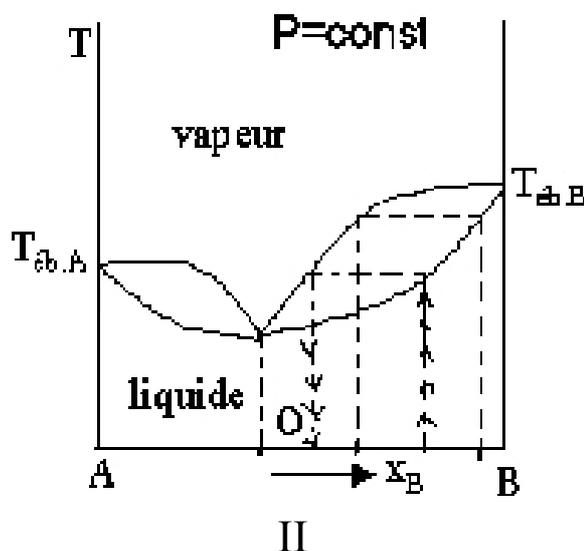


Fig. 18.II. Le diagramme  $T_{\text{éb.}} = f(\chi_B)$  pour les déviations positives

Les courbes forment deux fuseaux, dont les extrémités correspondent à l'ébullition des corps purs sous la pression considérée. Le mélange liquide correspondant au minimum (ou au maximum) est un azéotrope; le point «0» du diagramme est le point de la composition d'azéotrope (fig. 18.II).

Formulons la **deuxième loi de Konovalov**: dans les points de minimum et de maximum à l'équilibre la phase liquide et la phase vapeur ont la même composition.

L'azéotrope bout à la température  $T$  sous la pression considérée.

*Au point de vue de l'ébullition l'azéotrope se comporte comme un corps pur.*

## **Systèmes binaires liquides avec lacunes de miscibilité**

Il existe une liaison étroite entre la solubilité mutuelle des liquides et la déviation de la loi de Raoult. Si ces déviations positives sont grandes et dépassent une certaine valeur, il survient un nouveau phénomène – **démixion** de la solution en deux phases liquides (*A* et *B*) nonmiscibles.

Le première phase – c'est la solution saturée de substance *B* dans *A*, la deuxième phase – c'est la solution saturée de substance *A* dans *B*.

Dans ce cas on considère l'équilibre des liquide binaires: liquide  $\leftrightarrow$  liquide, qui depend peu de la pression, c'est pourquoi:

$$V = C - \varphi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1.$$

La composition des solutions saturées équilibres dépend de la température et de la pression. La dépendance de la solubilité mutuelle de la température à pression constante est utilisée en pratique.

Nous prenons pour exemple le binaire eau – phenol liquides, dont les composants sont partiellement miscibles à la température ordinaire.

On étudie ce phénomène expérimentalement de façon suivante: on prepare le mélange à composition donnée, ensuite on le rechauffe (le mélange devient transparent), ensuite on le refroidit, de ce fait le mélange devient troublé. Au moment du trouble on note la température (*t*).

Les valeurs obtenues «*t* – composition du mélange» sont portées sur le diagramme. On trace la courbe (fig. 19).

*Le graphique de la dépendance de la composition des solutions saturées de deux liquides partiellement miscibles, de la température s'appelle le **diagramme de solubilité**.*

1. Considerons le diagramme de solubilité  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  (fig. 19).

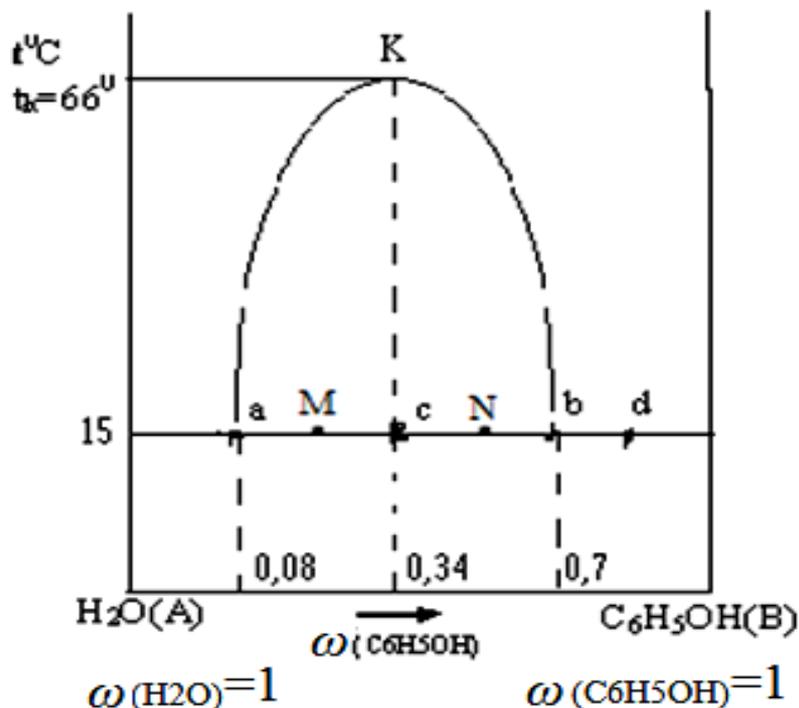


Fig. 19. Le diagramme de solubilité du mélange  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Soient  $A$  – eau,  $B$  – phenol,  $A/B$  – c’est la couche de phenol, qui est saturé d’eau,  $B/A$  – c’est la couche d’eau, qui est saturé de phenol.

Opérons tout d’abord à  $15^\circ\text{C}$ . Nous prenons une certaine masse d’eau à laquelle nous ajoutons progressivement du phenol (fig. 20). Tant que  $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$  est inférieur à 0,08 (point  $a$  du diagramme) le phenol se dissout et l’on n’a qu’une seule phase.

Une deuxième phase liquide apparaît dès que  $\omega_B$  dépasse la valeur 0,08. On dit, que la solubilité du phenol dans l’eau à  $15^\circ\text{C}$  est 0,08. Procédons de même, toujours à  $15^\circ\text{C}$ , en partant du phenol auquel nous ajoutons progressivement de l’eau de sorte que  $\omega_B$  décroît à partir de 1. L’eau se dissout dans le phenol et l’on a une phase liquide unique tant que  $\omega_B$  reste supérieur à  $\omega_B = 0,7$  (point  $d$ ). Une deuxième phase liquide apparaît dès que  $\omega_B$  devient inférieur à 0,7 (point  $c$ ), la première conserve la composition 0,7. Nous disons que  $\omega_B = 0,7$  est la solubilité de l’eau dans le phenol à  $15^\circ\text{C}$  (point  $b$ ).

En procédant de même à différentes températures on obtient les courbes de solubilité:  $\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = f(t)$  et  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = f(t)$  du phenol dans l’eau et de l’eau dans phenol.

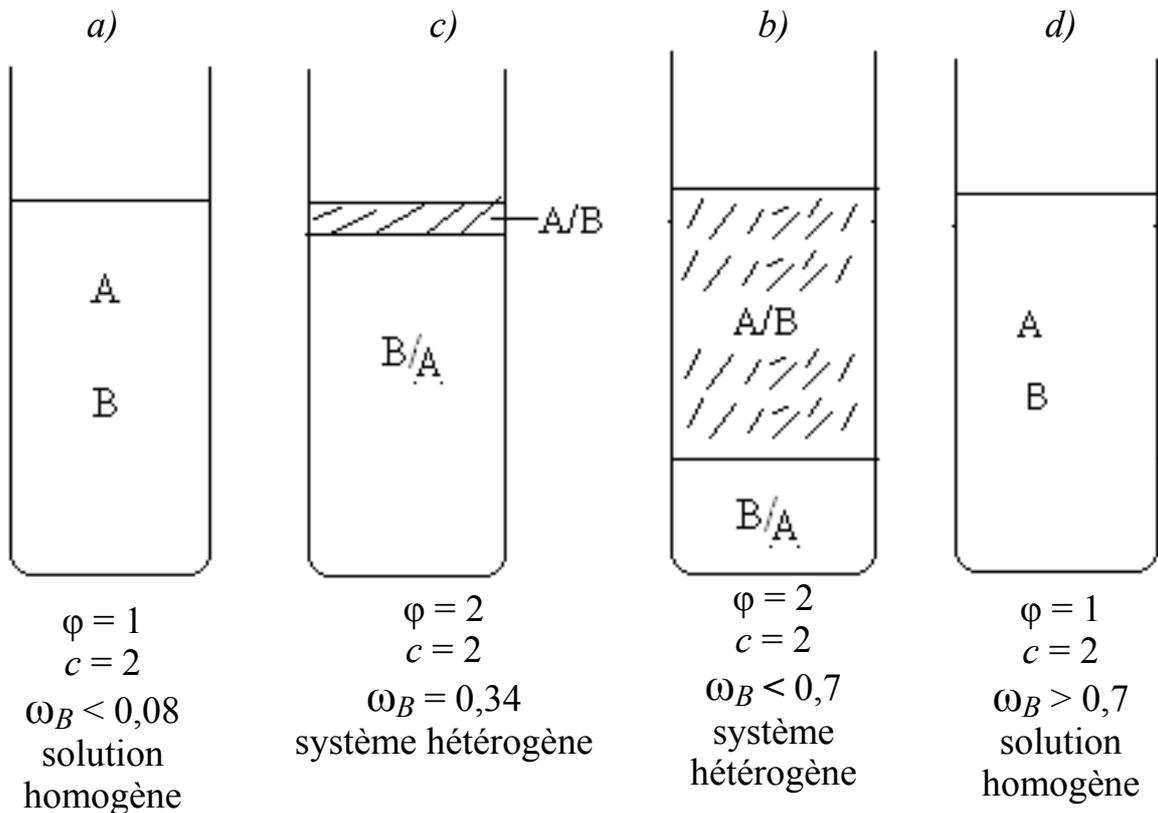


Fig. 20. Le schéma de l'expérience

L'expérience montre que  $\omega_{C_6H_5OH}$  et  $\omega_{H_2O}$  croient par élévation de la température, leurs valeurs se rejoignent au point  $K$  ( $t_k = 66 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\omega_k = 0,34$ ), où les courbes de solubilité ( $aK$ ) et ( $Kb$ ) se raccordent.

Pour des températures supérieures à  $t_k$  l'eau et le phénol sont complètement miscibles, le domaine de température de l'équilibre est donc limité supérieurement.

**Le point  $K$  est le point critique de dissolution**, la température correspondante est **la température critique supérieure de dissolution (TCSd)**.

Les points extérieurs aux courbes de solubilité ( $aK$  et  $Kb$ ) correspondent à des températures et à des parts de masses, pour lesquels les deux constituants se dissolvent complètement l'un dans l'autre pour donner une phase liquide unique, les points intérieurs correspondent aux conditions de *miscibilité partielle* (deux phases).

Utilisons «le théorème de moments» (en français) ou «la règle de levier» (en russe) pour le point  $c$ :  $\frac{m_{A/B}}{m_{B/A}} = \frac{ac}{cb}$ .

Les masses de deux phases équilibrées coexistant à température donnée sont inversement proportionnelles aux segments, sur les quels le point figuratif divise le palier.

2. Pour certains binaires existe une **température critique inférieure de dissolution  $t_k$  (ou TCId)**: H<sub>2</sub>O – triéthylamine  $t_k = 18,5$  °C (fig. 21).

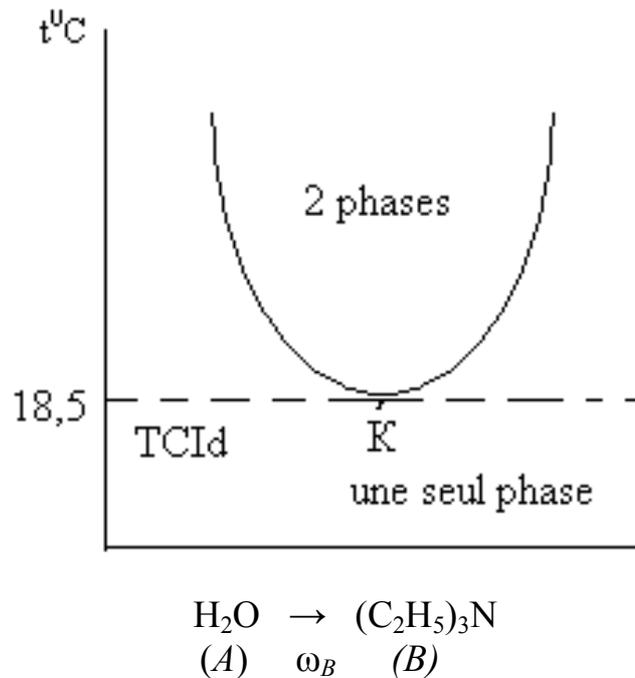


Fig. 21. Le diagramme de solubilité du mélange H<sub>2</sub>O–(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N

3. Pour certains binaires le domaine d'existence du système liquide – liquide est limité à la fois par les températures critiques supérieure  $t_k$  (TCSd) et inférieure  $t_k$  (TCId) de dissolution. Le domaine de démixtion est alors limité par une courbe fermée (fig. 22).

L'existence de ces points est expliquée par le principe de Le Chateleur.

*Si la solubilité mutuelle des phases s'accompagne par l'absorption de chaleur alors à l'élévation de la température la solubilité augmente, c'est pourquoi le point supérieur critique de dissolution doit exister (TCSd).*

*Si la solubilité mutuelle des phases s'accompagne par le dégagement de chaleur, alors à l'élévation de la température la solubilité diminue, c'est pourquoi le point inférieur critique de dissolution (TCId) doit exister.*

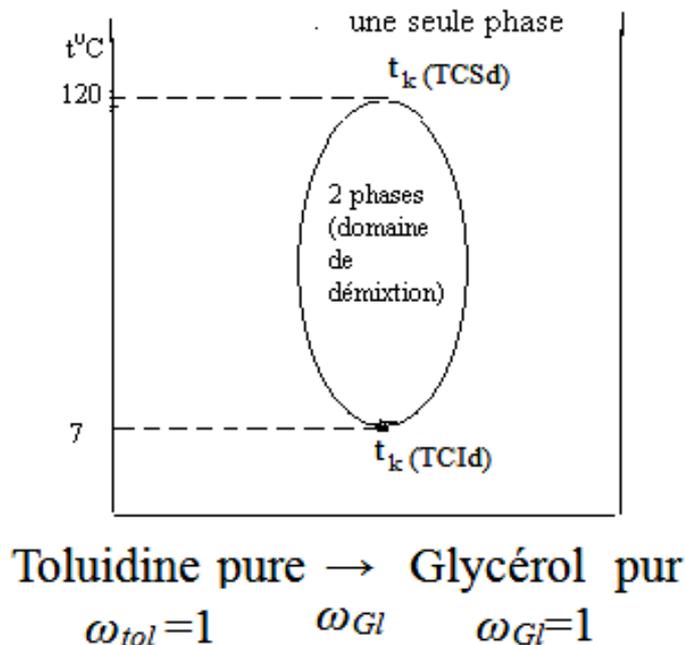


Fig. 22. Le diagramme de la solubilité du mélange Toluidine-Glycérol

*Si la chaleur ( $\Delta H_{dissol.}$ ) change de signe à l'élévation de la température, alors ces points (TCSd et TCId) existent.*

*Repondre des questions:*

- 1) Calculer le nombre de degrés de liberté dans les points *a*, *b*, *c*, *d*, *K* (fig. 19);
- 2) Trouver la relation des masses pour les points figuratifs *N*, *M* (fig. 19).

**Ebullition des liquides non miscibles.** Si les constituants du mélange liquide se distinguent considérablement par leur nature chimique (*par exemple*,  $H_2O-C_6H_6$ ), alors leur dissolubilité mutuelle est très petite ( $W_{C_6H_6} = 0,3\%$  à  $t = 73\text{ }^\circ C$ ). Pratiquement tels liquides ne se mélangent pas. Schematiquement on peut illustrer ces systèmes ainsi  $\chi_{H_2O} = 1$ ,  $\chi_{C_6H_5Cl} = 1$ ,

A + B, vapeur
$H_2O$ (A) liquide
$C_6H_5Cl$ (B) liquide

Alors la pression totale équilibrée au-dessus de ce mélange liquide égale:

$$P_{totale} = p_A^o + p_B^o \text{ et } \begin{cases} P_A = p_A^o = \chi_{A,vapeur} \cdot P_{totale} \\ P_B = p_B^o = \chi_{B,vapeur} \cdot P_{totale} \end{cases} .$$

Alors  $\frac{\chi_{A,vapeur}}{\chi_{B,vapeur}} = \frac{P_A^o}{P_B^o}$  – la composition de vapeur ne depend pas de la composition du melange liquide.

$$\chi_{A,vapeur} = P_A^o / (P_A^o + P_B^o); \chi_{B,vapeur} = P_B^o / (P_A^o + P_B^o) .$$

Le constituant B est un constituant à point d'ébullition élevé (en règle générale).

Par exemple:  $T_{\text{éb}C_6H_5Cl} = 400,5K$  à  $P = 101,3 \text{ kPa}$ .

Examinons le diagramme  $P - t$  °C pour les substances pures de ce type et pour leurs mélanges (fig. 23).

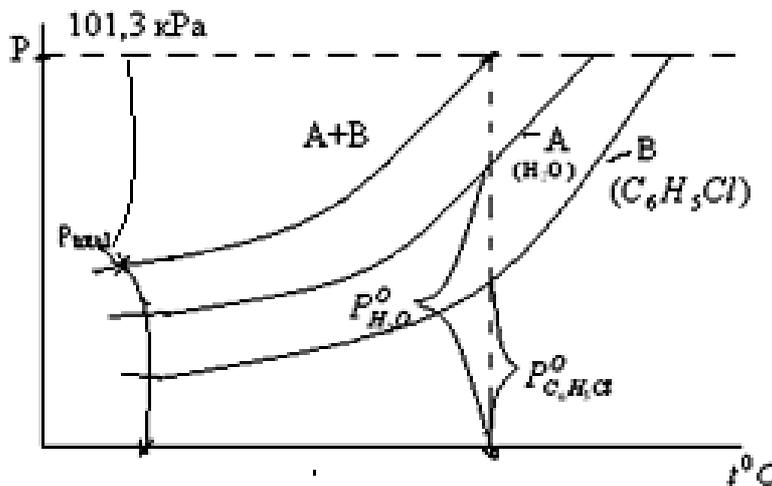


Fig. 23. Le diagramme  $P-T$

Rappelons – nous, que le liquide commence bouillir, quand la pression de la vapeur saturée va égaler la pression extérieure (d'habitude c'est 101,3 kPa ou 1 atm).

**La courbe A – c'est la courbe d'ébullition du liquide à bas point d'ébullition.**

**La courbe B** – c'est la courbe d'ébullition du liquide à point d'ébullition élevé.

Alors la courbe  $(A + B)$  – c'est la courbe d'ébullition de leur mélange.

La température d'ébullition du système à deux phases est plus basse que la température d'ébullition de chacun des constituants liquide à la même pression extérieure. Cette propriété des mélanges de ce type est à la base de la distillation des liquides à point d'ébullition élevé.

Ce sont trois phases:  $A_{liquide}$ ,  $B_{liquide}$  et la vapeur  $(A + B)$ , qui se trouvent en équilibre à  $T = \text{const.}$  La variance de ce système égale 0:  $V = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$ .

Donc *la composition de la vapeur et la pression totale doivent être constantes.*

**OU:** *en présence de deux liquides non miscibles la composition et la pression de la vapeur saturée sont déterminées seulement par température et ne dépendent pas de la relation entre les constituants.*

Dans ce cas  $P_{total} \succ P_A^0$ ;  $P_{total} \succ P_B^0$ ; et  $T_{ébA} \succ T_{éb}$  du mélange  $T_{ébB} \succ T_{éb}$  du mélange.

**La distillation avec la vapeur d'eau.** Cette méthode est utilisée pour purifier les liquides organiques à point d'ébullition élevé.

On peut exposer (en bref) cette méthode. Voilà son schéma (fig. 24):

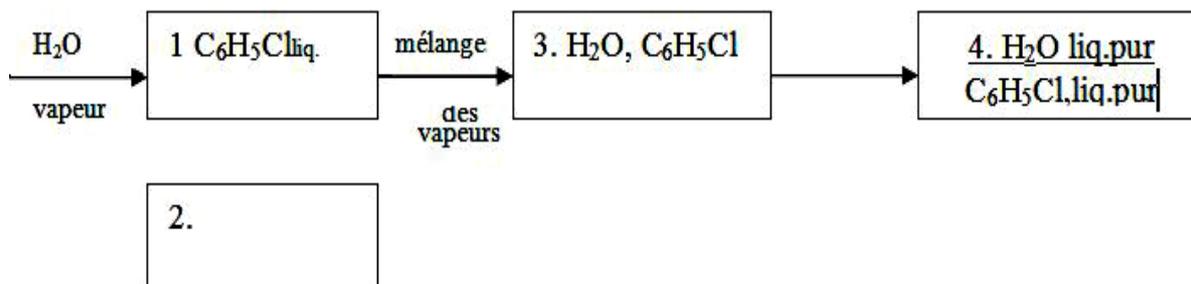


Fig. 24. **La distillation avec la vapeur d'eau:**

- 1 – récipient pour un liquide organique; 2 – réchauffeur;  
3 – réfrigérateur; 4 – récepteur

On laisse passer les vapeurs d'eau à travers la couche du liquide à point d'ébullition élevé avec lequel l'eau ne se mélange pratiquement pas. Une partie de vapeur d'eau se condense dans le récipient pour un liquide organique et se forme le système à deux phases, qui bouillit à température inférieure à 100 °C.

Le mélange des vapeurs est condensé dans réfrigérateur et s'est accumulé dans le récepteur où il se produit de nouveau la démixtion à deux phases liquide (H<sub>2</sub>O + liquide organique pur).

La masse du liquide à point d'ébullition élevé ( $m_B$ ), qu'on peut distiller avec la masse de vapeur d'eau ( $m_A$ ) est déterminée suivant la loi de Dalton:

$$\frac{\chi_{A,vapeur}}{\chi_{B,vapeur}} = \frac{n_{A,vapeur}}{n_{B,vapeur}} = \frac{P_A^0}{P_B^0},$$

où  $n_{A,vapeur}$  – c'est la quantité de substance  $A$  dans la phase gazeuse, [mol];

$n_{B,v}$  – c'est la quantité de substance  $B$  dans la phase gazeuse, [mol].

Alors  $n_A = \frac{m_A}{M_A}$  et  $n_B = \frac{m_B}{M_B}$ , où  $M_A$ ,  $M_B$  – ce sont les masses molaires de  $A$  et  $B$ .

Alors  $\frac{m_A}{m_B} = \frac{P_A^0 \cdot M_A}{P_B^0 \cdot M_B}$  Plus la masse molaire du liquide à point d'ébullition élevé ( $M_B$ ) et la pression de la vapeur saturée de ce liquide ( $P_B^0$ ) sont grandes, plus la relation des masses de chaque phase  $m_A/m_B$  est petite.

## ELECTROCHIMIE

### Propriétés des solutions des électrolytes forts

Il faut répéter les notions:

- a) électrolyte, électrolyte fort et électrolyte faible;
- b) dissociation électrolytique;

- c) constante de dissociation (ionization) –  $K_{\text{eq}}, K_a, K_b$ ;
- d) loi d'action de masse;
- e) degré de dissociation –  $\alpha$ ;
- f) loi de dilution d'Ostwald;
- g) activité ( $a$ ) et coefficient d'activité ( $f$ ).

**Rappelons**, que la loi d'action de masse et la loi de dilution d'Ostwald ne s'appliquent pas à la dissociation des électrolytes forts.

Continuons d'examiner les nouvelles notions de ce thème.

Les calculs thermodynamiques des propriétés des solutions d'électrolytes forts reposent sur l'utilisation de la corrélation formelle:  $a = f \cdot C(x)$ , où  $f$ , c'est le coefficient d'activité. Si  $C(x)$  tend vers 0, la grandeur  $a$  tend vers  $C(x)$ , donc,  $f$  tend vers 1. On dit, que  $f$  est égal à 1 pour les solutions diluées et tend vers l'infini. Lorsque la concentration augmente,  $f$  commence par diminuer, puis il augmente (fig. 25).

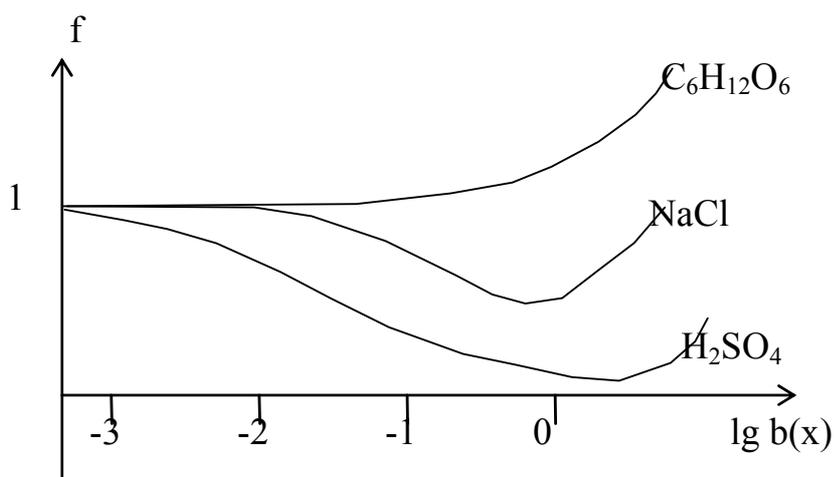


Fig. 25. La dépendance du coefficient d'activité du logarithme de la molalité de la solution

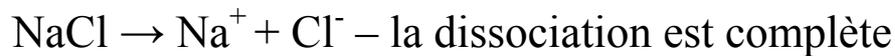
Plus  $f$  se distingue de 1, plus les propriétés de la solution réelle se distinguent de celles des solutions idéales. Expérimentalement on peut déterminer l'activité et le coefficient d'activité des électrolytes. Mais on ne peut pas déterminer ces grandeurs pour les ions individuels ( $a_+$ ,  $a_-$ ;  $f_+$ ,  $f_-$ ). Pourtant on peut déterminer l'activité ionique moyenne ( $a_{\pm}$ ) et le coefficient ionique moyen d'activité ( $f_{\pm}$ ). Ainsi  $a_{\pm} = f_{\pm} \cdot C_{\pm}$ , où  $a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ ,  $f_{\pm} = \sqrt{f_+ \cdot f_-}$  dans

l'étude des propriétés thermodynamiques des solutions d'électrolytes. On utilise la notion de force ionique d'une solution. On la désigne par  $J_c$ . La force ionique d'une solution est la demi-somme du produit de la concentration de chaque ion par le carré de sa charge:

$$J_c = \frac{1}{2} \sum (C_i \cdot z_i^2),$$

où  $C_i$  – c'est la concentration d'ion  $i$ ,  $z_i$  – c'est la charge d'ion  $i$ .

*Par exemple:* La solution d'électrolyte binaire fort de type 1–1. Soit la solution NaCl,  $C(\text{NaCl}) = 1 \cdot 10^{-2}$  mol/l.



$$\begin{array}{ccc} C, & 10^{-2} & 10^{-2} & 10^{-2} \\ \text{mol/l} & & & \end{array}$$

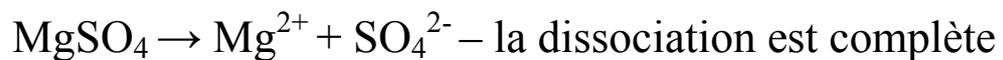
Alors

$$J_c = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot z_{\text{Cl}^-}^2),$$

$$J_c = \frac{1}{2} (10^{-2} \cdot 1^2 + 10^{-2} \cdot 1^2) = 10^{-2} \text{ [mol/l]}.$$

Donc,  **$J_c = C(x)$  pour les électrolytes de type 1–1.** La force ionique est numériquement égale à la concentration molaire de la solution d'électrolyte binaire fort de type 1–1.

La solution d'électrolyte binaire fort de type 2–2.



$$\begin{array}{ccc} C, & 10^{-2} & 10^{-2} & 10^{-2} \\ \text{mol/l} & & & \end{array}$$

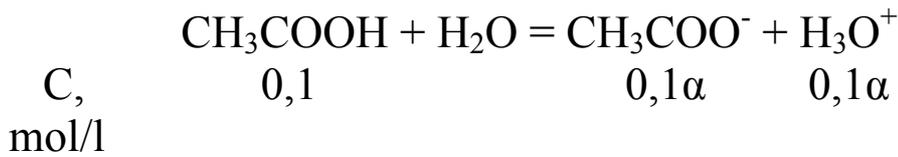
$$\text{Alors } J_c = \frac{1}{2} (C_{\text{Mg}^{2+}} \cdot z_{\text{Mg}^{2+}}^2 + C_{(\text{SO}_4^{2-})} \cdot z_{(\text{SO}_4^{2-})}^2),$$

$$J_c = \frac{1}{2} (10^{-2} \cdot 2^2 + 10^{-2} \cdot 2^2) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ [mol/l]}.$$

Donc,  **$J_c = 4C(x)$  pour les électrolytes de type 2–2.**

En calculant la force ionique on peut ne pas prendre en considération la présence des électrolytes faibles, parce que leur influence est insignifiante.

*Par exemple:* soit la solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  
 $C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  ;  $\alpha = 0,013$ .



$\alpha$  est le degré de dissociation;  $\alpha = 0,013$ .

$$J_c = \frac{1}{2}(\alpha \cdot 0,1 \cdot 1^2 + \alpha \cdot 0,1 \cdot 1^2) = 1,3 \cdot 10^{-3}.$$

Il y a une règle empirique de la force ionique dans le cas des solutions très diluées: *le coefficient d'activité  $f$  d'un électrolyte donné en solution ne dépend que de la force ionique de la solution.*

*Le coefficient reste constant pour la même valeur de la force ionique, indépendamment de la nature des autres électrolytes en solution. C'est la règle de Lewis et Rendall.*

*Par exemple:* Soit a)  $J_c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

$$f_{\pm\text{NaCl}} = f_{\pm\text{LiNO}_3} = f_{\pm\text{NaNO}_3} = f_{\pm\text{LiCl}} = 0,975.$$

b)  $J_c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

$$f_{\pm\text{NaCl}} = f_{\pm\text{LiNO}_3} = f_{\pm\text{NaNO}_3} = f_{\pm\text{LiCl}} = 0,898.$$

$f_{\text{Na}^+} = f_{\text{NO}_3^-} = f_{\text{Li}^+} = f_{\text{Cl}^-} = 0,898 \div 0,914$  (voir le guide de référence).

**Théorie de Debye et Hückel (en bref).** La théorie quantitative des électrolytes forts est créée par **Debye et Hückel** en 1923. Cette théorie permet de calculer théoriquement le coefficient d'activité d'un ion et elle peut aussi argumenter la règle empirique de la force ionique. Etudions en bref les **positions générales de cette théorie.**

- Les solutions sont infiniment diluées.
- La substance est complètement dissociée.
- Les ions se trouvent à une grande distance l'un de l'autre. Les dimensions des ions sont à négliger.
- L'énergie de l'interaction électrostatique entre les ions à charges  $q_+$  et  $q_-$  est définie par la loi de Coulomb:

$$E_{el} = K \cdot (q_+ \cdot q_-) / r^2,$$

où  $K = 1/4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon - c'$  est la constante de l'interaction électrostatique;

$r$  est la distance entre les ions;

$\epsilon_0$  est la perméabilité diélectrique absolue;

$\epsilon$  est la perméabilité diélectrique relative du milieu.

Autour de chaque ion il y a l'atmosphère ionique (fig. 26). Dans l'atmosphère ionique de chaque ion prédominent les ions à charge opposée.

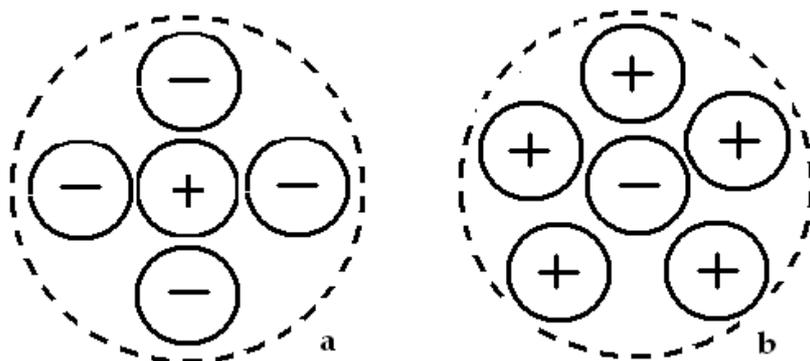


Fig. 26. L'atmosphère ionique:  
a – de cation; b – d'anion

A son tour se trouvant dans l'atmosphère ionique, chacun des ions a sa propre atmosphère ionique.

Suivant ces positions générales théoriques on peut obtenir l'équation suivante:  $\lg f_i = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}$ , où  $f_i$  est le coefficient de l'activité de l'ion individuel;  $z$  est la charge de cet ion;  $J$  est la force ionique de solution.  $A$  est le coefficient dépendant de la température et de la perméabilité diélectrique:  $A = f(T, \epsilon)$ . Pour la solution aqueuse à température 25 °C, la grandeur  $A = 0,512$ .

Alors  $\lg f_i = -0,512 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J_c}$ : le logarithme décimal du coefficient de l'activité ionique dépend de la force ionique de la solution. Cette équation est aussi valable pour le calcul du coefficient ionique moyen  $\lg f_{\pm} = -A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{J_c}$ . La valeur de ce coefficient, obtenue par le calcul peut être comparée avec sa valeur obtenue expérimentalement.

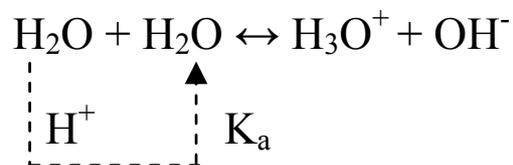
Pour les solutions aqueuses diluées d'électrolytes de type 1–1 le coefficient de l'activité d'ion est calculé suivant l'équation:  $\lg f_{\pm} = -0,512 \sqrt{J_c}$  à  $C(x) < 10^{-2}$  mol/l. Cette expression s'appelle la loi de concentration limite de Debye et Hückel.

Ainsi, à la force ionique donnée les ions, ayant la charge +1 ou -1 ont le même coefficient d'activité indépendamment de leur nature.

Cette conclusion, faite théoriquement par Debye et Hückel est en conformité avec la règle empirique de Lewis.

## Caractéristique de pH des solutions aqueuses

**1. Autoionisation de l'eau. Produit ionique de l'eau.** L'eau est très faiblement dissociée en ion d'hydrogène (ou en ion hydroxonium  $H_3O^+$ ) et en ion d'hydroxyde. L'équation de l'autoionisation, qui traduit l'équilibre chimique est suivante:



(ou tout court:  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ ).

En appliquant la loi d'action de masse on obtient la constante d'ionisation de l'eau:  $K_{a(H_2O)} = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}^2}$ ; où

$a(H_3O^+)$  est l'activité des ions  $H_3O^+$ ;  $a(OH^-)$  est l'activité des ions  $OH^-$ ;  $a(H_2O)$  est l'activité de molécules de l'eau non dissociées.

Compte tenu de la faible ionisation de l'eau, les activités peuvent être remplacées par les concentrations correspondantes et on obtient la constante  $K_c$  exprimée par les concentrations équilibrées suivantes:  $K_{c(H_2O)} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$ , où  $K_{c(H_2O)}$  est la constante de concentration.

A la température  $T = \text{const}$ ,  $K_c$  est une grandeur constante,  $K_{c,H_2O,298} = 3,2 \cdot 10^{-18}$ ,  $[H_2O] \approx C(H_2O) = \text{constante}$  (55,55 mol/l).

Alors  $K_{c,H_2O,298} \cdot [H_3O]^2 = 3,2 \cdot 10^{-18} \cdot (55,55) = 1 \cdot 10^{-14}$  est une grandeur constante à température fixe.

Par conséquent, le produit  $[H_3O^+] \cdot [OH^-]$  est constant. Il s'appelle **produit ionique de l'eau**. On le désigne par  $K_E$ .

Donc  $K_E = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$  ou pour simplifier on peut écrire:  $K_E = [H^+] \cdot [OH^-]$ ;  $K_E = 1 \cdot 10^{-14}$  à  $T = 25$  °C.

Cette équation est valable non seulement pour l'eau pure, mais aussi pour toute solution aqueuse d'un sel, d'un acide ou d'une base.

L'addition d'un acide ou d'une base à l'eau pure conduit à un **déplacement de l'équilibre** ionique de l'eau lié à l'augmentation des ions  $OH^-$  ou  $H_3O^+$ , mais **le produit ionique de l'eau ne varie pas**. Donc, on a:

a) *en milieu neutre*:  $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l;

$[OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$  mol/l;

$K_E = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}$ ;

b) *en milieu acide*:  $[H_3O^+] > 10^{-7}$  mol/l (par exemple,  $10^{-5}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-1}$ );

$[OH^-] < 10^{-7}$  mol/l (par exemple,  $10^{-9}$ ;  $10^{-11}$ ;  $10^{-13}$ );

$K_E = 10^{-5} \cdot 10^{-9} = 1 \cdot 10^{-14}$

$[H_3O^+] \cdot [OH^-]$ ;

c) *en milieu basique*:  $[OH^-] > 10^{-7}$  mol/l

(par exemple,  $10^{-6}$ ;  $10^{-3}$ ;  $10^{-1}$ );  $[H_3O^+] < 10^{-7}$  mol/l;

$K_E = 10^{-6} \cdot 10^{-8} = 1 \cdot 10^{-14}$ ;

$[OH^-] \cdot [H_3O^+]$ .

Par conséquent,  $[H_3O^+]$  est la caractéristique d'acidité ou de basicité d'une solution. Il est d'usage d'exprimer l'acidité ou la basicité par **pH** où **pH = -lg  $[H_3O^+]$** , ainsi **pOH = -lg  $[OH^-]$** :

a) pH = 7 en milieu neutre;

b) pH < 7 en milieu acide;

c) pH > 7 en milieu basique.

*Plus  $C(H^+)$  est élevée et plus son pH est petit, plus le milieu est acide.*

Plus exactement nous avons:  $pH = -\lg a_{H_3O^+}$ , où  $a_{H_3O^+}$  est l'activité équilibrée de l'ion  $[H_3O^+]$ .

Ainsi  $a_{H_3O^+} = f_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$  et  $pH = -\lg f_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+}$ .

On peut écrire le produit ionique de l'eau sous forme:

**pH + pOH = 14** et **pH = 14 - pOH**; **pOH = 14 - pH**.

**Le calcul du pH pour les solutions aqueuses d'acides et de bases:**

1) *La solution d'un acide fort* HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>... ces électrolytes sont presque *totalelement dissociés*  $pH = -\lg C\left(\frac{1}{z}x\right)$ , où  $C\left(\frac{1}{z}x\right)$  est la *concentration molaire équivalente*.

*Par exemple:* soit C (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 mol/l. Quelle est la valeur de pH?

$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$  – c'est le processus de la dissociation.

Alors  $C\left(\frac{1}{z}H_2SO_4\right) = C(H_2SO_4) / \frac{1}{z} = C(H_2SO_4) \cdot Z$ , où  $1/z$  est la *facteur de l'équivalence*  $\frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{1}{2}$ .

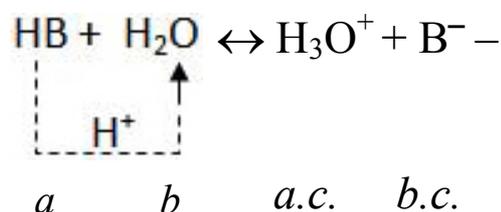
Alors  $C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 0,2 \text{ mol/l}$ ;  $pH = -\lg 0,2 = 0,698$ .

2) *La solution d'une base forte* NaOH, KOH, Ba(OH)<sub>2</sub>...  
*Par exemple,*  $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$ .

$pOH = -\lg C\left(\frac{1}{z}x\right)$ ,  $\frac{1}{z}(Ba(OH)_2) = \frac{1}{2}$ .

3) *La solution aqueuse d'un acide faible* H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HCN.

Ces électrolytes faibles se dissocient partiellement à l'équilibre:



en conformité avec la théorie protolytique, où HB est une particule donnant un proton et accomplissant la fonction de l'acide (a); B<sup>-</sup> est une particule conjuguée à HB, accomplissant la fonction de *base conjuguée* (b.c.) H<sub>2</sub>O accomplit la fonction de base (b).

$$H_3O^+ - \text{l'acide conjugué (a.c.) Alors } K_a = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(B^-)}{a(HB)},$$

où  $K_a$  est la constante thermodynamique vraie de l'équilibre,  $a$  est l'activité équilibrée pour chaque particule.

Puisque  $f \sim 1$ , on peut écrire:

$$K_a \approx K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [B^-]}{[HB]}.$$

Pour beaucoup d'acides la grandeur numérique de  $K_a$  est très petite, c'est pourquoi on utilise le  $pK_a$ .

$$\boxed{pK_a \equiv -\lg K_a} - \text{d'après la définition}$$

|| plus la grandeur  $K_a$  est grande, plus l'acide est fort  
 || plus le  $pK_a$  est petit, plus l'acide est fort.

*Par exemple:*

	HCl	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HF	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
K <sub>a</sub>	1 · 10 <sup>7</sup>	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	7,2 · 10 <sup>-4</sup>	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	7,6 · 10 <sup>-8</sup>
pK <sub>a</sub>	-7	1,96	3,13	4,75	7



Dans cette direction la force de l'acide diminue. La concentration équilibrée d'ion  $[H_3O^+]$  est égale à:  $[H_3O^+] = \alpha \cdot C_a$ , où  $\alpha$  est le degré de l'ionisation d'acide,  $C_a$  est la concentration de la solution d'acide.

En conformité avec la loi de dilution de Ostwald:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}} = \left(\frac{K_a}{C_a}\right)^{\frac{1}{2}}, \text{ alors}$$

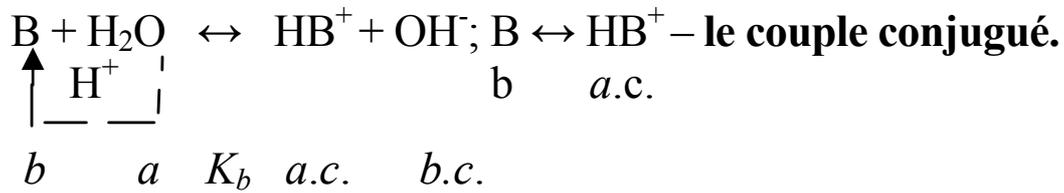
$$[H_3O^+] = \left(\frac{K_a}{C_a}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_a \Rightarrow (K_a \cdot C_a)^{\frac{1}{2}} \rightarrow \sqrt{K_a \cdot C_a}.$$

$$\text{Ainsi } pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(K_a \cdot C_a)^{\frac{1}{2}};$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_a - \text{pour l'acide faible.}$$

4) La solution aqueuse d'une base faible  $\text{NH}_3 \text{ aq}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \dots$

En conformité avec la théorie protéolytique pour le processus de l'ionisation basique on peut écrire:



Par analogie avec la conclusion précédente on peut obtenir:  
 $K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$  où  $K_b$  est la constante basique de la base faible.

Alors  $pK_b = -\lg K_b$ . **Plus  $pK_b$  est petit, plus la base est forte.**

D'après la loi d'Ostwald:  $K_b = \alpha^2 \cdot C_b$ ;  $\alpha = \left(\frac{K_b}{C_b}\right)^{\frac{1}{2}}$ .

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_b = \left(\frac{K_b}{C_b}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_b = (K_b \cdot C_b)^{\frac{1}{2}};$$

$$pOH = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(K_b \cdot C_b)^{\frac{1}{2}} \rightarrow$$

$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_b$	et $pOH = 14 - pH$  c'est la formule pour le
$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_b$	

calcul de pH de la solution de base faible.

Il y a la liaison entre  $K_a$  et  $K_b$ . On multiplie le numérateur et le dénominateur par la même valeur  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

$$\text{Alors on obtient: } K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow K_b = \frac{K_E}{K_a}, \text{ alors } K_E = K_a \cdot K_b \text{ et } pK_E = pK_a + pK_b.$$

*Le produit ionique pour l'eau égale le produit des constantes de l'acidité et de la basicité du couple conjugué.*

## Solutions tampons

Les solutions qui conservent la grandeur de pH pratiquement constante à l'addition de petites quantités d'acide fort ou de base forte et aussi à leur dilution s'appellent **les solutions tampons** (ou **les solutions tamponnées**).

Les solutions tamponnées contiennent soit a) la substance individuelle (*par exemple*,  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) soit b) le mélange des substances.

Souvent on utilise:

- 1) le mélange de l'acide faible et de son sel;
- 2) le mélange de deux sels acides;
- 3) le mélange de la base faible et de son sel.

*Par exemple:*

- 1) la solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et son sel  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ;
- 2) la solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et la solution de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Ces mélanges s'appellent *les tampons acides*.

3) la solution de  $\text{NH}_3$  et son sel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ce mélange s'appelle *le tampon basique*.

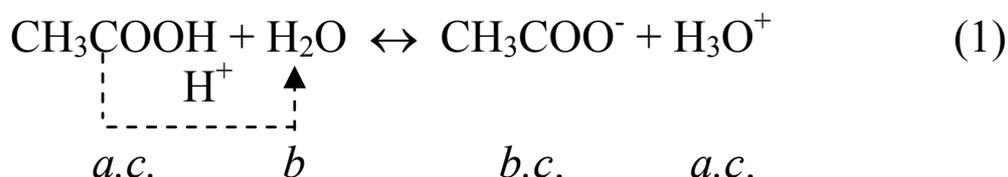
Considérons en détail deux systèmes:

I.  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  – c'est le **tampon d'acétate**.

II.  $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$  – c'est le **tampon ammoniacal (ou ammonique)**.

I. Commençons par *le tampon d'acétate*.

L'ionisation de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est donnée par l'équation:



Selon la loi d'action de masse:

$$K_a \approx K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ alors}$$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

La dissociation de sel ( $CH_3COONa$ ) est complète:

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$  – c'est un électrolyte fort.

En présence des ions de  $CH_3COO^-$  l'équilibre (1) se déplace considérablement à gauche  $\rightleftharpoons$ .

Ainsi  $[CH_3COOH] \approx C(CH_3COOH)$  et

$[CH_3COO^-] \approx C(CH_3COONa)$ .

$$\text{Alors } [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C(CH_3COOH)}{C(CH_3COONa)} \text{ et } \underbrace{-\lg [H_3O^+]}_{\text{c'est pH}} =$$

$$= \underbrace{-\lg K_a}_{\text{c'est } pK_a} - \lg \frac{C(CH_3COOH)}{C(CH_3COONa)}$$

Définitivement on aura:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a - \lg \frac{C(CH_3COOH)}{C(CH_3COONa)} \\ pH &= pK_a - \lg \frac{n(CH_3COOH)}{n(CH_3COONa)} \end{aligned} \quad \Rightarrow$$

parce que le volume de la solution tampon est constant.

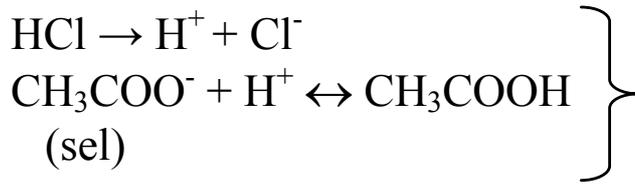
Dans le cas général:

$$\begin{aligned} pH &= pK_a - \lg \frac{C(\text{l'acide})}{C(\text{le sel})} \\ \text{ou } pH &= pK_a + \lg \frac{C(\text{sel})}{C(\text{acide})}, \end{aligned}$$

**C'est l'équation de Henderson–Hasselbach pour calculer le pH du tampon d'acide.**

Considérons *le mécanisme de l'action de tampon d'acétate*.

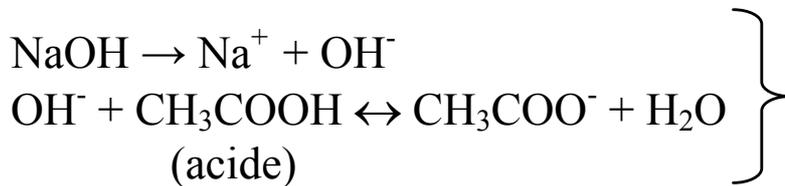
1) A l'addition de petites quantités d'acide fort (*par exemple*, HCl) dans le mélange tamponnée:



dans ce cas on ajoute un *acide fort* et on obtient un *acide faible*.

C'est pourquoi *son pH est conservé constant*.

2) A l'addition de petites quantités d'une base forte (*par exemple*, NaOH):



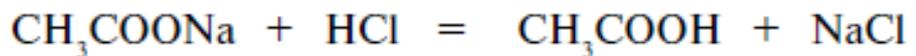
dans ce cas on ajoute une *base forte* et on obtient une *base faible*.

C'est pourquoi *son pH est conservé constant*.

Comment on calcule le pH d'une solution tampon, si on ajoute:

1)  $n$  [mol] d'acide fort?

Ecrivons l'équation moléculaire de la réaction chimique:



Il y a :

(mol)

$n_0$

$n_0$

On ajoute :

(mol)

$n$

Alors dans la réaction interviennent:

(mol)

$n$

$n$

Il se forme :

(mol)

$n$

$n$

Il reste :

(mol)

$n_0 - n$  (HCl)

—

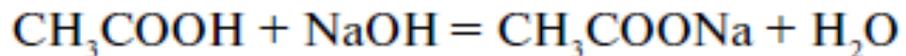
$n_0 + n$  (HCl)

Par conséquent, l'équation pour le calcul du pH se transforme ainsi:

$$\text{pH}_{\text{final}} = \text{p}K_a - \lg \frac{n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) + n(\text{HCl})}{n_0(\text{CH}_3\text{COONa}) - n(\text{HCl})}$$

Alors  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$ .

2)  $n$  [mol] de base forte?



Il y a, (mol) :  $n_0$    $n_0$

On ajoute (mol):   $n$

Dans la réaction  
interviennent (mol):  $n$    $n$

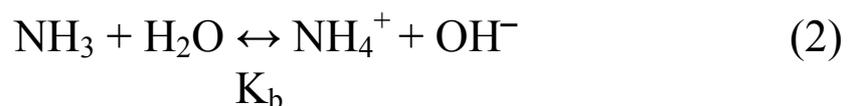
Il se forme (mol):   $n$

Il reste (mol):  
 $n_0 - n$  (NaOH) -  $n_0 + n$  (NaOH)

$$\text{Donc, } \text{pH}_{\text{final}} = \text{p}K_a - \lg \frac{n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) - n(\text{NaOH})}{n_0(\text{CH}_3\text{COONa}) + n(\text{NaOH})}$$

II. Considérons l'équilibre dans *le tampon ammoniacal*.

Dans la solution aqueuse  $\text{NH}_3$  est une base faible et se dissocie inconsiderablement:



Selon la loi d'action de masse:  $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ , où  $K_b$ ,

c'est la *constante de basicité* (la constante de l'équilibre), d'où

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Le sel  $NH_4Cl$  est un électrolyte fort et sa dissociation est complète:  $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ . En présence des ions  $NH_4^+$  l'équilibre se déplace considérablement (2) à gauche.

Ainsi  $[NH_3] \sim C(NH_3)$   $[NH_4^+] \sim C(NH_4Cl)$ .

Alors  $[OH^-] = K_b \cdot \frac{C}{C} \frac{[NH_3]}{[NH_4Cl]}$  et

$$\underbrace{-\lg[OH^-]}_{pOH} = \underbrace{-\lg K_b}_{pK_b} - \lg \frac{C(NH_3)}{C(NH_4Cl)}$$

Définitivement on aura:  $pOH = pK_b - \lg \frac{n(NH_3)}{n(NH_4Cl)}$  ou

dans le cas général  $pOH = pK_b - \lg \frac{C(\text{base})}{C(\text{sel})}$ .

Ainsi on peut écrire:

$$pOH = pK_b + \lg \frac{C(\text{sel})}{C(\text{base})} \quad \text{et} \quad pH = 14 - pK_b + \lg \frac{C(\text{base})}{C(\text{sel})}$$

**s'est l'équation d'Henderson-Hasselbach pour calculer le pH du tampon basique.**

Considérons *le mécanisme de l'action de tampon ammoniacal*.

1) A l'addition de petites quantités *d'un acide fort* on obtient *un acide faible*.



2) A l'addition de petites quantités *d'une base forte* on obtient *une base faible*.



C'est pourquoi, le *pH de la solution tamponnée est conservé constant*.

*Comment on calcule le pH du tampon basique, si on ajoute :*

a) *n [mol] d'acide fort, nous avons:*

Soit  $n_0(\text{NH}_3)$  la quantité de la base [mol].

Soit  $n_0(\text{NH}_4\text{Cl})$  la quantité du sel [mol].

$$\text{Alors } pOH_{\text{tampon, initial}} = pK_b - \lg \frac{n_0(\text{NH}_3)}{n_0(\text{NH}_4^+)} = pK_b - \lg \frac{n_{ab}}{n_{a.a.c.}}$$

$$pH = pK_{a.a.c.} + \lg \frac{n_{ab}}{n_{a.a.c.}}$$



Il y a (mol):



On ajoute (mol):

n

A l'interaction (mol):



Il se forme (mol):

n

Il reste (mol):

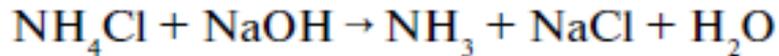


$$\text{Alors } pOH_{\text{final}} = pK_b - \lg \frac{n_0(\text{NH}_3) - n(\text{HCl})}{n_0(\text{NH}_4\text{Cl}) + n(\text{HCl})}$$

$$\text{et } pH_{\text{final}} = \underbrace{14 - pK_b}_{pK_a(\text{NH}_4^+)} + \lg \frac{n_0(\text{NH}_3) - n(\text{HCl})}{n_0(\text{NH}_4\text{Cl}) + n(\text{HCl})}$$

$$\Delta pH = -\Delta pOH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}$$

2) Si on ajoute  $n$  mol de base forte:



Il y a (mol):

On ajoute (mol) :  $n_o$                        $n$                        $n_o$

A l'interaction (mol):

Il se forme (mol):  $n$                        $n$                        $n$

Il reste :

$$n_o - n (\text{NaOH}) \quad - \quad n_o + n (\text{NaOH})$$

Donc, 
$$pOH_{\text{tampon, final}} = pK_b - \lg \frac{n_o(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH})}{n_o(\text{NH}_4\text{Cl}) - n(\text{NaOH})}$$

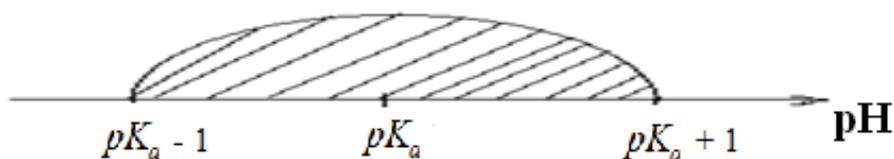
$$pH_{\text{tampon, final}} = pK_{a, \text{NH}_4^+} + \lg \frac{n_o(\text{NH}_3) + n(\text{NaOH})}{n_o(\text{NH}_4\text{Cl}) - n(\text{NaOH})}$$

III. Pourquoi le pH de la solution tamponnée *ne change pas à la dilution*?

Parce que la proportion des concentrations des constituants dans le tampon reste constante à la dilution, bien que les concentrations mêmes des constituants diminuent évidemment.

IV. Considérons la notion «**Zone de l'action du tampon**».

La zone de l'action du tampon est le domaine de la variation du pH, dans lequel les propriétés du tampon se conservent, c'est-à-dire  $pH = pK_a \pm 1$  – c'est *la zone d'action du tampon*



L'échelle du pH

a) si  $C(\text{acide}) = C(\text{sel}) \rightarrow$   
 $\rightarrow \frac{C_a}{C_s} = 1 \rightarrow \lg \frac{C_a}{C_s} = 0 \rightarrow pH = pK_a$  – cette proportion de

$C_a/C_s$  est optimale;

b) si  $\frac{C_a}{C_s} = 10 \rightarrow \lg \frac{C_a}{C_s} = 1 \rightarrow pH = pK_a - 1$  – cette proportion de  $C_a/C_s$  est au *maximum possible*;

c) si  $\frac{C_a}{C_s} = 0,1 \rightarrow \lg \frac{C_a}{C_s} = -1 \rightarrow pH = pK_a + 1$  – cette proportion de  $C_a/C_s$  est au *minimum possible*.

V. Introduisons la notion de **la capacité tampon (ou pouvoir tampon)**, désignée par  $B \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ .

D'après la définition,  $B$  (la capacité tampon) est égale à la quantité d'équivalents – mole d'un acide fort ou d'une base forte, qui changent de 1 la grandeur de pH d'un litre de solution tamponnée.

$$B_a = \frac{n \left( \frac{1}{z} X \right)}{V_{\text{tampon}} \cdot |\Delta pH|}$$

où  $B_a$  est la capacité tampon à l'addition de petites quantités d'un acide fort.

$n \left( \frac{1}{z} x \right)$  c'est la quantité d'équivalents – moles d'un acide fort, [mol];

$V_{\text{tampon}}$  c'est le volume de la solution tampon, [l];

$\Delta pH$  c'est la variation de la valeur de pH.

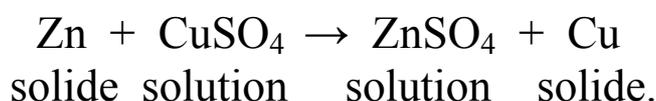
**$B$  diminue à la dilution du tampon!**

$B_b$  – la capacité tampon à l'addition de petites quantités de base forte.

$B_b = n\left(\frac{1}{z} x\right) / (V_{tampon} \cdot |\Delta pH|)$ , où  $n\left(\frac{1}{z} x\right)$  – la quantité d'équivalente-mole de base forte [mole].

## Thermodynamique des processus d'électrodes

Beaucoup de réactions chimiques sont des réactions d'oxydo-réduction. Considérons l'une de ces réactions. Soit la lame de Zn plongée dans la solution de  $\text{CuSO}_4$ . De ce fait il se produit la dissolution spontanée de Zn:



Le cuivre se précipite dans la solution. On peut écrire:

a)  $\text{Zn}^0 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$  – c'est le processus d'oxydation;

réd

b)  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$  – c'est le processus de réduction.

ox

Donc,  $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$ .

Avec cela, la solution se rechauffe, parce que cette réaction est une réaction exothermique ( $\Delta H_r < 0$ ): l'énergie chimique se transforme en énergie thermique. Ce processus est irréversible et la réaction ne fournit aucun travail utile qu'on désigne par  $W'$ .

*Peut-on utiliser l'énergie chimique pour accomplir un travail?*

*Peut-on transformer l'énergie chimique en énergie électrique?*

Cette transformation peut être réalisée à l'aide de **la pile** (un élément galvanique; une cellule galvanique).

*On appelle **pile** tout dispositif, qui permet d'obtenir un courant électrique en résultat d'une réaction chimique.*

Mais les processus d'oxydation et de réduction se déroulent dans les domaines différents de l'espace.

Les électrons passent du réducteur à l'oxydant par la chaîne électrique extérieure.

*La plus simple pile, c'est la pile de Daniell-Jacobi.* Elle est composée de deux électrodes (ou demi-pile): électrode **de zinc** et électrode **de cuivre**.

*L'électrode est un dispositif pour réaliser la réaction d'oxydo-réduction.*

Ces électrodes se distinguent par *la nature chimique* des substances, participant au processus d'électrode.

Il y a **4 groupes d'électrodes**:

1. *Les électrodes de première espèce.* Ces électrodes sont *réversibles* par rapport *au cation*, commun à la matière d'électrode.

Ça signifie que la concentration de ces ions dans la solution peut être variable.

Ce sont:

a) *des électrodes métalliques (par exemple, celles de Zn, de Cu, Ag, etc.);*

b) *des électrodes gazeuses (par exemple, l'électrode à hydrogène).*

2. *Les électrodes de deuxième espèce.*

Ces électrodes sont *réversibles* par rapport à *l'anion*, commun à la matière d'électrode. (*par exemple, l'électrode au chlorure d'argent et l'électrode au chlorure de mercure, etc.*).

3. *Les électrodes d'oxydo-réduction (par exemple, l'électrode à quinhydrone).*

4. *Les électrodes à ion spécifique (par exemple, l'électrode de verre).*

**Equilibre d'électrode.** Si deux différentes phases sont en contact (notamment: métal – solution saturée de son sel), alors il apparaît entre elles le domaine ayant les propriétés spécifiques, soit-disant couche interphase. Il y a lieu souvent une nouvelle répartition des charges électriques.

On distingue *trois causes* de cette répartition à la surface de séparation des phases:

- le transfert de la charge à travers la surface de séparation des phases.

Les électrons d'un métal passent dans une autre phase. De ce fait il survient la différence de contact de potentiels.

Les ions de réseau cristallin du métal passent dans la solution (ou au contraire);

- l'adsorption non équivalente des cations et des anions. Il y a lieu la achèvement de réseau cristallin;

- l'adsorption et orientation des molécules dipoles.

En résultat des facteurs il suivant le saut de potentiel  $\Delta\phi$ .

De quoi dépend le valeur et le signe de potentiel?

Elles dependent:

a) de la nature du métal;

b) de l'activité des ions du métal dans la solution;

c) de la température.

Selon la condition d'équilibre électrochimique entre deux phases en contact pour d'un ion  $i$  on peut écrire:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_i^0 + RT/ZF \ln a_i,$$

où  $\Delta\phi^0$  est le saut du potentiel à  $a_i = 1$ ;  $Z$  est le nombre des électrons, prenant part au processus d'électrode;  $F$  est le nombre de Faraday ( $\sim 96\,500$  C/mol);  $a_i$  est l'activité des ions du métal dans la solution.

Designons le saut de potentiel d'électrode  $\Delta\phi$  comme  $\phi_{Me^{z+}|Me}$ .

Alors  $\phi_{Me^{z+}|Me} = \phi_{Me^{z+}|Me}^0 + RT/ZF \ln a_{Me^{z+}} - c$  est l'équation de Nernst.

Plus tard nous étudierons cette équation en détail.

**Différence de potentiels au contact.** Le potentiel de contact ou différence de potentiels au contact, survient à la frontière  $Me-Me$  (métal-métal) et se définit par la différence de travaux d'extraction d'électron. Cette différence peut avoir une valeur considérable (jusqu'à quelques volts).

Il est nécessaire de tenir compte de la différence de potentiels au contact, parce que la chaîne électrochimique correctement couplée doit se terminer par les mêmes métaux. On l'obtient en résultat de la jonction des fils en cuivre à ces deux électrodes:  $Cu, Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu$ .

**Potentiel de diffusion.** Le potentiel de diffusion survient sur la surface de séparation de deux solutions d'électrolytes différent soit par la nature d'électrolyte soit par la concentration.

Ce potentiel est désigné par le pointillé vertical dans le schéma de la pile.

La différence en mobilité des ions d'électrolytes est la cause de diffusion. Les ions, qui ont la mobilité plus grande diffusent avec la vitesse plus grande dans la solution plus diluée.

C'est pourquoi la surface de contact de deux solutions se charge positivement du côté de la solution plus diluée, quand le cation se meut plus vite, que l'anion.

De ce fait il se forme une double couche diffusée électrique, qui est caractérisée par un saut approprié de potentiel de diffusion. Ce potentiel fait un apport déterminé dans la force électromotrice de la pile.

C'est pourquoi il est désirable de le diminuer ou de supprimer complètement. Pour diminuer l'influence du potentiel de diffusion on utilise soit-disant pont de sel, qui lie les solutions étudiées.

*Le pont de sel c'est un tube capillaire rempli de solution saturée de KCl ou de solution de  $NH_4NO_3$ .*

La mobilité des ions  $K^+$  et  $Cl^-$  ( $NH_4^+$  et  $NO_3^-$ ) est environ la même. La présence du pont de sel est désignée par deux pointillés verticaux ce qui indique que le potentiel de diffusion est réduit au minimum.

La réduction de potentiel de diffusion est expliquée par le fait suivant: sur les frontières entre la solution saturée de KCl et les solutions d'électrolytes il surviennent deux potentiels de diffusion, proches d'après leur valeurs absolues et ayant les signes différents. En règle générale il est impossible de supprimer complètement le potentiel de diffusion.

*La chaîne électrochimique est en équilibre, s'il y a l'équilibre aux frontières entre toutes les phases et le potentiel de diffusion est supprimé. Alors la chaîne de la pile correctement couplée de Daniell-Jacobi a l'aspect suivant.*

Le passage du courant électrique à travers la pile déséquilibre les électrodes. Ces électrodes, dont le potentiel diffère du potentiel équilibré s'appellent électrodes polarisées.

C'est pourquoi, la *FEM* est nécessaire pour mesure dans les conditions, où le courant électrique passant à travers la pile peut être considéré infiniment petit.

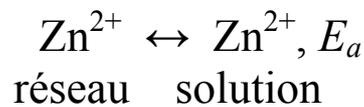
On y parvient en compensant la *FEM* de pile par la différence des potentiels externe inverse. C'est seulement une valeur

infiniment petite, qui distingue cette différence des potentiels de la *FEM* de la pile.

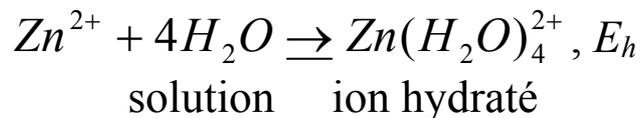
Alors les processus d'électrodes dans la pile se déroulent infiniment lentement et la réaction se déroulent dans la pile est réversible.

**Différence de potentiel métal-solution.** Soit une lame en métal, plongée dans la solution non saturée de son sel  $a_{Zn^{2+}} \approx 1$ .

Si deux phases (Mé – solution) se trouvent en contact, une certaine répartition des charges est possible. Soit  $E_a$  l'énergie de l'arrachement d'un ion ( $Zn^{2+}$ ) pour le processus:



et  $E_h$  est l'énergie de l'hydratation d'ion de Zn pour le processus:



Si  $E_h > E_a$ , les ions du métal passeront dans la solution. Grâce à ce passage la lame de métal se charge négativement ( $\varphi_s$ ), mais la solution se charge positivement ( $\varphi_1$ ) – *par exemple*, Zn (fig. 27).

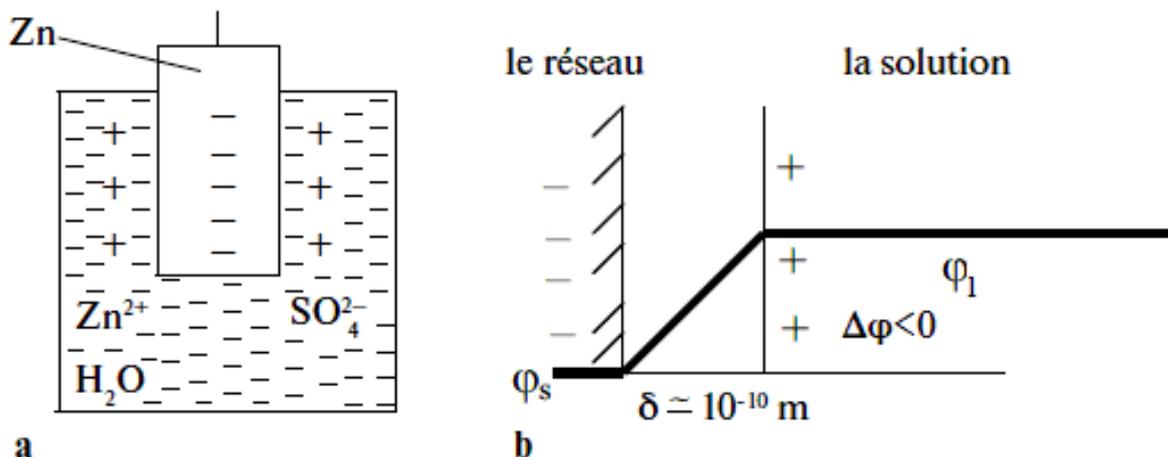
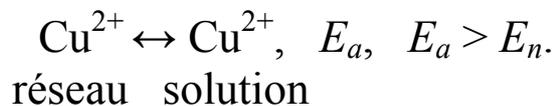
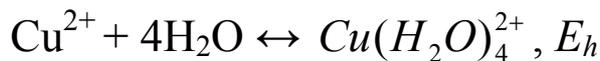


Fig. 27. L'électrode métallique de Zn

Un autre cas:  $E_h < E_a$  c'est l'électrode de Cu ( $a_{\text{Cu}^{2+}} \sim 1$ ).

L'ion de métal hydraté perd son enveloppe hydratée et entre dans le réseau cristallin



Graçe à ce passage la lame de métal se charge positivement ( $\varphi_s$ ), mais la solution se charge négativement ( $\varphi_l$ ) – fig. 28.

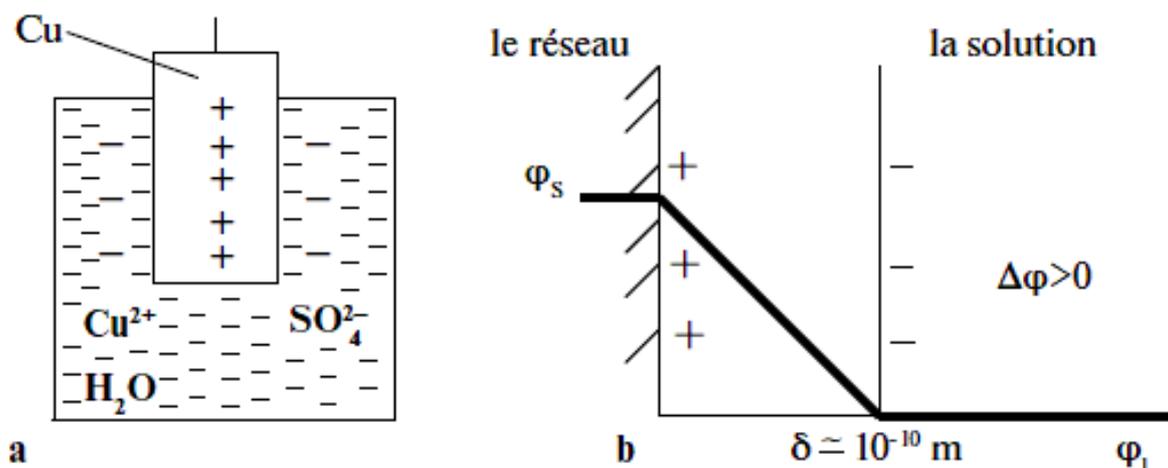


Fig. 28. L'électrode métallique de Cu

Donc, un métal peut se charger positivement, ainsi que négativement par rapport à la solution. Les interactions électrostatiques entre les ions passés en solution et *la lame à charges contraires* freinent ce passage et l'équilibre s'établit dans le système:  $\text{Me}^{Z+} + Z\bar{e} \leftrightarrow \text{Me}$ . Il se forme **une double couche électrique (DCE)** sur la surface de séparation Mé – solution et il survient une certaine *différence de potentiel* (ou saut du potentiel) entre le métal et le milieu aqueux. On la désigne par  $\Delta\varphi$ .

La valeur de  $\Delta\varphi$  dépend de la nature du métal, de la température et de l'activité des ions de  $\text{Me}^{Z+}$  dans la solution.

On peut calculer cette valeur à l'aide de l'équation de Nernst:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{\text{Me}^{Z+}},$$

où  $\Delta\varphi^0$  est le saut du potentiel à  $a_{Me^{z+}} = 1$ ;  $R$  est la constante du gaz (8,31 J/mol · K);  $T$  est la température, K;  $Z$  est le nombre des électrons, prenant part au processus d'électrode;  $F$  est le nombre de Faraday ( $\sim 96\,500$  C/mol);  $a$  est l'activité des ions du métal dans la solution.

Maintenant on peut représenter *la plus simple pile de Daniell-Jacobi*.

Voilà le schéma (fig. 29).

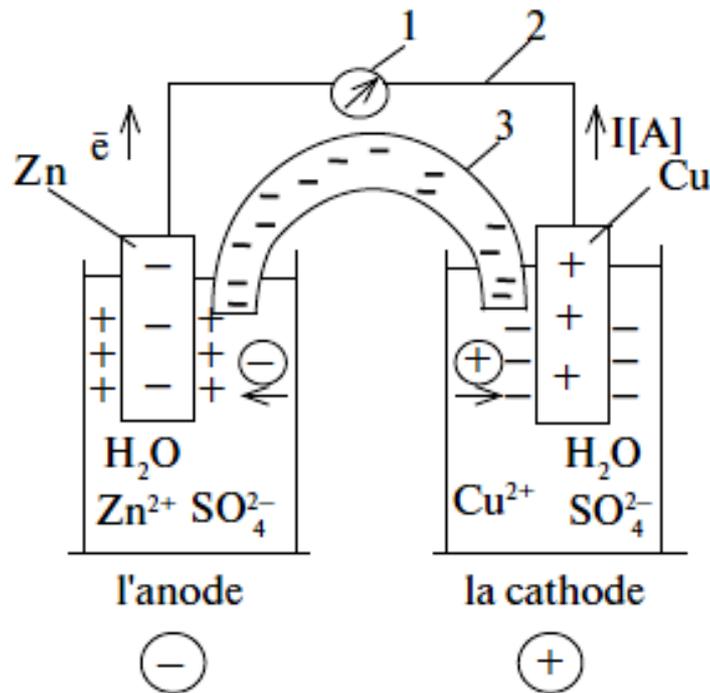
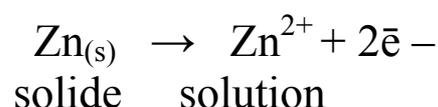


Fig. 29. La pile de Daniell-Jacobi:

- 1 – un appareil électrique
- 2 – la chaîne électrique extérieure
- 3 – le pont de sel (on le remplit de solution de KCl saturée)

Les électrons passent de l'électrode de Zn à l'électrode de Cu au moyen de la chaîne électrique extérieure. L'équilibre dans la couche électrique (*DCE*) est rompu. Pour l'établir de nouveau la lame de Zn *se dissout* en conformité avec la réaction:

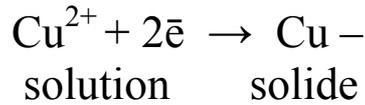
Anode:



*c'est le processus d'oxydation.*

Alors les cations de Cu se déchargent sur l'électrode de Cu en dégageant le cuivre métallique:

Cathode:



*c'* est le processus de réduction.

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ , *c'* est le processus sommaire, ayant lieu dans la pile. Donc, si on effectue cette réaction dans une pile, les processus d'oxydation et de réduction *se déroulent séparément* sur des électrodes données. Un appareil (1) enregistre le courant électrique et la différence des potentiels sur les extrémités:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{cathode}} - \Delta\varphi_{\text{anode}} = FEM,$$

où *FEM* est la force électromotrice.

La différence des potentiels entre les électrodes est *maximale*, si ce processus est réversible.

Nous désignons *FEM* par *E* et  $\Delta\varphi_{\text{cathode}}$  par  $\varphi_{\text{cathode}}$ ,  $\Delta\varphi_{\text{anode}}$  par  $\varphi_{\text{anode}}$ .

Alors  $E = \varphi_{\text{cathode}} - \varphi_{\text{anode}}$  Quel travail se produit par la pile?

- a) *C'* est le transport des électrons dans la chaîne extérieure;
- b) *c'* est le transport des ions dans la chaîne intérieure.

### Ecriture conventionnelle de la pile

1. *E* (ou *FEM*) d'une pile doit être supérieure à 0,  $E > 0$  (*c'* est-a-dire,  $\varphi_{\text{cathode}} > \varphi_{\text{anode}}$ ). *C'* est pourquoi on décrit la pile de façon que l'électrode *négative* s'installe à *gauche* et l'électrode *positive* à *droite*. Le signe d'électrode se détermine par le signe du métal.

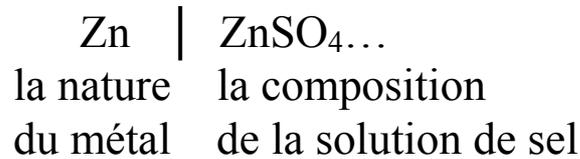
*Par exemple:*

Zn – électrode se charge «-» à  $a(\text{ZnSO}_4) = 1$  – *c'* est l'anode;

Cu – électrode se charge «+» à  $a(\text{CuSO}_4) = 1$  – *c'* est la cathode.

2. On trace la ligne verticale et on indique la composition de la solution de sel, qui se met en contact avec le métal.

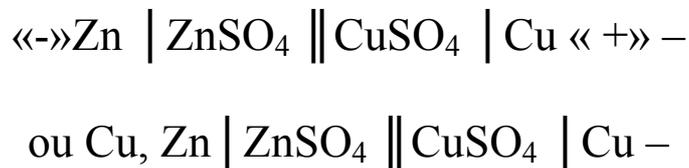
*Par exemple:*



3. On trace deux lignes verticales  $\parallel$  et on indique la composition de la solution de sel, qui se met en contact avec le métal chargé positivement (*par exemple*,  $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4\dots$ ). Ces deux lignes présentent l'écriture conventionnelle du pont de sel. Il faut utiliser le pont de sel pour que la chaîne électrique soit fermée et la potentiel de diffusion entre les solutions étudiées soit considérablement diminué.

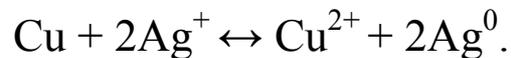
4. On trace une ligne verticale et on indique la nature (la matière) du métal, chargé plus positivement, que le métal d'anode.

*Par exemple:*



pour la diminution du potentiel de contact entre Zn et Cu.

**Devoir.** Donner l'écriture conventionnelle de la pile, dans laquelle il se produit la réaction suivante:



1. Qu' est-ce que l'oxydant? le réducteur dans cette réaction?

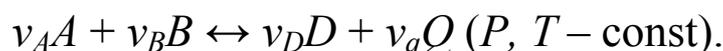
2. Quel processus a lieu sur l'anode?  
sur la cathode?

3. Quelle électrode est l'anode?  
la cathode?

4. Quelle est l'écriture conventionnelle de la pile?

## Thermodynamique de la pile

La réaction *réversible* se produit dans la pile:



Quelle est la liaison entre la *FEM* de la pile et le travail effectué maximal par la pile?

Le travail effectué dans ces conditions par la pile est égal à:  $W'_{max} = q \cdot E$ , où  $q$  est la quantité d'électricité transportée. Alors pour 1 mole des ions dont la charge est égale à  $Z$ , on peut écrire:  $q = Z \cdot F$ , où  $F$  est le nombre de Faraday,  $F = 96\,485$  C/mol ( $\sim 96\,500$  C/mol). On peut aussi dire que c'est le nombre des électrons, participant à la réaction redox.

$$\text{Alors } W'_{max} = Z \cdot F \cdot E.$$

Si la pile fonctionne réversiblement du point de vue de thermodynamique ( $P, T$  sont constantes et le courant est petit à négliger) en conformité avec la 2<sup>ème</sup> loi de thermodynamique, on peut écrire  $-\Delta G_{réaction} = W'_{max}$  c'est-à-dire la diminution d'énergie de Gibbs est égale au travail effectué maximal.

Alors  $-\Delta G_{réaction} = Z \cdot F \cdot E = W'_{max}$  pour 1mole de substance transportée.

$$\text{Ainsi } E = \frac{-\Delta G_r}{Z \cdot F}.$$

On peut écrire l'équation de l'isotherme de réaction chimique pour la réaction donnée:  $\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \Pi_a$ , où  $\Delta G_r^0$  est la variation de l'énergie de Gibbs standard pour la réaction donnée;  $\Pi_a$  est la corrélation stoechiométrique des activités des participants à la réaction donnée:

$$\Pi_a = \frac{a_D^{\nu_D} \cdot a_Q^{\nu_Q}}{a_A^{\nu_A} \cdot a_B^{\nu_B}} \rightarrow \Pi_a = \frac{\Pi_{a,j}}{\Pi_{a,i}},$$

où  $\Pi_{a,j}$  est le produit stoechiométrique des activités des substances-produits;

$\Pi_{a,i}$  est le produit stoechiométrique des activités des substances-réactifs.

$$\text{Alors } E_r = \frac{-\Delta G_r^0}{Z \cdot F} - \frac{RT}{Z \cdot F} \ln \Pi_a = \frac{-\Delta G_r^0}{Z \cdot F} + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln \frac{\Pi_{a,j}}{\Pi_{a,i}}.$$

Soit  $E^0$  est la *FEM* standard.

$$\text{Alors } E^0 \equiv \frac{-\Delta G_r^0}{Z \cdot F} \quad \text{et} \quad E_r = E^0 + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln \frac{\Pi_{a,i}}{\Pi_{a,j}} \quad \text{c'est}$$

**l'équation de Nernst pour la *FEM* d'une pile.**

Mais  $-\Delta G_r^0 = RT \ln K_a$  et  $E^0 = \frac{RT}{Z \cdot F} \ln K_a$  où  $K_a$  est la constante thermodynamique de l'équilibre de la réaction donnée.

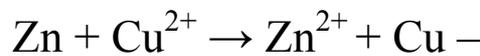
$$\text{Soient } T = 298 \text{ K, alors } \frac{R \cdot T}{F} \ln X = \frac{R \cdot T \cdot 2,3}{F} \lg X.$$

$$\text{Donc, } \frac{8,31 \cdot 298 \cdot 2,3}{96485} = 0,059.$$

$$E_r = E^0 + 0,059 \lg \frac{\Pi_{a,i}}{\Pi_{a,j}} \quad \text{pour } Z = 1.$$

$$E_r = E^0 + 0,0295 \lg \frac{\Pi_{a,i}}{\Pi_{a,j}} \quad \text{pour } Z = 2.$$

*Par exemple:* la pile de Daniell-Jacobi:



la réaction donnée,  $Z = 2$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

$$E_r = E_r^0 + 0,0295 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \cdot a_{\text{Cu}}}; \quad E_r = E_r^0 + 0,0295 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

c'est l'équation de Nernst pour la *FEM* de la pile de Daniell-Jacobi, parce que  $a_{\text{Zn,solide}} = a_{\text{Cu,solide}} = 1$ .

$$\text{Mais } E_r^0 = \varphi_{\substack{\text{cathode}(\text{tabl.}) \\ \text{électrode} \\ \text{deCu}}}^0 - \varphi_{\substack{\text{anode}(\text{tabl.}) \\ \text{électrode} \\ \text{deZn}}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1(V).$$

$$\text{Soit } a_{\text{Cu}^{2+}} = a_{\text{Zn}^{2+}} = 1, \text{ alors } E_r = E_r^0.$$

En cas général:  $a_A = a_B = a_D = a_Q = 1$ ,  $\Pi_{a,i} = 1$ ;  $\Pi_{a,j} = 1$ ,  
 $E_r = E_r^0$  – pour **les conditions standard**.

En sachant la valeur de  $E_r^0$ , on peut calculer la constante de l'équilibre de la réaction électrochimique:

$$K_a = e^{\frac{E^0 \cdot Z \cdot F}{RT}}.$$

## Potentiels d'électrodes

A l'heure actuelle on ne possède pas de méthode théorique ou expérimentale qui permettrait de déterminer le potentiel dans une électrode isolée.

Cependant il suffit de connaître des valeurs conventionnelles, qui caractérisent les potentiels des diverses électrodes isolées par rapport au potentiel d'une électrode choisie comme électrode de référence.

On utilise en tant qu'une électrode de référence *l'électrode standard à hydrogène*.

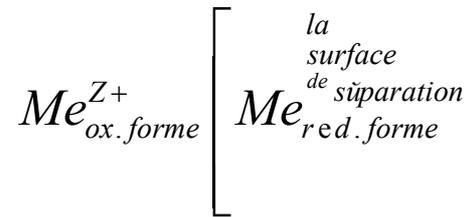
*La FEM de la pile, constituée d'une électrode donnée et d'une électrode standard à hydrogène s'appelle **potentiel d'électrode, désignée par  $\varphi$*** .

*Les potentiels standard ( $\varphi^0$ ) de quelques électrodes à 25 °C sont donnés dans le guide de référence.*

## Classification des électrodes

### I. *Electrodes de -i<sup>ère</sup> espèce.*

a) Les électrodes métalliques telles que:



Il est d'usage d'écrire, la réaction d'électrode comme le processus de réduction ou celui de cathode:  $Me^{Z+} + Ze \leftrightarrow Mé.$   
On peut écrire l'équation de Nernst pour ces électrodes:

$$\varphi_{Me^{Z+}/Me} = \varphi_{Me^{Z+}/Me}^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{Z+}}, \text{ si } a_{Me^{Z+}} = 1,$$

$$\varphi_{Me^{Z+}/Me} = \varphi_{Me^{Z+}/Me}^0.$$

Si  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\varphi_{Me^{Z+}/Me} = \varphi_{Me^{Z+}/Me}^0 + \frac{0,059}{Z} \lg a_{Me^{Z+}}.$

b) Les électrodes à gaz (*par exemple*, l'électrode à hydrogène)  $H^+ \Big|_{ox} H_2.Pt \Big|_{Réé}.$

La réaction d'électrode:  $H^+ + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{2}H_2.$  Cette réaction a lieu sur la surface de la lame de Pt, couverte de Pt métallique dispersée. L'hydrogène se dissout bien dans la Pt et se désagrège partiellement en atomes.  $H_{2gaz} \leftrightarrow 2H_{adsorption} \leftrightarrow 2H^+ + 2\bar{e}.$

Dans ce cas a lieu soit la réaction d'oxydation des atomes de H, soit la réaction de réduction des ions  $H^+$ :

$$\varphi_{H^+|H_2,Pt} = \varphi_{H^+|H_2,Pt}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H^+}{P_{H_2}^{1/2}}$$

c'est l'équation de Nernst.

$P_{H_2}$  c'est la pression d'hydrogène gazeux.

On s'est entendu, que  $\varphi_{H^+/H_2, Pt}^0 = 0$ , alors

$$\varphi_{H^+/H_2, Pt} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}}$$

c'est le potentiel d'électrode à hydrogène non standard.

Si le  $P_{H_2} = 1 \text{ atm} (1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa})$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ; on peut écrire:

$$\varphi_{H^+/H_2, Pt} = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = 0,059 \lg a_{H^+}.$$

En se rappelant, que  $\text{pH} = -\lg a_{H^+}$ , on peut écrire;

$\varphi_{H^+/H_2, Pt} = -0,059 \text{ pH}$  – pour la solution diluée.

*Exercice:* Quelle est l'écriture conventionnelle de la chaîne électrochimique pour mesurer le potentiel de l'électrode de Cd? ( $\varphi_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,28V$ ) de l'électrode de Ag? ( $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,80V$ ) Les solutions des sels:  $Cd(NO_3)_2$ ;  $AgNO_3$ .

## 2. Electrodes de 2<sup>ième</sup> espèce.

*Ce sont les électrodes, réversibles par rapport à l'anion.*

Ces électrodes sont composées de 3 phases:

a) c'est un métal (*par exemple*, Ag, Hg). Ce métal est la *première phase*;

b) ce métal est couvert de son sel peu soluble (*par exemple*,  $AgCl$ ,  $Hg_2Cl_2$ ). Ce sel est la *deuxième phase*;

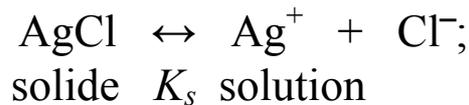
c) ce métal, couvert de son sel est plongé dans la solution, contenant un électrolyte bien soluble avec les mêmes anions, que le sel. Cette solution est la *troisième phase*.

*Par exemple:* considérons l'électrode au chlorure d'argent.

a) L'écriture conventionnelle:  $Cl^- | AgCl, Ag$ ;

b) La réaction d'électrode:  $AgCl + \bar{e} \leftrightarrow Ag + Cl^-$ . Il y a l'équilibre entre les particules neutres (Ag) et les cations de Ag du sel peu soluble.

Il y a aussi l'équilibre entre les anions dans la phase solide et les anions, se trouvant dans la solution:



où  $K_s$  est la constante d'équilibre ou la constante de solubilité.

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-].$$

Le potentiel d'électrode peut être exprimé par l'équation de Nernst:

Puisque  $a_{\text{Ag}} = a_{\text{AgCl}} = a \left( \begin{array}{l} \text{phase} \\ \text{solide} \end{array} \right) = 1$ , on peut écrire:

$$\varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

L'électrode au chlorure d'argent est utilisée comme électrode de référence grâce à la stabilité du fonctionnement de l'électrode.

Quand  $a(\text{KCl}) = 1$ , nous avons

$$\varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}}^o = 0,222 \text{ V}.$$

Quand  $C(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/l}$ , nous avons

$$\varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,24 \text{ [V]}.$$

Pour la solution de KCl, saturée:

$$\varphi_{\text{Cl}^- / \text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,201 \text{ [V]}.$$

Encore une électrode de 2<sup>ème</sup> espèce, utilisée comme électrode de référence, s'appelle *électrode au calomel*.

### 3. Electrodes d'oxydo-réduction (électrodes redox).

L'électrode redox se présente comme un métal inerte plongé dans la solution, contenant la forme oxydée et la forme réduite de la même substance. On utilise comme un métal inerte la Pt; l' Au; l' Hg.

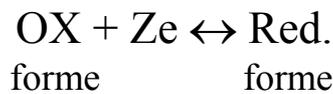
*Par exemple:* la Pt est plongée dans la solution, contenant les sels suivants: FeCl<sub>3</sub> et FeCl<sub>2</sub>.

Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> | Pt – écriture conventionnelle de cette électrode.

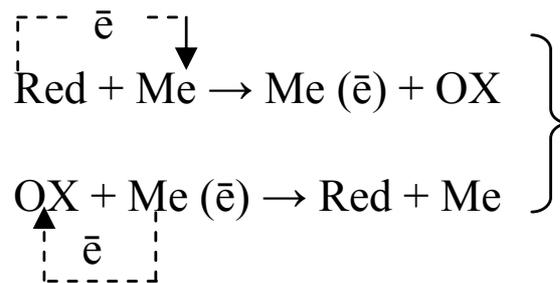
forme forme

OX Réd

Dans ce cas l'équilibre est assuré par les électrons.



Le metal sert d'intermediaire entre ces deux formes:



l'équilibre s'établit entre les électrons dans le métal et les électrons dans ces deux formes.

On peut écrire l'équation de Nernst pour le potentiel de l'électrode de Pt:

$$\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{Z \cdot F} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

**c'est l'équation de Nernst.**

Si  $a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$ , nous avons  $\varphi_{\text{ox/red}} = \varphi_{\text{ox/red}}^0$ .

Est-ce que la forme oxydée ou la forme réduite peut être égale à 0? C'est impossible, parce que  $\ln 0$  n'existe pas.

Par conséquent, au moins une quantité minimale d'une de ces deux formes doit être présente dans la solution.

Les électrodes redox sont divisées:

- a) en électrodes simples;
- b) en électrodes complexes.

*Par exemple:*

a)  $\text{FeCl}_3, \text{FeCl}_2|\text{Pt}; \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6], \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]|\text{Pt}$ .

La réaction de l'électrode:  $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

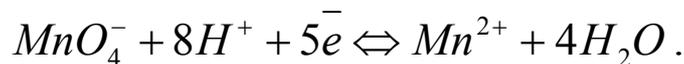
Le potentiel de l'électrode et dans ce cas **l'équation de Nernst:**

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}.$$

Le potentiel d'une électrode simple ne dépend que de l'activité des OX et Red formes.

b)  $\text{KMnO}_4, \text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4|\text{Pt}$  est une l'électrode complexe.

La réaction de l'électrode:



Le potentiel de l'électrode:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

c'est **l'équation de Nernst**, où  $\varphi = \varphi = f(a_{\text{H}^+})$

Si  $a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = 1$  et  $a_{\text{H}^+} = 1$  (pH = 0), alors  $\varphi = \varphi^0$ .

Considérons encore une électrode redox complexe:

– l'électrode à quinhydrone.

La Pt est plongée dans la solution saturée de la quinhydrone.

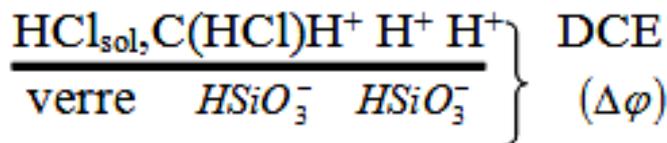


## Electrodes à l'ion spécifique

Ces électrodes sont réversibles par rapport aux ions, qui se sorbent par le membrane demi – perméable (solide ou liquide).

Considérons l'une de ces électrodes: *électrode de verre, utilisée pour les mesures du pH.*

Lorsqu'on plonge une surface de verre dans une solution acide, les ions  $H^+$  de celle-ci se remplacent partiellement par les ions alcalins du réseau du verre.



en bref :  $H^+_{sol} \leftrightarrow H^+_v$ .  $Na^+_v + H^+_{sol} \rightleftharpoons H^+_v + Na^+_{sol}$  c'est la réaction sur la surface de verre.

La différence de potentiel apparaît entre la solution et du verre. Cette différence de potentiel est déterminée par l'acidité de la solution.

On donne à l'électrode la forme d'une boule à parois très minces (fig. 30).

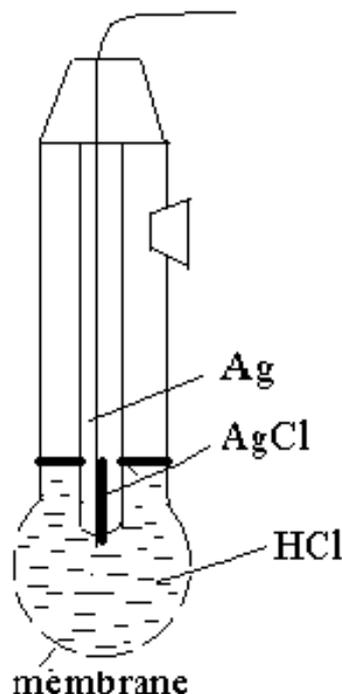
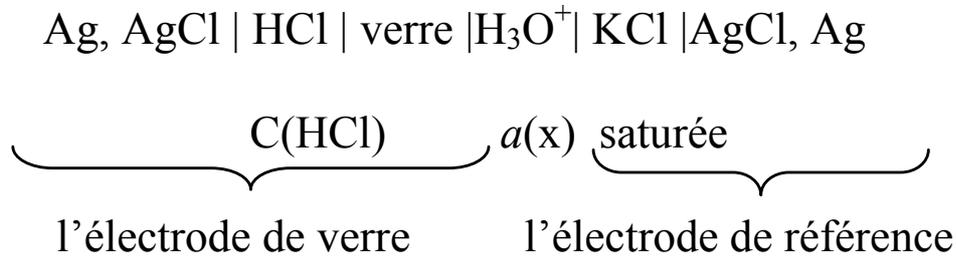


Fig. 30. Le schéma de l'électrode de verre

A l'intérieur il y a un liquide (HCl, C(HCl)<sub>connu</sub> dans lequel on trempe un fil d'Ag, recouvert de AgCl (l'électrode de 2<sup>ème</sup> type). L'électrode de verre est plongée dans le liquide dont le pH doit être mesuré et dans lequel on introduit également l'électrode de référence. Alors on peut écrire la chaîne électrique:



$$\varphi_V = \varphi_V^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} = \varphi_V^0 - 0,059 \text{pH} .$$

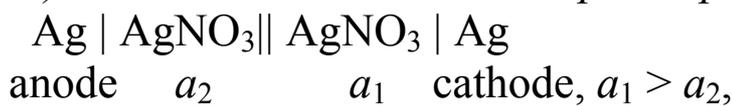
$\varphi_V^0$  est déterminé à l'aide des solutions tamponnées standard.

### Classification des chaînes électrochimiques

Selon la nature des processus ayant lieu dans les électrodes les chaînes électrochimiques sont divisées en chaînes chimiques et en chaînes de concentration.

Pour avoir une chaîne de concentration on utilise deux solutions du même électrolyte, mais à différentes concentrations et on y met les mêmes électrodes. Considérons quelques exemples de ces chaînes:

A) *Chaînes réversibles avec la participation du cation.*



$a$  – activité d'ions d'argent

a)  $\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}^0 - c$  est la réaction de la cathode  
solution    réseau

b)  $\text{Ag}^0 \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \bar{e} - c$  est la réaction de l'anode  
réseau    solution

Les ions d'argent se précipitent sur l'électrode d'argent. Cette électrode fonctionne comme une cathode. L'électrode d'Ag se dissout. Cette électrode fonctionne comme une anode. Il survient le courant, qui existe jusqu'à ce que les activités dans ces deux solutions soient les mêmes.

On peut calculer de FEM, en utilisant l'équation:

$$E = RT/ZF \ln a_1/a_2.$$

B) *Chaines réversibles avec la participation de l'anion.*



anode  $a_2$   $a_1$  cathode  $a_1 < a_2$

$a$  – activité d'ions de  $\text{Cl}^-$ .

a)  $\text{AgCl} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$  – c'est la réaction de la cathode;

b)  $\text{Ag} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} + \bar{e}$  – c'est la réaction de l'anode.

solide solution

Il survient le courant, qui existe jusqu'à ce que les activités de  $\text{Cl}^-$  dans ces deux solutions soient les mêmes.

L'équation de Nernst pour ce cas a l'aspect suivant:

$$E = RT/ZF \ln a_2/a_1.$$

c) *Chaines d'amalgame.* Ce sont chaînes où les amalgames du même métal à différentes concentrations, sont plongés dans la même solution.  $a_1, a_2$  ce sont les activités de Zn dans l'amalgame. Soit  $a_1 > a_2$ .



$a_1$   $a_2$

b) anode a) cathode

a)  $\text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e} \leftrightarrow \text{HgZn}$  b)  $\text{HgZn} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \bar{e}$

solution amalgame

Le zinc passe de l'amalgame plus concentré en l'amalgame moins concentré.

La *FEM* se forme en résultat du processus au cours duquel les activités deviennent égales (en résultat de l'égalisation des activités).

$$E = RT/ZF \ln a_1/a_2 \approx RT/ZF C_1/C_2.$$

## Méthodes d'analyse électrochimique

Les méthodes d'analyse électrochimique sont fondées sur les réactions d'électrode et sur le transport d'électricité à travers la solution étudiée.

Au cours de l'analyse on établit la dépendance des valeurs des paramètres mesurés de la solution, tels que sa résistance ( $R$ ), conductivité molaire ( $\lambda_c$ ), conductivité spécifique ( $\alpha$ ), *FEM*, pH etc.) en fonction de la quantité de substance déterminée dans la solution étudiée.

On distingue 2 types des méthodes d'analyse:

1) Les méthodes d'analyse, quand on utilise la différence extérieure des potentiels (*par exemple*, la méthode d'analyse conductométrique);

2) Les méthodes d'analyse, quand on n'utilise pas la différence extérieure des potentiels. La pile galvanique est une source de l'énergie électrique (*par exemple*, la méthode d'analyse potentiométrique).

On distingue aussi:

– Les méthodes directes;

– Les méthodes indirectes d'analyse.

*Méthodes directes.* On mesure une caractéristique physico-chimique comme fonction dépendant de la concentration de la solution et on y détermine le contenu de la substance analysée.

*Par exemple:* il y a une solution d'acide faible. Comment déterminer les caractéristiques physico-chimiques de cette solution, telles que:  $C$  (mol/l);  $\lambda$  ( $\text{Cm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $\alpha$  ( $\text{Cm} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $\alpha$ ;  $K_a$ ; pH etc.?

A l'aide de la cellule conductométrique on mesure la résistance de la solution étudiée et on calcule.

$$\alpha = K_{cell}/R \rightarrow \lambda_c = \alpha/C(x) \rightarrow \alpha = \lambda_c/\lambda_c^\circ \rightarrow$$

$$\rightarrow K_a = C \cdot \lambda_c^2/\lambda_c^\circ (\lambda_c^\circ - \lambda_c) \rightarrow \text{pH} = 1/2 pK_a - 1/2 \lg(C).$$

On utilise le graphique calibré pour déterminer la concentration  $C(x)$  de la solution. A l'axe d'abscisses on porte  $\alpha$  ou  $1/R$  (fig. 31).

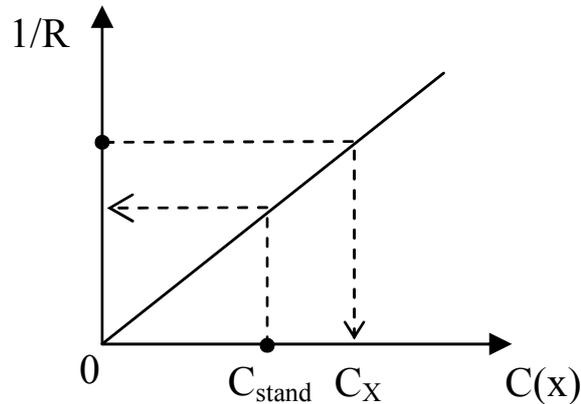


Fig. 31. Le graphique calibré

Ensuite on mesure  $\alpha$  des solutions étudiées, et à l'aide du graphique calibré on trouve la valeur de la concentration cherchée.

b) A l'aide de la pile on mesure le pH de la solution d'acide – c'est la méthode de potentiométrie directe.

Soit la chaîne électrochimique:



Grâce à cette chaîne on mesure le pH de la solution étudiée et on calcule la concentration de  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $\text{pH} = -\lg a[\text{H}_3\text{O}^+]$ . En utilisant le graphique calibré  $\text{pH (ou } E) = f(\lg C_{stand})$  on détermine la concentration de la solution étudiée. Ensuite on peut calculer  $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+]/C_a$ ;  $K_a = \alpha^2 \cdot C_a / (1 - \alpha)$ .

*Les méthodes indirectes sont le titrage conductométrique et le titrage potentiométrique.* Ces méthodes permettent de déterminer la concentration de la solution étudiée à l'aide des courbes de titrage. Considérons le titrage conductométrique d'un acide fort (substance à titrer) par une base forte (titreur).

*Par exemple:*  $\text{HCl} + \text{NaOH}_{(\text{titreur})} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  – c'est la réaction étudiée



et  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$  ( en bréf).

La substance dont la concentration est inconnue s'appelle la substance à titrer (*par exemple*, HCl). La substance dont la concentration exacte est connue s'appelle titreur (*par exemple*, NaOH). On peut contrôler tout titrage au cours duquel il se forme la substance peu dissociée (H<sub>2</sub>O) en mesurant la conductibilité de la solution titrée. La dépendance de la conductibilité de la solution (ou la valeur  $1/R$ , qui est proportionnelle à  $\kappa$ ) comme fonction du volume du titreur ajouté s'appelle *la courbe du titrage conductométrique* (fig. 32).

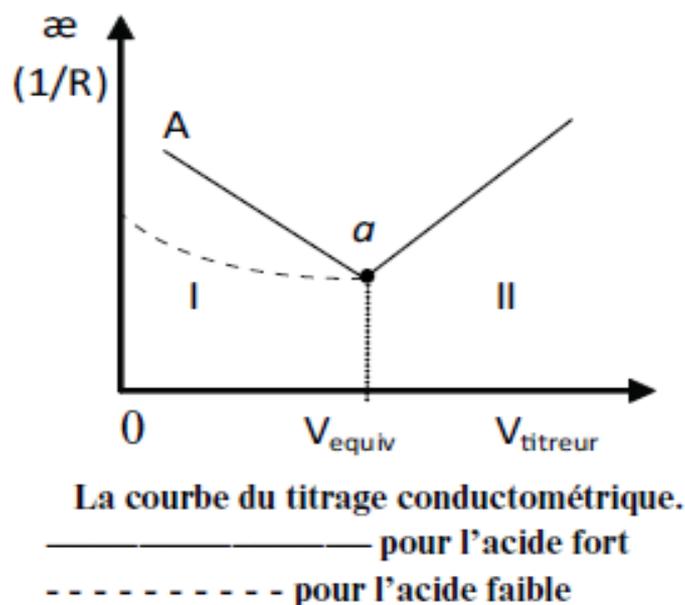


Fig. 32. La courbe du titrage conductométrique

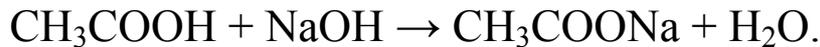
Au cours du titrage la conductibilité de la solution diminue (le domaine I), parce que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  hautement mobiles ( $\lambda_{\text{H}^+}^\circ = 350 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ ) se remplacent par les ions moins mobiles du titreur ( $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ = 50 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ ).

Après le point d'équivalence (le domaine II) la conductibilité électrique de l'acide fort augmente aux dépens de la base forte, parce que les ions d'hydroxyde s'accumulent dans la solution ( $\lambda_{\text{OH}^-}^\circ = 205 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ ).

Dans le point d'équivalence  $\kappa$  atteint la valeur minimale. Donc, sur la courbe du titrage on observe l'inflexion, qui correspond au point d'équivalence (fig. 32, point *a*). Le volume du titreur, correspondant au point d'équivalence, s'appelle *le volume équivalent du titreur* ( $V_{\text{equiv}}$ ).

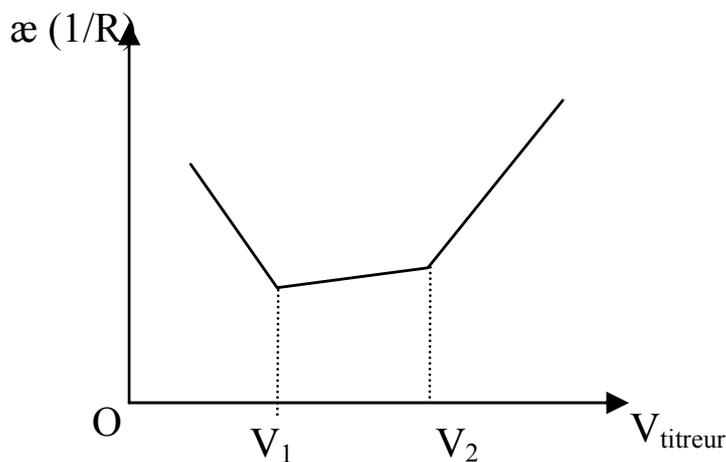
Maintenant considérons le titrage conductométrique d'un acide faible par une base forte.

*Par exemple:*



Dans ce cas la conductibilité électrique diminue d'abord en résultat de la disparition des ions  $\text{H}^+$ . L'ionisation de l'acide faible est supprimée par les ions du sel ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) bien dissociant. Les courbes conductométriques ont une pente douce dans le domaine I et jusqu'au point d'équivalence on observe l'augmentation linéaire de la conductibilité électrique ( $\lambda^\circ_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 41 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ ). A la dilution de l'acide faible son degré de dissociation augmente et les courbes du titrage ont la forme propre à l'acide fort (fig. 32).

Si on titre le mélange d'un acide fort et d'un acide faible, la première inflexion et par conséquent, le premier point d'équivalence correspond à la quantité d'un acide fort titré. En ce moment la dissociation d'un acide faible est supprimée (fig. 33).



**Fig. 33. La courbe du titrage conductométrique du mélange d'un acide fort et d'un acide faible**

Les calculs de la courbe du titrage sont suivants:

a)  $C(1\text{HCl}) = C(1\text{NaOH}) \cdot V_1/V_{\text{sol.}}$ , où  $V_{\text{sol.}}$  est le volume du mélange;

$$b) C(1\text{CH}_3\text{COOH}) = C(1\text{NaOH}) \cdot (V_2 - V_1)/V_{\text{sol}}.$$

Considérons la courbe du titrage potentiométrique du système redox:



Soit  $\text{FeCl}_3$  le titreur, et soit  $\text{SnCl}_2$  la substance titrée.

D'après la loi d'équivalent:

$$C(1\text{FeCl}_3) \cdot V_{\text{equiv}} = C\left(\frac{1}{2}\text{SnCl}_2\right) \cdot V_{\text{sol}}(\text{SnCl}_2)$$

Le graphique:  $\varphi_{\text{eq.}} = f(V_1)$  est représenté sur fig. 34.

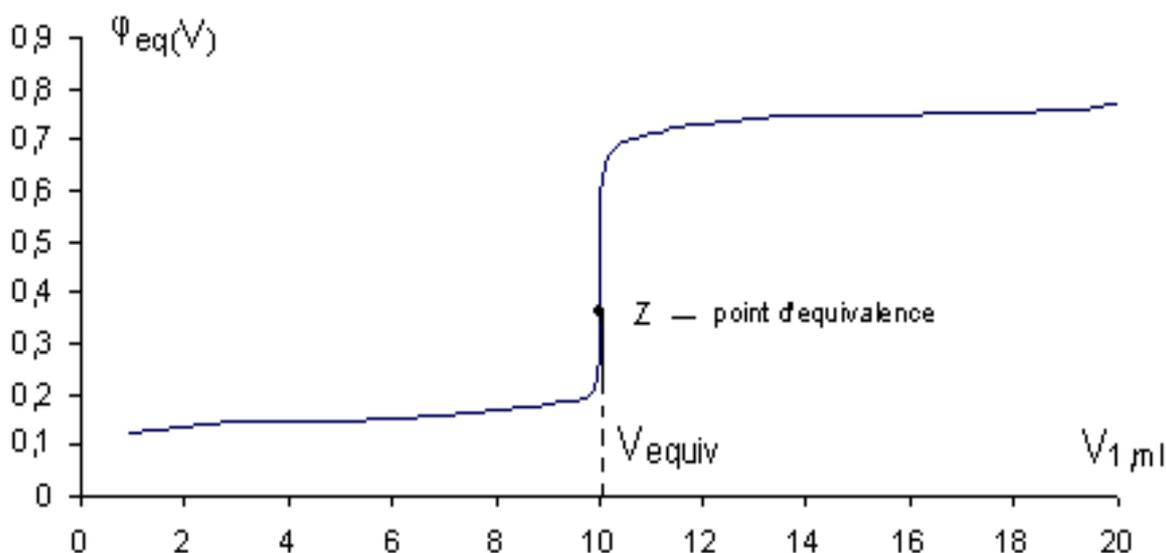


Fig. 34. La variation du potentiel d'équilibre au cours de l'addition de  $\text{Fe}^{3+}$  dans la solution de  $\text{Sn}^{2+}$

## CINÉTIQUE CHIMIQUE

La cinétique chimique est la branche de la chimie qui étudie les vitesses et les mécanismes de réactions. Les vitesses de réactions caractérisent l'évolution des systèmes chimiques en fonction du temps; le mécanisme d'une réaction est la suite, plus ou moins simple, des étapes successives d'une transformation glo-

bale. La thermodynamique classique ignore le facteur du temps, et n'autorise que des raisonnements à l'échelle macroscopique. La cinétique chimique porte sur les structures moléculaires, la nature des liaisons, la probabilité des rencontres entre les molécules, atomes ou ions des espèces réagissants, basés sur l'expérience (mesure des vitesses de réaction) se développant à l'échelle moléculaire.

La cinétique des systèmes homogènes (un tel système ne comporte qu'une seule phase au cours de son évolution) est d'une étude expérimentale plus facile et obéit à des lois plus générales que celles des systèmes hétérogènes. Nous nous préoccupons essentiellement de la cinétique homogène et plus particulièrement des réactions en phase gazeuse.

### Vitesse de réaction

Soit la réaction  $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_D D$ , où  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_D$  sont des coefficients stoechiométriques. Les concentrations  $C_A$ ,  $C_B$  et  $C_D$  de  $A$ , de  $B$  et de  $D$  varient en fonction du temps. Leur évolution permet de définir la vitesse de la réaction: c'est la variation de concentration soit des réactifs, soit des produits rapportés à l'intervalle unitaire du temps.

On distingue la vitesse moyenne ( $\bar{V}$ ) et la vitesse instantanée ( $V$ ) de la réaction.

La vitesse moyenne, c'est le rapport de la diminution de la concentration de la substance initiale (ou l'augmentation de la concentration du produit) au temps, pendant lequel cette diminution (ou cette augmentation) a lieu (fig. 35).

La vitesse instantanée de la réaction à un moment donné, c'est la variation de la concentration par rapport à l'intervalle infiniment petit du temps:

$$V_{t_1} = -\frac{dC_A}{dt} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}(180 - \alpha) \text{ (fig. 35);}$$

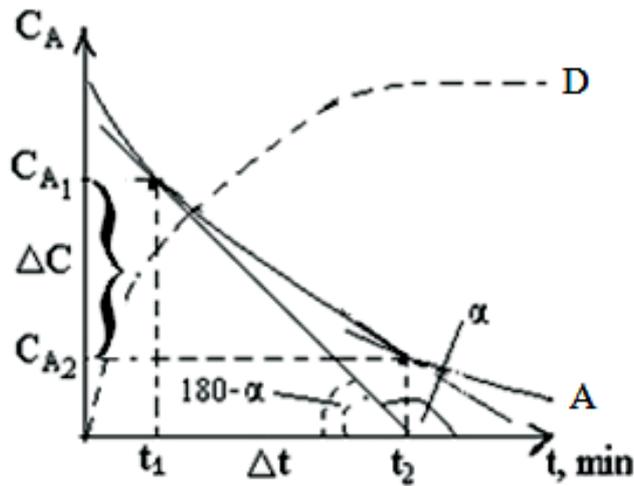


Fig. 35. La variation de la concentration d'une substance initiale (A) ou d'un produit (D) en fonction du temps

$$V_{t_2} = -\frac{dC_A}{dt} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right], \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{temps}} \right];$$

$$\bar{V}_{t_2-t_1} = -\frac{C_{A_2} - C_{A_1}}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}} \right].$$

### Principe fondamentale de la cinétique chimique

La vitesse d'une réaction chimique dépend de la nature des réactifs, de leur concentration, de leur pression, de la température, de la présence du catalyseur, du milieu dans lequel la réaction chimique a lieu.

La relation entre la vitesse d'une réaction et la concentration des réactifs est exprimée par le principe fondamental de la cinétique chimique suivant lequel à *température constante la vitesse d'une réaction chimique est à tout moment directement proportionnelle au produit des concentrations des réactifs.*

Le principe fondamental de la cinétique chimique est aussi appelé *la loi d'action de masse pour la vitesse de la réaction chimique.*

Si la réaction ci-dessus est simple, c'est-à-dire, cette réaction se produit en un stade conformément à l'équation stoechio-

métrique, alors la vitesse de cette réaction sera:

$$V = K \cdot C_A^{v_A} \cdot C_B^{v_B},$$

où  $K$  – c'est la constante de vitesse.

Si  $C_A = C_B = 1$  mol/l, on obtient  $V = K$ : la constante de vitesse est la vitesse d'une réaction, lorsque les concentrations des réactifs sont égales à 1.

La constante de vitesse dépend de tous les facteurs qui exercent l'influence sur la vitesse d'une réaction à l'exception des concentrations des réactifs.

De nombreuses réactions chimiques se produisent en quelques stades, c'est-à-dire elles sont complexes. Si la réaction ci-dessus est complexe, alors on écrit le principe fondamental de la cinétique chimique comme:  $V = K \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B}$ , où  $n_A$ ,  $n_B$  sont les exposants de puissance, déterminés expérimentalement.

La cinétique chimique distingue les réactions chimiques par *leur moléularité et par leur ordre*.

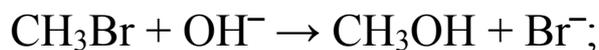
*La moléularité d'une réaction simple est déterminée par le nombre de molécules, qui entrent simultanément à l'interaction chimique.*

Suivant le nombre de molécules qui y prennent part, les réactions chimiques se divisent en réactions:

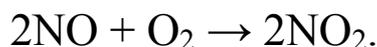
1) *monomoléculaires – par exemple:*



2) *bimoléculaires – par exemple:*



3) *trimoléculaires – par exemple:*



*La somme des exposants des puissances des concentrations dans l'équation de vitesse est appelée l'ordre d'une réaction. On*

le désigne par  $n$ , et  $n = n_A + n_B$ , où  $n_A$  et  $n_B$  sont les ordres partiels de  $A$  et de  $B$ . On distingue *les réactions du premier, du second et du troisième ordre*. Il existe encore *des réactions d'ordre nul et des réactions dont l'ordre est fractionnaire et négatif*.

Alors pour les réactions simples la molécularité et l'ordre de réaction coïncident, c'est-à-dire:  $n = \nu_A + \nu_B$ .

*Par exemple:*



$$-\frac{dC}{dt} = K_1 \cdot C_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}.$$

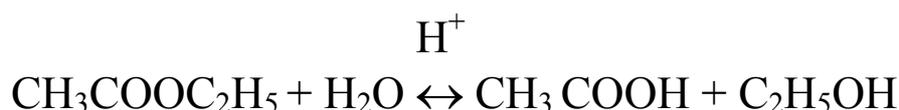
Cette réaction est la réaction monomoléculaire et du premier ordre.

Donc, pour les réactions simples les grandeurs de  $n$  sont les valeurs numériques intégrales et positives.

*Si la réaction est complexe et se produit en plusieurs stades, sa vitesse est limitée par la vitesse du stade le plus lent.*

L'ordre de la réaction dépend des conditions de sa réalisation: la concentration, la pression des réactifs. S'il y a l'excédent d'un des réactifs, sa concentration est pratiquement constante dans le temps, c'est pourquoi l'ordre de la réaction diminue de 1.

*Par exemple:* la réaction d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle:



est la réaction simple et bimoléculaire, donc, c'est la réaction du deuxième ordre:

$$-\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C_{\text{écher}} \cdot C_{\text{eau}}, n = 2.$$

A l'excédent de l'eau on peut écrire  $-\frac{dC}{dt} = K_2' \cdot C_{\text{écher}}$ , où

$$K_2 = K_2' \cdot C_{\text{eau}}.$$

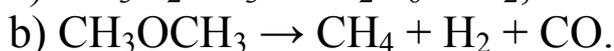
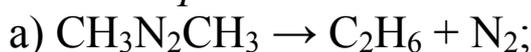
Donc, l'ordre de la réaction est égal à 1.

Alors nous allons établir les lois d'évolution des réactions simples en milieu homogène gazeux, irréversibles du premier et du deuxième ordres et aussi de l'ordre nul.

### Réactions irréversibles du premier ordre

Ce sont les réactions de décomposition de molécules  $A$  en molécules plus petites:  $A \rightarrow B + C$ .

*Par exemple:*



L'équation différentielle de la réaction monomoléculaire est:

$$V = -\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A.$$

Soit  $a$  (ou  $C_{A,0}$ ) la concentration molaire initiale de  $A$ ,  $x$  la diminution globale de la concentration à l'instant  $t$ ; à cet instant  $C_{A,t} = a - x$ . Alors  $-\frac{d(a-x)}{dt} = K_1(a-x)$  ou  $\frac{dx}{dt} = K_1(a-x)$ .

Par séparation des variables nous avons:  $\frac{dx}{a-x} = K_1 dt$ .

C'est l'équation différentielle de la vitesse de la réaction simple du premier ordre. Intégrons cette équation entre l'instant initial, où  $x = 0$  et l'instant  $t$ :  $\int_0^x \frac{dx}{a-x} = K_1 \int_0^t dt$ .

Nous avons  $\ln \frac{a}{a-x} = K_1 t$ . On peut écrire comme ça:

$$\ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} = K_1 t.$$

La forme donnée nous montre, que si nous portons sur un diagramme le temps  $t$  en abscisses et  $\ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}}$  en ordonnées nous obtenons une droite de pente  $K_1$ :

$$K_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C_{A,0}}{C_{A,t}} \text{ (fig. 36, a).}$$

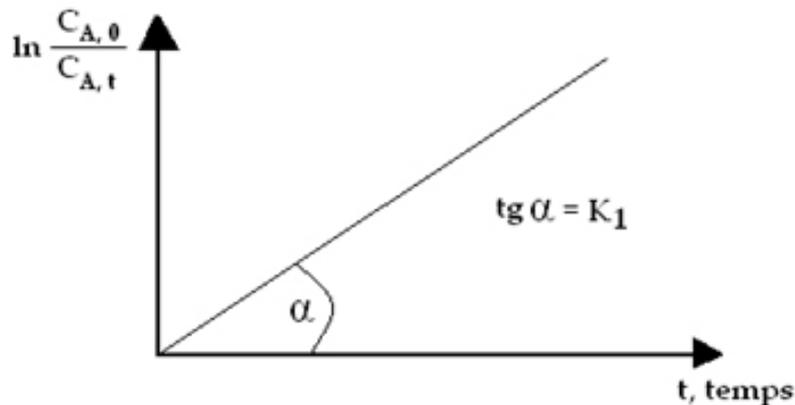


Fig. 36, a. La dépendance de  $\ln C_{A,0}/C_{A,t}$  du temps

Les dimensions de la constante de vitesse se réduisent à  $t^{-1}$ , celle-ci s'exprime, par exemple, en  $\text{min}^{-1}$ .

On peut écrire aussi:  $\ln C_{A,t} = \ln C_{A,0} - K_1 \cdot t$ .

Alors nous avons le graphique:  $\ln C_{A,t} = f(t)$  (fig. 36, b) et  $\text{tg} \alpha = -K_1$  ou  $\text{tg}(180 - \alpha) = K_1$ .

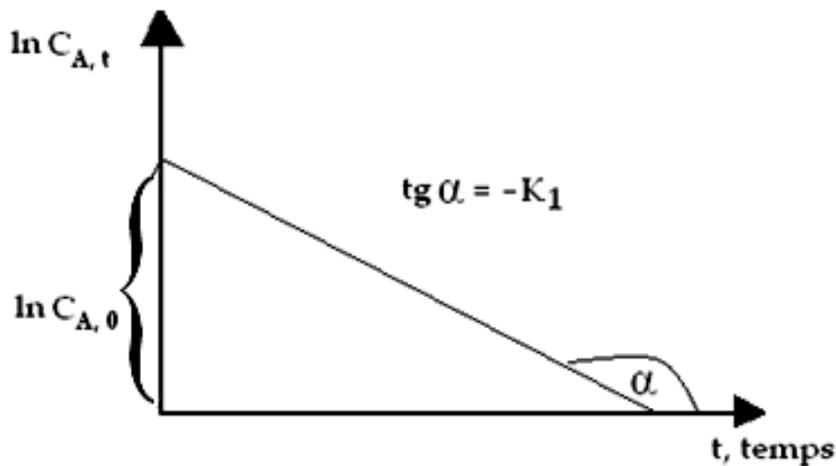


Fig. 36, b. La dépendance de  $\ln C_{A,t}$  du temps

L'équation  $\ln \frac{a}{a-x} = K_1 t$  peut être encore écrite:

$$a - x = a \cdot e^{-K_1 \cdot t} \text{ et } x = a (1 - e^{-K_1 \cdot t})$$

ou  $C_{A,t} = C_{A,0} \cdot e^{-K_1 \cdot t}$  c'est la forme exponentielle.

Alors nous avons le graphique (fig. 37).

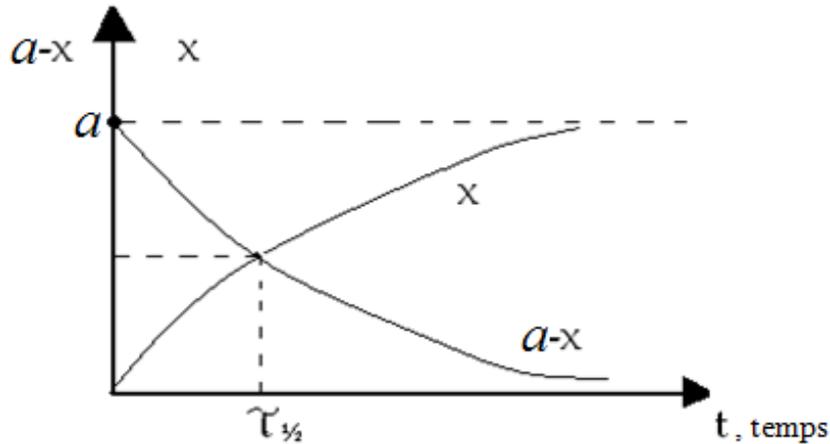


Fig. 37. La courbe cinétique d'une substance initiale ( $a - x$ ) et d'un produit ( $x$ ) en fonction du temps

Donc, la diminution de la substance initiale  $A$  (ou  $a - x$ ) et l'augmentation du produit  $B$  (ou  $x$ ) varient suivant la loi exponentielle.

Dans le point d'intersection de deux courbes au moment du temps  $\tau$  nous avons:  $a - x = x$  et  $x = \frac{a}{2}$ , c'est-à-dire, au moment

du temps  $\tau$  la moitié de substance  $A$  a réagi:  $C_{A,t} = \frac{C_{A,0}}{2}$ .

C'est pourquoi le temps  $\tau$  s'appelle *le temps de demi-réaction*. On le désigne par  $\tau_{1/2}$ .

$$\text{Alors } \tau_{1/2} = \frac{1}{K_1} \ln \frac{C_{A,0}}{\left(\frac{C_{A,0}}{2}\right)} = \frac{\ln 2}{K_1} \text{ et donc, } \tau_{1/2} = \frac{0,69}{K_1}.$$

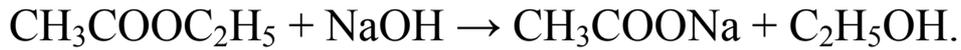
Il faut noter, que  $\tau_{1/2}$  ne dépend pas de la concentration initiale de la réaction.

### Réactions irréversibles du deuxième ordre

Elles peuvent être de deux types:

- a)  $2A \rightarrow D$ ;
- b)  $A + B \rightarrow D$ .

Par exemple:



L'équation différentielle de la réaction bimoléculaire est:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_2 C_A C_B.$$

Si les concentrations initiales de  $A$  et  $B$  sont égales, nous avons:  $-\frac{dC_A}{dt} = K_2 C_A^2$ .

Séparons les variables:  $-\frac{dC_A}{C_A^2} = K_2 dt$ .

Intégrons cette équation:  $\frac{1}{C_A} = K_2 t + \text{const}$  - c'est le cas de

l'intégration indéfinie.

Après l'intégration, compte tenu des conditions initiales ( $t = 0, C_A = C_{A,0}$ ) nous avons:  $\frac{1}{C_{A,t}} - \frac{1}{C_{A,0}} = K_2 t$  - c'est le cas

de l'intégration définie, ou  $\frac{1}{C_{A,t}} = \frac{1}{C_{A,0}} + K_2 t$  - c'est l'équation

d'une droite dans les coordonnées:  $\frac{1}{C_{A,t}}; t$  (fig. 38).

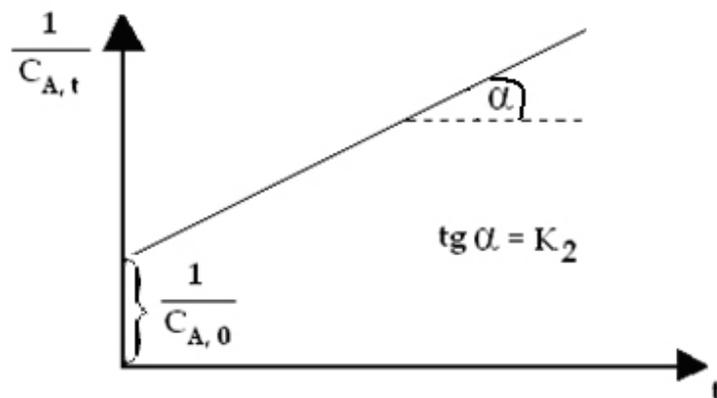


Fig. 38. La dépendance de  $1/C_{A,t}$  du temps

On peut écrire cette équation comme ça :

$$C_{A,t} = \frac{C_{A,0}}{1 + C_{A,0} \cdot K_2 t} \quad (\text{fig. 39}).$$

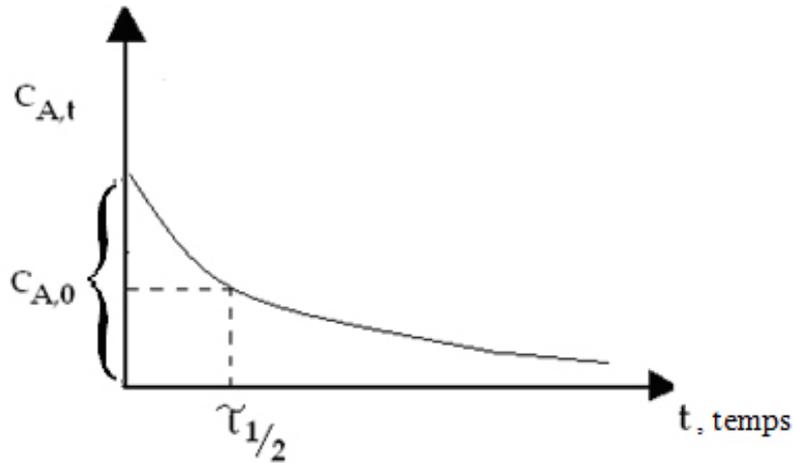


Fig. 39. La courbe de la réaction du deuxième ordre

Ecrivons aussi l'expression pour la constante de vitesse de la réaction du II<sup>ième</sup> ordre :

$$K_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{C_{A,0} - C_{A,t}}{C_{A,0} \cdot C_{A,t}} \right).$$

Unité de mesure de  $K_2$ :  $\frac{l}{\text{mol} \cdot \text{temps}}$ .

Le temps de demi-réaction est  $\tau_{1/2} = \frac{1}{K_2 \cdot C_{A,0}}$  c'est-à-dire,

*le temps de demi-réaction est contrairement proportionnelle à la concentration initiale du réactif.*

Quelquefois une réaction bimoléculaire ( $n = 2$ ) se comporte comme une réaction monomoléculaire simple, parce que la concentration d'un de deux réactifs ne varie pratiquement pas.

*Par exemple:* à l'hydrolyse de saccharose la concentration de l'eau est pratiquement invariable du fait de son excès par comparaison avec la quantité de saccharose.

## Réactions irréversibles de l'ordre nul

Ce sont les réactions catalytiques quand la vitesse de la réaction est déterminée par la concentration de catalyseurs, mais à la concentration du réactif.

*Par exemple:* la réaction fermentative de l'hydrolyse de glucose:



Le catalyseur est le levain.

L'équation cinétique différentielle dans ce cas est

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_0.$$

Intégrons cette équation:

$$-\int dC_A = K_0 \int dt; -C_A = K_0 t + const$$

c'est le cas de l'intégration indéfinie.

Compte tenu des conditions initiales ( $t = 0, C_A = C_{A,0}$ ) nous avons:

$$C_{A,t} = C_{A,0} - K_0 \cdot t.$$

C'est l'équation d'une droite dans les coordonnées:  $\frac{1}{C_{A,t}}; t$

(fig. 40).

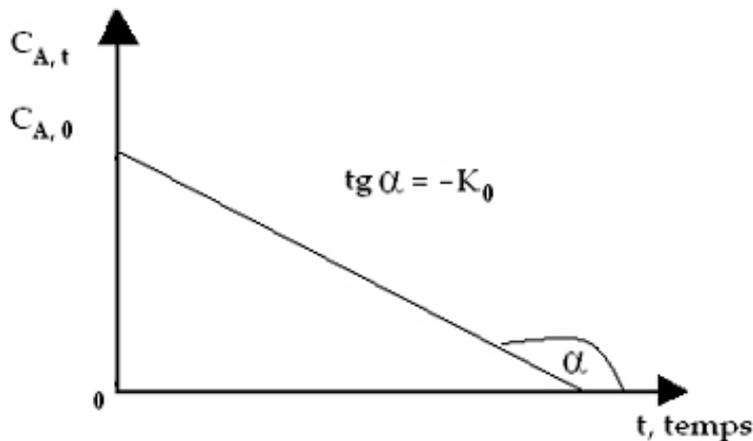


Fig. 40. La courbe cinétique de la réaction de l'ordre nul

L'expression pour la constante de vitesse de la réaction d'ordre nul a la forme suivante:

$$K_0 = \frac{C_{A,0} - C_{A,t}}{t}.$$

Unité de mesure de  $K_0$ :  $\frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{temps}}$

Le temps de demi-réaction:

$$\tau_{1/2} = \frac{C_{A,0}}{2K_0}.$$

Donc, *le temps de demi-réaction est proportionnel à la concentration initiale du réactif.*

### **Variation de la vitesse de réaction en fonction de la température. Règle de Van't Hoff. Loi d'Arrhénius**

C'est un fait d'expérience déjà ancien prouvant que la vitesse de réaction augmente très rapidement, si la température s'élève (fig. 41).

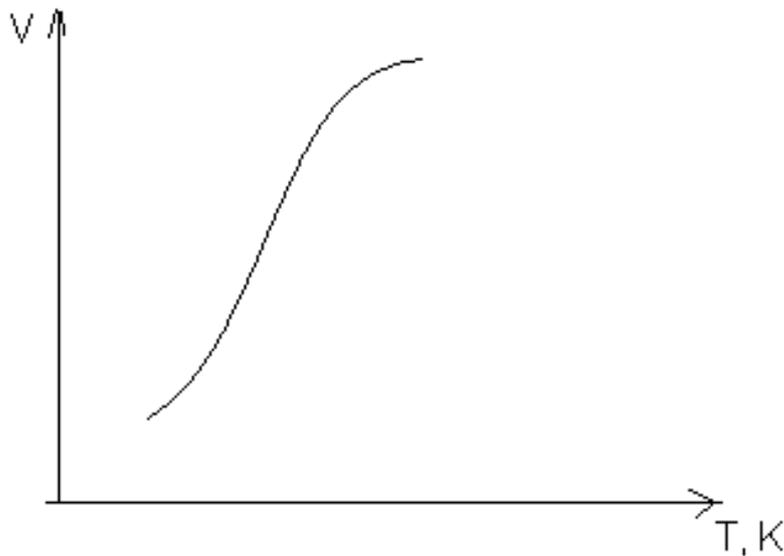


Fig. 41. **L'influence de la température sur la vitesse de réaction**

En général la vitesse de réaction croît en progression géométrique, quand la température croît en progression arithmétique.

L'élévation de la température augmente la vitesse des réactions en modifiant leur constante de vitesse  $K$ .

On caractérise l'augmentation de la vitesse d'une réaction résultant d'une élévation de température par *le coefficient de température de la vitesse de réaction* ( $\gamma_{10}$ ), qui montre de combien de fois croît la vitesse de réaction à une élévation de température de  $10^\circ$ .

Le coefficient de température est différent pour différentes réactions. A température ordinaire sa valeur est comprise entre 2 et 4 pour la majorité des réactions chimiques.

Alors:

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \gamma_{10} = 2 \div 4 -$$

c'est *la règle de Van't Hoff*, où  $V_T$  et  $V_{T+10}$  sont les vitesses de réaction à température  $T$  et  $T + 10$ .

On peut écrire:

$$\frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma_{10} = 2 \div 4 -$$

c'est *la règle de Van't Hoff*.

Alors  $\frac{t_T}{t_{T+10}} = \gamma_{10} = 2 \div 4$ , où  $t_T$  et  $t_{T+10}$  sont les temps

d'expérience à  $T$  et  $T + 10$ .

Si  $\Delta T \neq 10$ , on écrit:

$$\frac{V_{T+\Delta T}}{V_T} = \frac{K_{T+\Delta T}}{K_T} = \gamma_{10}^{\frac{\Delta T}{10}} .$$

Sur les intervalles habituellement accessibles (300 à 350 K), la constante de vitesse  $K$  suit d'habitude (mais pas toujours) la loi trouvée empiriquement par Arrhénius (1899):

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}},$$

où  $A$  – c'est la constante ( $A$  est appelé facteur de fréquence ou multiplicateur préexponentiel);

$E_a$  – c'est l'énergie d'activation de la réaction. Unité de mesure

$$\left[ \frac{J}{mol} \right], \left[ \frac{kJ}{mol} \right].$$

Les énergies d'activation habituellement rencontrées ont des valeurs comprises entre 10 et 150 kJ/mol.

Une grande énergie d'activation est toujours accompagnée de faibles valeurs de  $K$ , une petite énergie d'activation – de grandes valeurs de  $K$ .

Cette forme de la loi d'Arrhénius s'appelle la *forme exponentielle* ou la forme intégrée.

Alors on peut écrire la forme différentielle de la loi d'Arrhénius comme ça:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

où  $R$  – c'est la constante molaire des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ).

Comme  $E_a$  est une grandeur positive à une température, nous avons:

$$\frac{d \ln K}{dT} > 0 -$$

c'est le coefficient de température de la réaction. Quand  $T$  s'élève, le coefficient de température de la réaction augmente.

Faisons l'intégration de cette équation, supposant que  $E_a$  ne dépend pas de température dans le domaine étudié:

$$a) \int d \ln K = \frac{E_a}{R} \int \frac{dT}{T^2};$$

$\ln K = \text{const} - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$  – c'est le cas de l'intégration indéfinie de la loi d'Arrhénius.

On peut déterminer  $E_a$  à l'aide de graphique:

$$\ln K = \ln K \left( \frac{1}{T} \right) \text{ (fig. 42).}$$

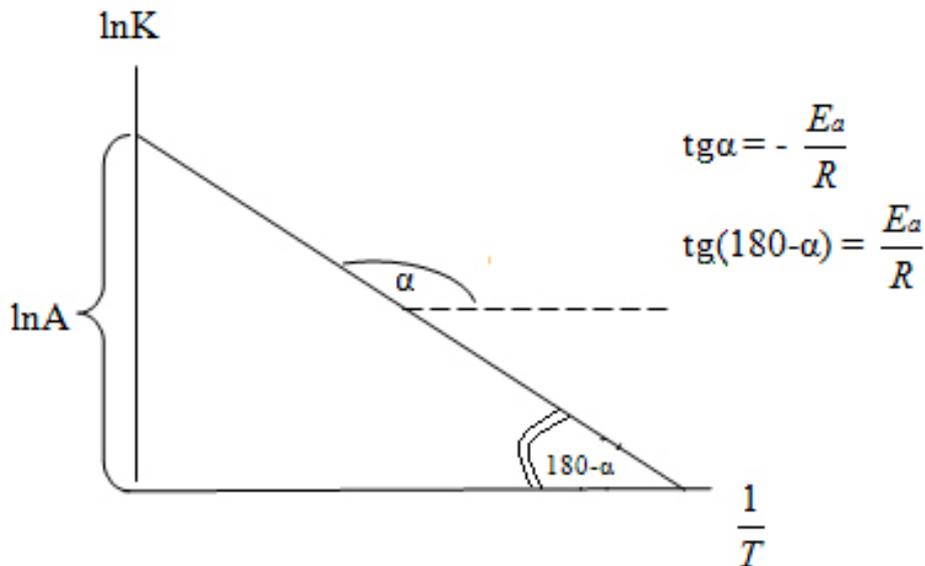


Fig. 42. La dépendance:  $\ln K = f(1/T)$

$$\ln K = \text{const} - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \text{ ou } \ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T},$$

où  $A$  est le multiplicateur préexponentiel.

b) Admettons que la variation de la température a lieu dans un certain intervalle des températures (de  $T_1$  jusqu'à  $T_2$ ).

Alors nous avons:

$$\int_{\ln K_{T_1}}^{\ln K_{T_2}} d \ln K = \frac{E_a}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \text{ et } \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

ou  $\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$  – c'est le cas de l'intégration définie de la loi d'Arrhénius.

Ou peut calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction:

$$E_a = \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} R \cdot \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right).$$

Il y a la liasion entre  $\gamma_{10}$  et  $E_a$ . Ecrivons:

$$\frac{V_{T+10}}{V_T} = \frac{K_{T+10}}{K_T} = \gamma_{10} = \frac{Ae^{-\frac{E_a}{R \cdot (T+10)}}}{Ae^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}}.$$

$$\text{Alors } \gamma_{10} = e^{\frac{E_a}{R \cdot T} - \frac{E_a}{R \cdot (T+10)}} = e^{\frac{10 \cdot E_a}{R \cdot T \cdot (T+10)}};$$

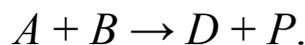
$$\ln \gamma_{10} = \frac{10E_a}{RT(T+10)}.$$

$$\text{Donc, } \ln \gamma_{10} \approx \frac{10E_a}{RT^2}.$$

Comme les vitesses de réaction sont très sensibles aux variations de la température, une étude cinétique nécessite que la température soit maintenue strictement constante au cours d'une expérience.

### **Interprétation cinétique de la loi d'Arrhénius. Théorie de l'activation par choc**

Considérons une réaction simple du deuxième ordre (réaction bimoléculaire) en milieu homogène gazeux.



Il est évident que la condition nécessaire de la réaction est qu'il se produise des rencontres entre les molécules des deux espèces.

D'après la théorie cinétique des gaz le nombre  $N$  de telles collisions par unité de temps et par unité de volume est proportionnel aux concentrations (et aux pressions partielles) de  $A$  et de  $B$ . Si l'on admet que tous les chocs entre les molécules de  $A$  et de  $B$  sont suivis de transformations chimiques, on calcule une vitesse de réaction  $V$  (proportionnelle à  $N$ ), toujours beaucoup plus grande que la vitesse mesurée  $v$  ( $\frac{V}{v}$  varie de  $10^{12}$  à  $10^{20}$ ).

Nous devons en conclure que *le nombre  $n$  de chocs efficaces*, qui s'accompagnent de réaction est très petit par rapport à  $N$ , puisque  $\frac{n}{N} = \frac{v}{V}$ . Avant le choc les molécules possédaient une énergie cinétique de translation, de rotation, et de vibration.

Arrhénius émit l'hypothèse que toutes les collisions ne sont pas efficaces, mais seulement celles, dans lesquelles les molécules activées participent, molécules ayant au moins une énergie, dite *énergie d'activation*  $E_a$ , supplémentaire à l'énergie moyenne.

*L'excédent d'énergie supplémentaire à l'énergie moyenne que doivent posséder les molécules pour que leur collision donne lieu à la formation de nouvelles molécules est appelé énergie d'activation de la réaction considérée,  $\left[ \frac{kJ}{mol} \right]$ .* Les molécules possédant cette énergie sont dites *molécules activées*. Le nombre des chocs efficaces  $n$  ayant l'énergie  $E_a$  se soumet de la loi de distribution des énergies de molécules de Boltzman:

$$n = N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Formulons la thèse principale de la théorie d' Arrhénius:  **$v$  est directement proportionnelle à  $n$ .**

$$v = p \cdot n \text{ à } C_A = C_B = 1 \text{ mol / l ,}$$

où  $p$  est *le facteur stérique, compris entre zéro et 1, qui dépend de la forme et d'une certaine disposition relative des molécules.*

Alors

$$v = p \cdot N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot C_A \cdot C_B -$$

c'est l'équation théorique d'Arrhenius, où  $p \cdot N$  est  $A$  (le coefficient préexponentiel d'équation empirique d'Arrhenius).

A mesure que croît la température, le nombre de molécules activées augmente. Il s'ensuit que la vitesse de la réaction chimique doit augmenter à l'évolution de la température; on constate en effet que la vitesse des réactions chimiques augmente à l'évolution de la température.

Etudions graphiquement la signification physique de l'énergie d'activation.

Soit  $U$  l'énergie interne. Soient  $U_{m(A+B)}$  et  $U_{m(D+P)}$  l'énergie interne moyenne des réactifs et des produits correspondants de la réaction.

Soit  $U_{min}$  la réserve d'énergie minimale que doivent posséder les molécules pour que leurs rencontres aboutissent à une interaction chimique (fig. 10 *a, b*).

a) Si  $U_{m(A+B)}$  est supérieur à  $U_{m(D+P)}$ , la réaction est *exothermique* et sa variation d'énergie interne  $\Delta U_{m,r}$  est négative:

$$Q_{v,r} = \Delta U_{m,r} = U_{m(D+P)} - U_{m(A+B)} < 0,$$

où  $Q_{v,r}$  est la chaleur de la réaction directe à  $V$ ,  $T = \text{const}$ . C'est le cas de la transformation représentée sur la fig. 10, *a*, lu de gauche à droite.

Pour passer de l'état I(initial) à l'état II (final) le système doit franchir le barrière énergétique ( $U_{min} - U_{m(A+B)}$ ), mais se barrière énergétique est l'énergie d'activation de la réaction directe  $\vec{E}_a$  (fig. 43, *a*, courbe 1).

Pour passer de l'état II à l'état I le système doit franchir le barrière énergétique ( $U_{min} - U_{m(D+P)}$ ), mais se barrière énergétique est l'énergie d'activation de la réaction inverse  $\overleftarrow{E}_a$ .

Parce que  $\vec{E}_a < \overleftarrow{E}_a$  nous avons le cas de la transformation lu de gauche à droite.

*Seules les molécules actives, qui jouissent au moment de la rencontre de l'excès d'énergie nécessaire ( $\geq \vec{E}_a$ ) peuvent entrer*

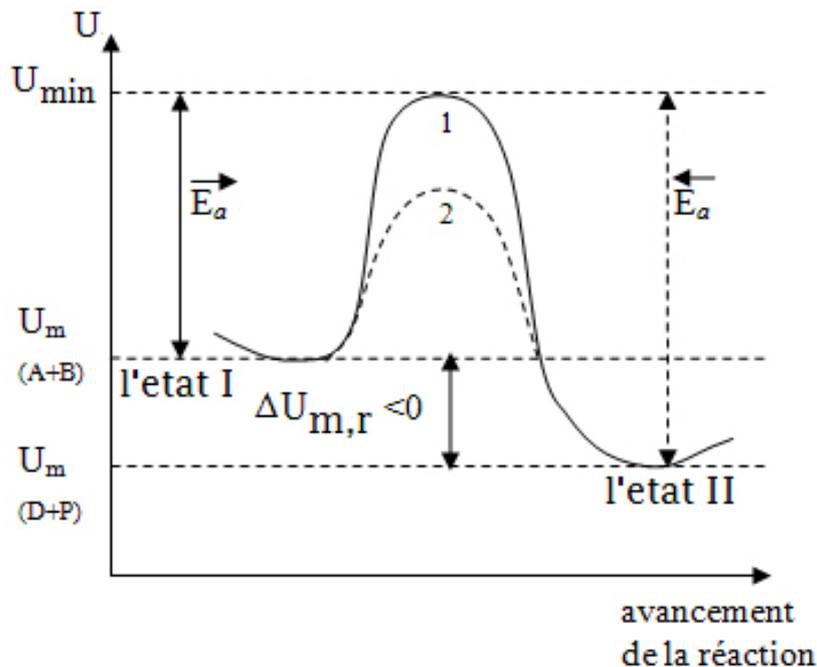


Fig. 43, a. La définition de l'énergie de l'activation de la réaction exothermique

en interaction correspondante et franchissent le barrière énergétique.

Alors on peut écrire:  $\Delta U_{m,r} = \vec{E}_a - \bar{E}_a < 0$  à  $V, T = \text{const.}$

Si la réaction donné se déroule à  $P, T = \text{const}$  nous avons:

$$\Delta H_r = \vec{E}_a - \bar{E}_a < 0,$$

où  $\Delta H_r$  est la variation d'enthalpie de la réaction (la chaleur de la réaction).

b) Si  $U_{m(A+B)}$  est inférieur à  $U_{m(D+P)}$ , la réaction est *endothermique* et sa variation d'énergie interne  $\Delta U_{m,r}$  est positive:

$$Q_{v,r} = \Delta U_{m,r} = U_{m(D+P)} - U_{m(A+B)} > 0,$$

où  $Q_{v,r}$  est la chaleur de la réaction inverse à  $V, T = \text{const.}$  C'est le cas de la transformation représentée sur la fig. 43, b, lu de droite à gauche parce que  $\vec{E}_a > \bar{E}_a$ .

Seules les molécules actives, qui jouissent au moment de la rencontre de l'excès d'énergie nécessaire ( $\geq \bar{E}_a$ ) peuvent entrer en interaction correspondante et franchissent le barrière énergétique.

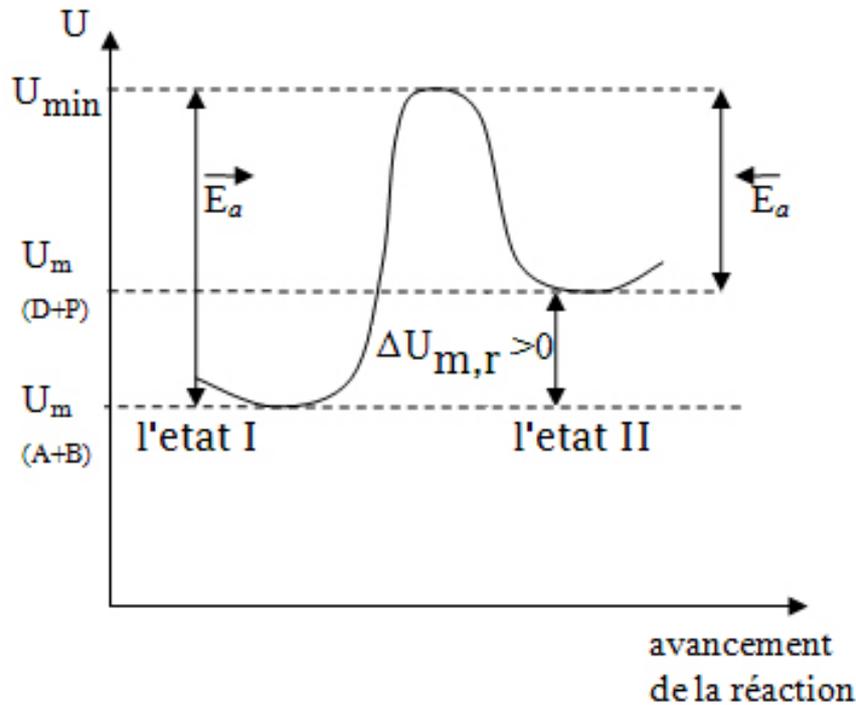


Fig. 43, b. La définition de l'énergie de l'activation de la réaction endothermique

Alors on peut écrire:

$$\Delta U_{m,r} = Q_{v,r} = \vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a > 0 \text{ à } V, T = \text{const.}$$

Si la réaction donnée se déroule à  $P, T = \text{const}$  nous avons pour le cas de la transformation lu de droite à gauche:

$$\Delta H_r = \vec{E}_a - \overleftarrow{E}_a > 0, \text{ où } \Delta H_r$$

est la variation d'enthalpie de la réaction (la chaleur de la réaction).

*Plus la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$  est grande, plus lentement se déroule la réaction à une température donnée.*

La diminution de l'énergie d'activation (*par exemple, l'introduction des catalyseurs (fig. 43, a, courbe 2)*) provoque l'augmentation de la vitesse du processus.

L'énergie d'activation ralentit ou fait pratiquement impossible de nombreuses réactions, qui pourraient avoir lieu du point de vue de la thermodynamique. C'est une propriété importante du processus chimique.

## Partie 2 CHIMIE COLLOÏDALE

### NOTIONS GÉNÉRALES

Maintenant nous commençons à étudier un nouveau cours. Ce cours s'appelle **chimie colloïdale**. Qu'est-ce que la chimie colloïdale? *Elle étudie les systèmes microhétérogènes et dispersés qui sont instables du point de vue de la thermodynamique.*

Avant de parler de la chimie colloïdale, nous nous rappelons quelques notions, que vous avez étudiées dans le cours de chimie physique.

Qu'est-ce qu'on appelle «**système**», «**système homogène**», «**système hétérogène**», «**phase**»? Ces notions sont très simples, mais elles sont très utiles et très nécessaires pour apprendre la chimie colloïdale. D'abord notez la notion de la phase.

On appelle **phase** la partie d'un système dans laquelle:

- a) la composition
  - b) les propriétés physiques
  - c) les propriétés chimiques
  - d) et qui est séparée du reste du système par l'interface.
- } sont identiques

L'interface s'appelle la **surface de séparation**.

La phase peut être compacte (le morceau de craie ou de sucre) et pulvérisée (poudre médicinale, poudre dentifrice). Un système, qui n'a pas de surface de séparation entre ses différentes parties s'appelle **homogène**. Le système s'appelle **hétérogène**, s'il possède de telles surfaces.

Soit  $N_{ph}$  le nombre de phases. Si  $N_{ph} = 1$ , nous avons le système homogène.

*Par exemple:* la solution de HCl (fig. 1).

Si  $N_{ph} \geq 2$ , nous avons le système hétérogène.

*Par exemple:* la craie dans l'eau. Quelles phases avons-nous? Combien de phases avons-nous?  $N_{ph} = 2$ : la craie, l'eau.

C'est le système hétérogène, où  $N_{ph} \geq 2$  (fig. 2).

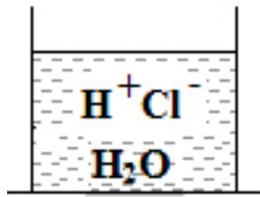


Fig. 1. Le système homogène

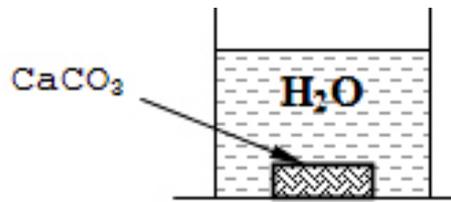


Fig. 2. Le système hétérogène

*Qu'est-ce qu'on appelle «systèmes dispersés»?*

*Ce sont les systèmes dans lesquels une seule substance est répartie à l'intérieur d'une autre, sous forme de très petites particules.*

La dimension des particules est  $10^{-4}$ – $10^{-9}$  m. L'ensemble des particules fines s'appelle **la phase dispersée** ou **Ph.D.** La substance, qui l'entoure, s'appelle **milieu de dispersion (milieu dispersant, phase dispersante)** ou **M.D.**

Soit  $D$  la *dispersité*. Unite de mesure [ $m^{-1}$ ]. Soit  $a$  la grandeur même de la particule.  $D$  détermine le degré de pulvérisation de la substance de la phase dispersée.

$$D = 1/a.$$

Pour les systèmes dispersés la dispersité change de  $10^4$  à  $10^9$  m.

La désignation des systèmes dispersés est **Ph.D./M.D.**, où le trait désigne la surface de séparation. Ainsi les systèmes dispersés ont deux signes:

- 1) *Hétérogénéité* ( $N_{ph} \geq 2$ );
- 2) *Dispersité* (de  $10^4$  à  $10^9$  m $^{-1}$ ).

*Si la dimension des particules est plus grande que  $10^{-4}$  m, alors ce sont des systèmes grossiers.*

*Si la dimension des particules est plus petite que  $10^{-9}$  m, alors le système s'appelle une solution vraie ou un système moléculairement dispersé.*

*Par exemple:*

- 1) C'est un récipient. Ici il y a une solution vraie.

$C_6 H_{12} O_6$ , c'est un soluté;  $H_2O$ , c'est un solvant; Soit  $a$  la dimension de la molécule.

Nous avons  $a \approx 5 \cdot 10^{-10}$  m.

C'est un système homogène à une phase:  $N_{ph} = 1$  (fig. 3).

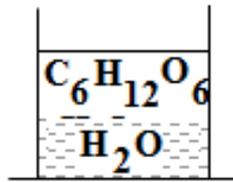


Fig. 3. Le système moléculairement dispersé

2) Ici il y a le sable de rivière dans l'eau.  
Combien de phases y a-t-il? Quel système avons-nous?  
 $N_{ph} = 2$ ; C'est un système hétérogène grossier (fig. 4).

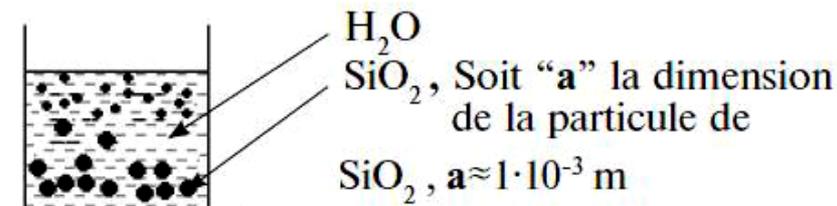


Fig. 4. Le système grossier

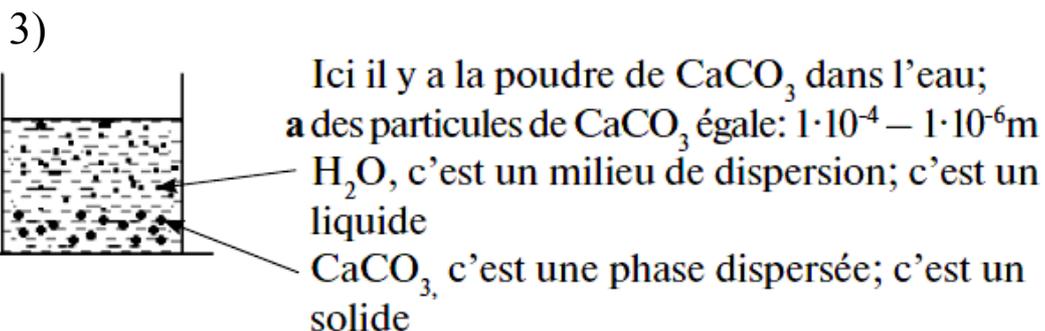


Fig. 5. Le système dispersé microhétérogène

Quel système avons-nous? C'est un système dispersé microhétérogène à deux phases.

Il s'appelle *suspension ou solide/liquide (S/L)* (fig. 5).

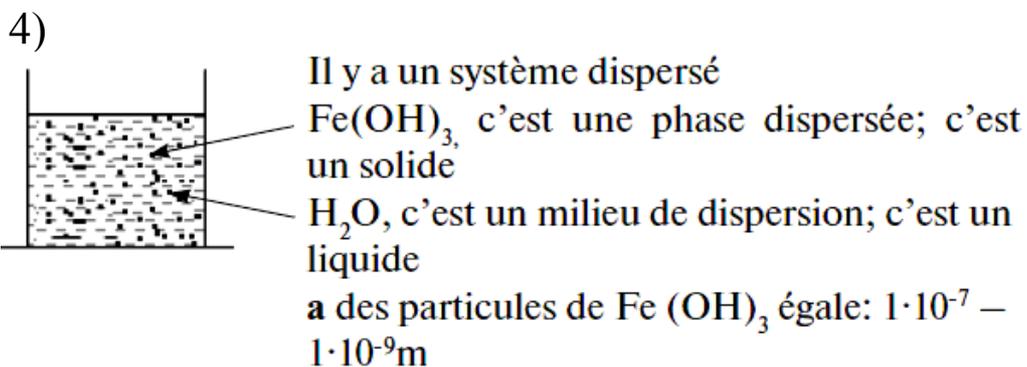


Fig. 6. Le système ultramicrohétérogène

Quel système avons-nous? C'est un système ultramicrohétérogène à deux phases.

Ce système s'appelle *solution colloïdale ou sol (hydrosol) ou solide/liquide: S/L* (fig. 6).

5)

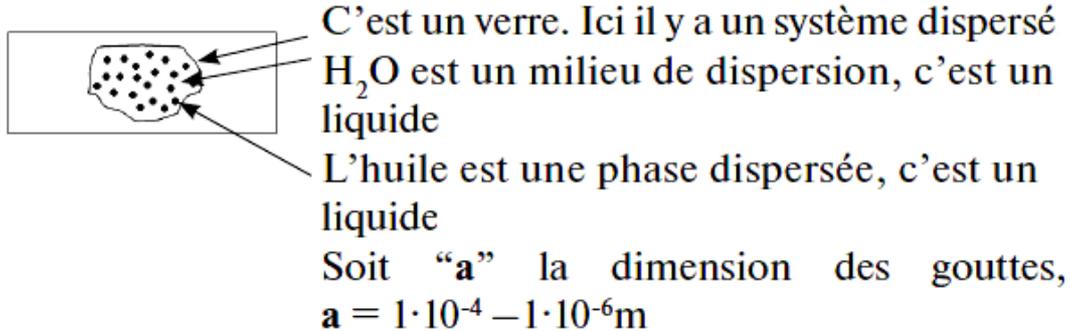


Fig. 7. L'émulsion directe

Quel système avons-nous? C'est le système microhétérogène à deux phases. Ce système s'appelle **l'émulsion** ou plus exactement *l'émulsion directe (de premier genre)* ou liquide/liquide (**L/L**) ou *huile/eau* (fig. 7).

6)

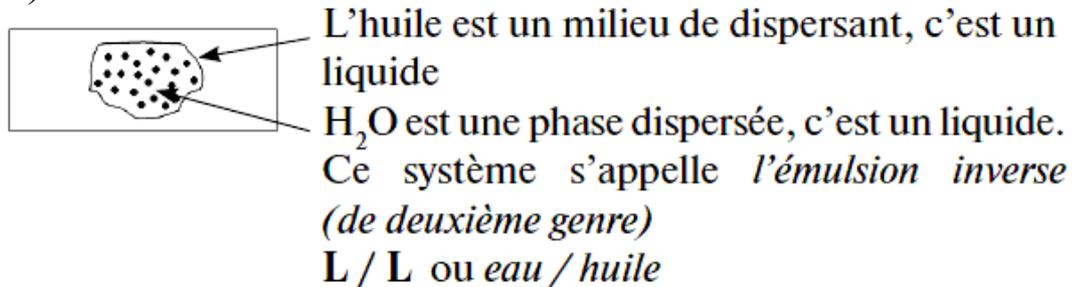


Fig. 8. L'émulsion inverse

A présent nous allons étudier les notions suivantes:

a) Soit  $S_v$  la *surface spécifique du volume*.  $S_v$  est la surface occupée par l'unité de volume [ $m^{-1}$ ];

b) Soit  $S_m$  la *surface spécifique de masse* ou la surface occupée par l'unité de masse [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ].

*Par exemple:* Considérons une particule sphérique. Soit  $d$  le diamètre de la sphère [ $m$ ],  $r$  est le rayon de la sphère [ $m$ ],  $\rho_{Ph.D}$  est la densité de la phase dispersée [ $g \cdot cm^{-3}$ ], [ $kg \cdot m^{-3}$ ].

Soit  $d = 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , alors *dispersité*  $D = \frac{1}{d} = \frac{1}{2r}$ ,  $D = 1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ .

Donc, la *dispersité* est grande, quand la dimension d'une particule est petite.

Alors nous pouvons écrire:

$$\text{a) } S_V = \frac{S_{Ph.D}}{V_{Ph.D}}; \quad S_V = \frac{\pi d^2}{\frac{1}{6} \pi d^3} = \frac{6}{d} [m^{-1}].$$

$$\text{Pour notre cas: } S_V = \frac{6}{1 \cdot 10^{-7}} = 6 \cdot 10^7 [m^{-1}]$$

$$\text{b) } S_m = \frac{S_{Ph.D}}{m_{Ph.D}}; \quad S_m = \frac{S_{Ph.D}}{V_{Ph.D} \cdot \rho_{Ph.D}} = \frac{6}{d \cdot \rho_{Ph.D}} [m^2 g^{-1}].$$

$$\text{Pour notre cas: } S_m = \frac{6 \cdot 10^7}{2,2 \cdot 10^3} = 2,7 \cdot 10^4 [m^2 g^{-1}]$$

La corrélation entre la dispersité et la surface spécifique en fonction du rayon peut être présentée sous forme de graphique (fig. 9).

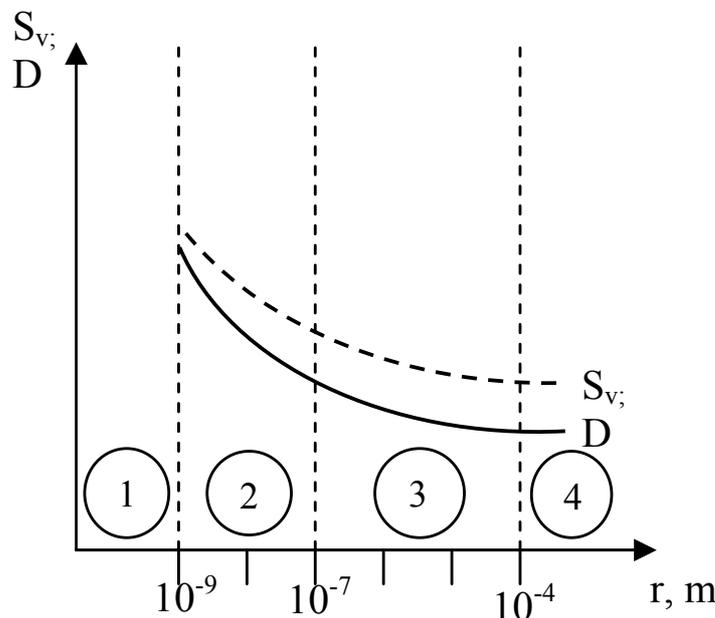


Fig. 9. **Corrélation entre la dispersité,**

**la surface spécifique et le rayon de la particule:**

- 1 – Solution vraie; 2 – Système ultramicrohétérogène ou hautement dispersé;  
3 – Système microhétérogène; 4 – Système grossier

Traçons le graphique: sur l'axe des ordonnées nous avons  $S_v$ ;  $D$ . Sur l'axe des abscisses nous avons  $r$ . Les courbes  $S_v$  et  $D$  comme fonctions de  $r$  ont l'aspect suivant.

Alors on peut faire la conclusion: plus la dispersité est grande, plus la surface spécifique est grande.

Ou: plus la dimension d'une particule est petite, plus la dispersité et la surface spécifique sont grandes.

## PHENOMENES DE SURFACE

Vous avez déjà appris que les systèmes dispersés ont une grande surface spécifique. C'est pourquoi des propriétés superficielles deviennent importantes.

Les phénomènes de surface sont liés aux propriétés particulières des molécules qui se trouvent dans la couche superficielle.

Nous allons étudier la surface de séparation liquide – gaz (par exemple,  $H_2O$  – air).

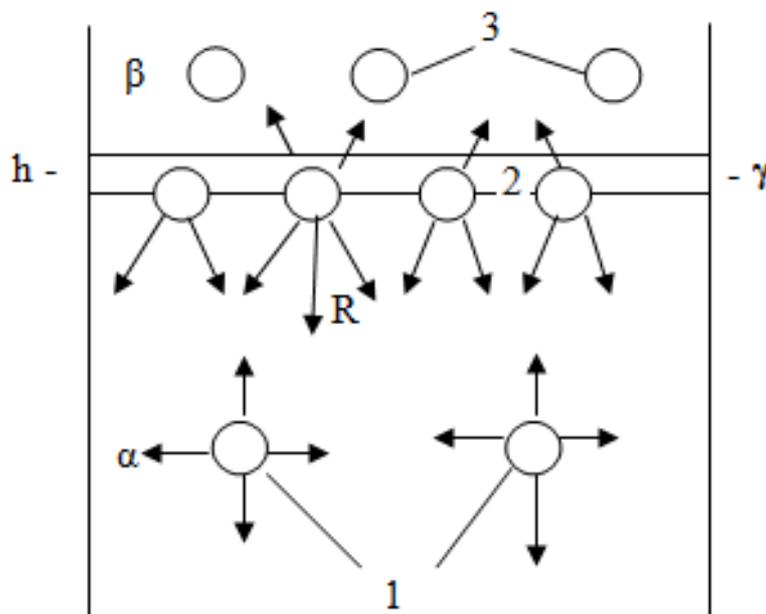


Fig. 10. L'origine de la tension superficielle

Soient:  $\alpha$  – une phase liquide (l'eau);  $\beta$  – une phase gazeuse (l'air);  
 $\gamma$  – la couche superficielle;  $h$  – l'épaisseur de la couche superficielle;

1 – ce sont les molécules du liquide à l'intérieur du liquide;

2 – ce sont les molécules du liquide de la couche superficielle;

3 – ce sont les molécules du liquide dans la phase gazeuse

Les molécules à l'intérieur du liquide 1 sont entourées par les molécules identiques. La force d'interaction entre les molécules est la même dans toutes les directions.

Les molécules du liquide de la couche superficielle 2 éprouvent une attraction plus forte de la part des molécules internes du liquide que de la part des molécules du gaz.

Par conséquent il y a toujours la force résultante d'interaction. Soit  $R$  – la force résultante d'interaction. C'est pourquoi chaque molécule de la couche superficielle a plus d'énergie qu'une molécule de la région intérieure de la phase. Evidemment cette couche superficielle possède une énergie superficielle, laquelle est présentée comme

$$G = \sigma \cdot S \text{ à } P \text{ et } T = \text{const}$$

où  $G$  est l'énergie de Gibbs superficielle, [J];

$S$  est la surface de couche superficielle, [m];

$\sigma$  est l'énergie de Gibbs pour l'unité de surface ou la tension superficielle, [J/m<sup>2</sup>] ou [N/m].

En général *la tension superficielle est la dérivée partielle de l'énergie de Gibbs sur la surface de séparation, quand  $P$ ,  $T$  et composition( $n_i$ ) des phases sont constantes.*

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{P, T, n_i}$$

*Plus la tension superficielle est grande, plus la force résultante est grande, plus l'interaction entre deux phases liquide – gaz est faible.*

Quels processus peuvent se produire spontanément dans le système dispersé?

*Pour les processus, se déroulant spontanément il faut que  $dG < 0!$*

La variation de l'énergie de Gibbs dans ces processus est égale:

$$dG = d(\sigma \cdot S) = \sigma \cdot dS + S \cdot d\sigma .$$

Alors:

a) lorsque  $\sigma$  est *constante* ( $d\sigma = 0$ ), seuls les processus accompagnés d'une diminution de la surface de séparation peuvent être spontanés:  $S \downarrow$ ,  $dS < 0$ , par conséquent  $dG < 0$ .

Voilà pourquoi une goutte d'un liquide tend à prendre la forme sphérique.

Un système dispersé diminue son énergie superficielle de Gibbs à la diminution spontanée de l'interface. Si ce processus a lieu dans une solution colloïdale ou une suspension, il s'appelle *la coagulation*, si ce processus a lieu dans une émulsion, il s'appelle *la coalescence*;

b) lorsque  $S$  est *constante* ( $dS = 0$ ), seuls les processus accompagnés d'une diminution de la tension superficielle peuvent être spontanés:  $\sigma \downarrow$ ,  $d\sigma < 0$ , par conséquent  $dG < 0$ .

Ces processus jouent un rôle très important pour résoudre beaucoup de problèmes de la chimie colloïdale, à savoir: *adhésion, mouillage, adsorption, formation du potentiel électrique*.

Entre deux phases condensées en contact il y a *l'adhésion*.

Le *travail d'adhésion*  $W_{adh.}$ , qui caractérise l'interaction entre deux phases, est rapporté à l'unité de surface. L'unité de mesure de  $W_{adh.}$  est  $\left[ \frac{J}{m^2} \right]$ .

Le travail d'adhésion peut être exprimé par **l'équation de Dupré**:

$$W_{adh} = \sigma_{g-l} + \sigma_{g-s} - \sigma_{l-s} \quad (a)$$

où  $\sigma_{g-l}$  – c'est la tension superficielle à la surface de séparation gaz – liquide;

$\sigma_{g-s}$  – c'est la tension superficielle à la surface de séparation gaz – solide;

$\sigma_{l-s}$  – c'est la tension superficielle à la surface de séparation liquide – solide.

L'équation de Dupré donne lieu à la conclusion suivante: *plus le travail d'adhésion est grand, plus  $\sigma_{l-s}$  est petite*. Par

conséquent, *l'énergie superficielle de Gibbs diminue à la suite du travail des forces d'adhésion.*

L'interaction entre un liquide et un solide peut être facilement déterminée au moyen de *l'angle de mouillage* ( $\theta$ ), défini par **l'équation de Young**:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{g-s} - \sigma_{l-s}}{\sigma_{g-l}} \quad (b)$$

L'angle de mouillage est mesuré par l'expérience. La position de la goutte du liquide sur la surface solide en état d'équilibre est présentée ci-dessous (fig. 11).

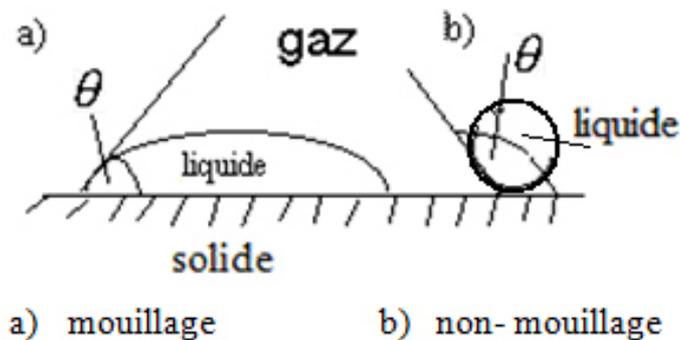


Fig. 11. Les types différents du mouillage

Etudions cette figure:

a) si l'angle  $\theta$  est inférieur à 90 degrés, alors le  $\cos \theta$  est supérieur à zéro.

$\theta < 90^\circ$ ,  $\cos \theta > 0$ , c'est **le mouillage** (fig. 11, a).

Dans ce cas la surface solide s'appelle **hydrophile** et se mouille bien par l'eau et par les solvants polaires.

*Par exemple:*  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Ce sont les surfaces hydrophiles;

b) si l'angle  $\theta$  est supérieur à 90 degrés, alors le  $\cos \theta$  est inférieur à zéro.

$\theta > 90^\circ$ ,  $\cos \theta < 0$  c'est **le non-mouillage** (fig. 11, b).

Dans ce cas la surface solide s'appelle **hydrophobe**, et se mouille bien par les liquides non-polaires et ne se mouille pas par l'eau.

*Par exemple:* soufre, charbon actif, PbS, suie, ce sont les surfaces hydrophobes.

L'addition des équations (a) et (b) conduit à l'**équation de Dupré-Young**, permettant de déterminer le travail d'adhésion en fixant expérimentalement le  $\cos \theta$ :

$$W_{adh} = \sigma_{g-l}(1 + \cos \theta).$$

*Plus l'adhésion est grande, plus le  $\cos \theta$  est grand, plus le mouillage est grand.*

Notez la notion du terme «**adsorption**».

On appelle *adsorption* le phénomène qui consiste à concentrer les molécules ou les atomes de substances étrangères à la surface de séparation des phases.

L'adsorption est un *processus spontané*, lorsque l'adsorption entraîne une diminution spontanée de la tension superficielle et par conséquent, une diminution de l'énergie de Gibbs à la surface de séparation.

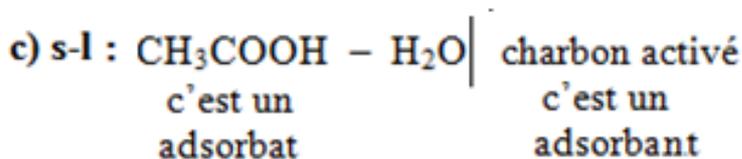
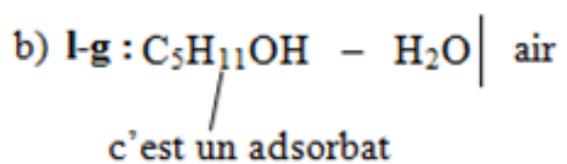
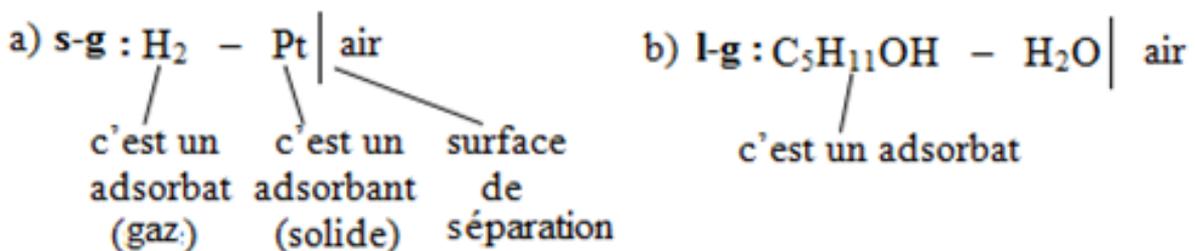
*Le corps cédant les particules s'appelle **adsorbat** (sorbat).*

*Le corps qui les reçoit s'appelle **adsorbant** (sorbant).*

*On parle d'adsorption quand l'adsorbat se fixe seulement sur la surface d'adsorbant.*

On peut observer l'adsorption à toute surface de séparation des phases: liquide – gaz; solide – gaz, liquide – liquide, solide – solution etc.

*Par exemple:*



Considérons les régularités du processus d'adsorption à la surface liquide – air:

a) la tension superficielle d'un liquide peut être augmentée ou diminuée par la présence d'un soluté;

b) les corps qui diminuent la tension superficielle d'un solvant sont dits **substances tensio-actives** ou **STA**.

La tension superficielle à la surface STA – H<sub>2</sub>O | air est inférieure à celle à la surface H<sub>2</sub>O | air (tabl. 1).

Tableau 1

**La tension superficielle de certains liquides sur la surface de séparation: liquide-gaz ( $t = 20\text{ °C}$ )**

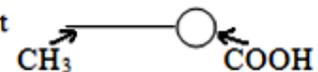
Substance	$\sigma \cdot 10^3, \frac{J}{m^2}$
H <sub>2</sub> O	72,7
HCOOH	37,6
CH <sub>3</sub> COOH	27,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	22
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	18,4
Hg	472

Les STA sont les substances organiques, qui comprennent à la fois le *groupe polaire* (-OH; -COOH; -NH<sub>2</sub>, OSO<sub>3</sub>Na) et la *chaîne hydrocarbonée* (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> -; C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> -; C<sub>17</sub>H<sub>33</sub> – etc.).

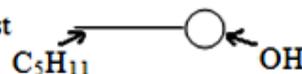
On désigne le groupe polaire comme un rond - ○

On désigne la chaîne hydrocarbonée comme une ligne — ou comme ça: 

Alors la désignation de molécule de l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) est



et de molécule de l'alcool pentyl (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH) est



Les courbes exprimant la tension superficielle à la surface de séparation liquide – gaz (ou solution – gaz) en fonction de la concentration du soluté s'appellent les *isothermes de la tension superficielle* ( $T = \text{const}$ ).

Traçons le graphique: sur l'axe des ordonnées nous avons  $\sigma$  [ $J/m^2$ ], sur l'axe des abscisses nous avons la concentration molaire du soluté  $C(X)$  [ $\frac{mol}{l}$ ] (fig. 12).

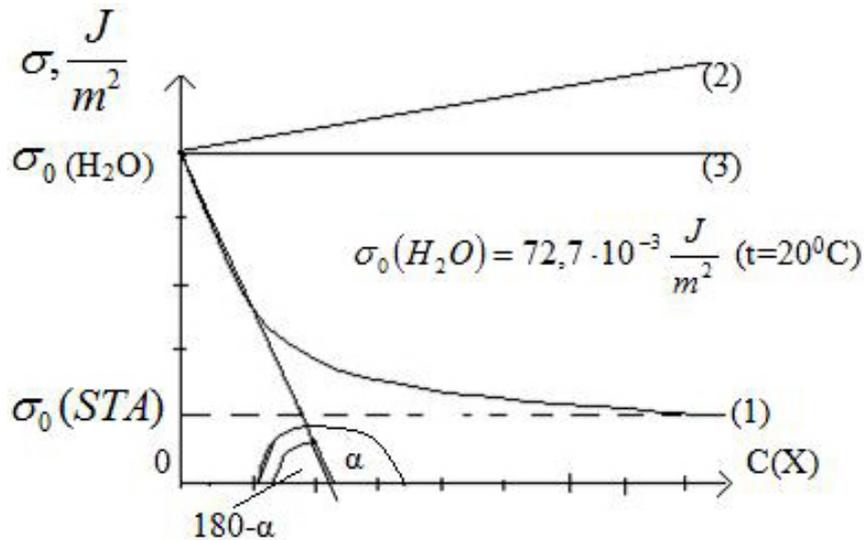


Fig. 12. Les isothermes de la tension superficielle pour solutions aqueuses la solution de *STA* (1); la solution de *STIa* (2); la solution de *STIn* (3)

Soient  $\sigma_0(H_2O)$  la tension superficielle du solvant (l'eau),  $\sigma_0(STA)$  la tension superficielle de *STA* à la surface *STA* – gaz (air).

La grandeur égale à  $\lim_{c \rightarrow 0} \left( - \frac{\Delta \sigma}{\Delta c} \right)_T$  à la concentration de *STA* tendant à zéro, s'appelle la **tensio – activité** ou l'**activité superficielle**.

On a  $\lim_{c \rightarrow 0} \left( - \frac{\Delta \sigma}{\Delta c} \right)_T > 0$  pour *STA*, ou en bref  $-\frac{d\sigma}{dc} > 0$  pour *STA*!

La courbe  $\sigma = f(C_{STA})$  a l'aspect suivant (fig. 22, courbe 1).

On désigne la relation  $\left( - \frac{d\sigma}{dc} \right)$  à l'aide de la lettre  $g_a$  et on la nomme «gibbs»:  $g_a = - \frac{d\sigma}{dc} \left[ \frac{J \cdot m}{mol} \right]$  où  $g_a$  c'est la **tensio – activité**. Alors  $g_a = -\text{tg}\alpha = \text{tg}(180 - \alpha)$ ;

c) au contraire *les corps qui augmentent la tension superficielle du solvant sont dits **substances tensio – inactives ou STIa***.

*Par exemple: NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d'autres électrolytes.*

*Ces substances se dissolvent bien dans l'eau. La tensio – activité pour STIa est inférieure à zéro.*

$$g_a = -\frac{d\sigma}{dc} < 0 \text{ pour STIa!}$$

La courbe  $\sigma = f(C_{STIa})$  a l'aspect suivant (fig. 12, courbe 2);

d) *les corps qui ne changent pas la tension superficielle d'une solution sont dits **substances tensio – inertes ou STIn***.

*Par exemple: C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH etc.  
(sucre) (glucose) (urée)*

*La tensio – activité pour les STIn est égale à zéro.*

$$g_a = -\frac{d\sigma}{dc} = 0 \text{ pour STIn!}$$

La courbe  $\sigma = f(C_{STIn})$  a l'aspect suivant (fig. 12, courbe 3).

Il existe une relation empirique entre  $\sigma$  et la concentration de STA qui s'inscrit comme ça:

$$\sigma = \sigma_0 - b \ln(1 + a \cdot C) -$$

**c' est l'équation de Chychkovsky,**

où  $\sigma_0$  est la tension superficielle de l'eau,  $\left[ \frac{J}{m^2} \right]$ ;

$\sigma$  est la tension superficielle de la solution aqueuse de STA,  $\left[ \frac{J}{m^2} \right]$ ;

$C$  est la concentration molaire de STA dans la solution,  $\left[ \frac{mol}{l} \right]$ ;

$a$  et  $b$  sont des **constantes empiriques**:  $a$  [l/mol];  $b$   $\left[ \frac{J}{m^2} \right]$ .

Notez **la règle de Duclaw–Traube**: *Quand la chaîne hydrocarbonée de STA du rang homologique donné augmente d'un*

groupe  $CH_2$ -, alors la tensio – activité augmente trois et trois et demie fois:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = 3 \div 3,5,$$

où  $n - c$ 'est le nombre de groupes de la chaîne.

C'est juste pour les solutions aqueuses de  $STA$ , si  $n \leq 12$ .

Les courbes  $\sigma = f(C_{STA})$  pour les acides organiques:  $HCOOH$  (1),  $CH_3COOH$  (2),  $C_2H_5COOH$  (3) ont l'aspect suivant (fig. 13).

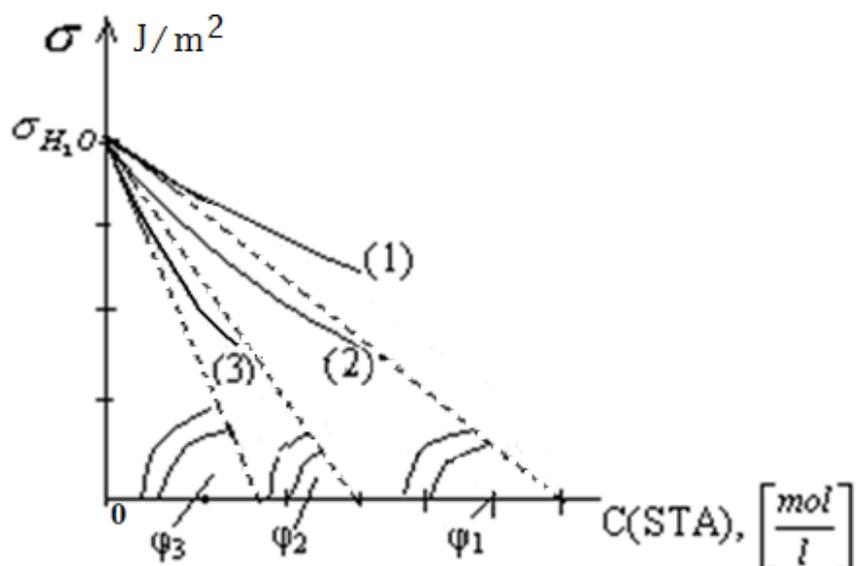


Fig. 13. Les isothermes de la tension superficielle pour la série homologique des acides organiques

Il est évident, que

$$\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_3 > \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_2 > \left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)_1 \text{ ou } g_{a,3} > g_{a,2} > g_{a,1},$$

$$\text{tg}\varphi_3 > \text{tg}\varphi_2 > \text{tg}\varphi_1.$$

En conformité de la règle de Duclaw–Traube on peut écrire:

$$\frac{g_{a,CH_3COOH}}{g_{a,HCOOH}} = 3 \div 3,5, \quad \frac{g_{a,C_2H_5COOH}}{g_{a,CH_3COOH}} = 3 \div 3,5 \quad \text{et} \quad \frac{g_{a,C_2H_5COOH}}{g_{a,HCOOH}} \approx 9.$$

### Adsorption sur la surface de séparation liquide–gaz, solide–gaz, liquide-solide

On désigne par  $\Gamma$  l'excès d'une substance adsorbée dans la couche superficielle. La grandeur d'adsorption s'exprime par le nombre de moles d'adsorbat capté par l'unité de surface ou par l'unité de masse de l'adsorbat.

Alors  $\Gamma$  est égale à

$$\text{à } \Gamma = \frac{n}{S} \text{ [mol/m}^2\text{]} \text{ et } \Gamma = \frac{n}{m} \text{ [mol/g],}$$

où  $n - c$ 'est le nombre de moles d'adsorbat, [mol];

$S - c$ 'est la surface d'adsorbant, [m<sup>2</sup>];

$m - c$ 'est la masse d'adsorbant, [g].

Soient  $C_0$  la concentration initiale d'adsorbat (du soluté), [mol/l],  $C_{\text{éq}}$  la concentration équilibrée d'adsorbat [mol/l],  $V$  le volume de la solution de la substance dissoute, [l].

Alors

$$n = (C_0 - C_{\text{éq}}) \cdot V_{\text{sol}}$$

$$\text{et } \Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \cdot V_{\text{sol}}}{S} \text{ [ mol/m}^2\text{]},$$

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{éq}}) \cdot V_{\text{sol}}}{m} \text{ [mol/g].}$$

La concentration ou la pression (pour l'adsorbat gazeux) influe sur l'adsorption.

Les relations:  $\Gamma = f(C_{STA})$ ,  $\Gamma = f(P_{gaz})$  à  $T = \text{const}$  s'appellent *isothermes d'adsorption* et ces relations ont l'aspect suivant (fig. 14).

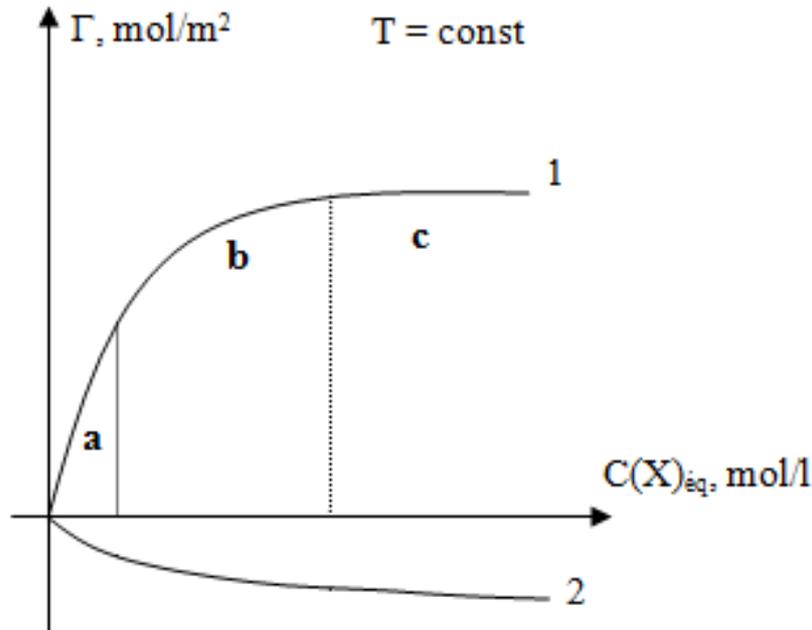


Fig. 14. L'isotherme d'adsorption de STA (1) et de STIa (2)  
sur la surface de séparation liquide – gaz:

- a – c'est le domaine de petites concentrations des substances dissoutes;
- b – c'est le domaine des concentrations moyennes des substances dissoutes;
- c – c'est le domaine de grandes concentrations (le domaine de saturation)

Voilà le graphique: sur l'axe des ordonnées nous avons  $\Gamma$  [mol/m<sup>2</sup>], sur l'axe des abscisses nous avons  $C(X)_{\text{eq}}$  [mol/l].

*Cet aspect de la courbe correspond à la courbe reçue expérimentalement.*

I. Le processus d'adsorption dans la couche superficielle d'une solution est régi quantitativement par l'équation de Gibbs (1878), établie en raison de thermodynamique. **L'équation de l'isotherme de l'adsorption de Gibbs** peut s'écrire sous forme suivante:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

où  $\Gamma$  est l'adsorption, [mol/m<sup>2</sup>];

$R$  est la constante universelle du gaz;  $R = 8,314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$  ;

$T$  est la température,  $K$ ;

$C$  est la concentration de soluté, [mol/l];

$\frac{d\sigma}{dC}$  est la variation de la tension superficielle de la solution à la variation de la concentration du corps dissous.

On peut écrire autrement:

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot g_a, \text{ où } g_a = -\frac{d\sigma}{dC}$$

présente l'activité superficielle.

L'équation de Gibbs montre bien, qu'un soluté est d'autant plus tensio-actif que son adsorption  $\Gamma$  est plus grande. Cette équation donne lieu aussi aux conclusions suivantes:

1. Si la tension superficielle diminue lors de l'augmentation de la concentration de la solution d'une substance dissoute, c'est-à-dire quand  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$  et  $g_a > 0$ , on a alors:  $\Gamma > 0$  (c'est le cas de la dissolution de *STA*). Cela signifie que dans ce cas les molécules d'une substance dissoute s'accumulent essentiellement dans la couche superficielle de la solution.

C'est l'**adsorption positive** (fig. 14, courbe 1).

2. Si la tension grandit lors de l'augmentation de la concentration de la solution d'une substance dissoute, c'est-à-dire quand  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$  et  $g_a < 0$ , on a alors:  $\Gamma < 0$  (c'est le cas de la dissolution de *STIa*). Cela signifie que dans ce cas les molécules d'une substance dissoute se retiennent à l'intérieur de la solution.

C'est l'**adsorption négative** (fig. 14, courbe 2).

3. Si  $-\frac{d\sigma}{dC} = 0$  et  $g_a = 0$ , on a alors:  $\Gamma = 0$  (c'est le cas de la dissolution de *STIn*).

L'équation de l'isotherme de l'adsorption de Gibbs est universelle. Elle peut être appliquée pour toute surface de séparation: liquide – liquide, liquide – solide, gaz – solide.

II. L'adsorption à partir des solutions extrêmement diluées (fig. 14, le domaine *a*) obéit à la **loi de Henry**:

$$\Gamma = K \cdot C \text{ ou } \Gamma = K \cdot P ,$$

où  $K$  est la constante de Henry,  $P$  est la pression partielle du gaz (si le gaz est adsorbé).

III. L'expression analytique de l'isotherme monomoléculaire d'adsorption est *l'équation de Langmuir* pour le domaine de moyennes et grandes concentrations (fig. 14, les domaines  $b$  et  $c$ ).

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{KC_{\text{éq}}}{1 + KC_{\text{éq}}}$$

$c$ 'est **l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir**,

où  $\Gamma_{\infty}$  -  $c$ 'est l'adsorption limite [mol/m<sup>2</sup>];

$K$  -  $c$ 'est la constante caractérisant l'affinité de la substance adsorbée pour l'adsorbant.

Elle s'appelle *l'activité adsorptionnelle ou la constante de l'équilibre adsorptionnel*. Cette constante égale la relation de la constante de vitesse d'une réaction directe (c'est-à-dire, d'adsorption) envers la constante de vitesse d'une réaction inverse

(c'est-à-dire, de desorption):  $K = \frac{\overrightarrow{K}}{\overleftarrow{K}}$ .

$C_{\text{éq}}$   $c$ 'est la concentration d'équilibre de la solution [mol/l].

On peut tirer une conclusion importante: l'adsorption dépend de la concentration de l'adsorbé. On peut considérer deux cas:

1) dans le domaine de petites concentrations, quand le produit  $KC_{\text{éq}} \ll 1$ , on a:  $\Gamma = \Gamma_{\infty} K C_{\text{éq}}$  (on peut négliger la valeur de  $KC_{\text{éq}}$  dans le dénominateur de l'équation de Langmuir).

$C$ 'est le domaine  $a$  (fig. 14).

2) dans le domaine de grandes concentrations, quand  $KC_{\text{éq}} \gg 1$ , on a:  $\Gamma = \Gamma_{\infty}$ , c'est-à-dire l'adsorption s'approche du limite (on peut négliger une unité dans le dénominateur de l'équation de Langmuir).  $C$ 'est le domaine  $c$  (fig. 14).

On peut déterminer expérimentalement les constantes  $\Gamma_{\infty}$  et  $K$ .

Écrivons l'équation de Langmuir sous forme suivante:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1 + KC_{\text{éq}}}{KC_{\text{éq}}}$$

alors

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}K} \cdot \frac{1}{C_{\text{éq}}}.$$

Cette équation est linéaire.

Traçons le graphique: sur l'axe des ordonnées nous avons  $\frac{1}{\Gamma}$  [m<sup>2</sup>/mol], sur l'axe des abscisses nous avons  $\frac{1}{C_{\text{éq}}}$  [l/mol] (fig. 15).

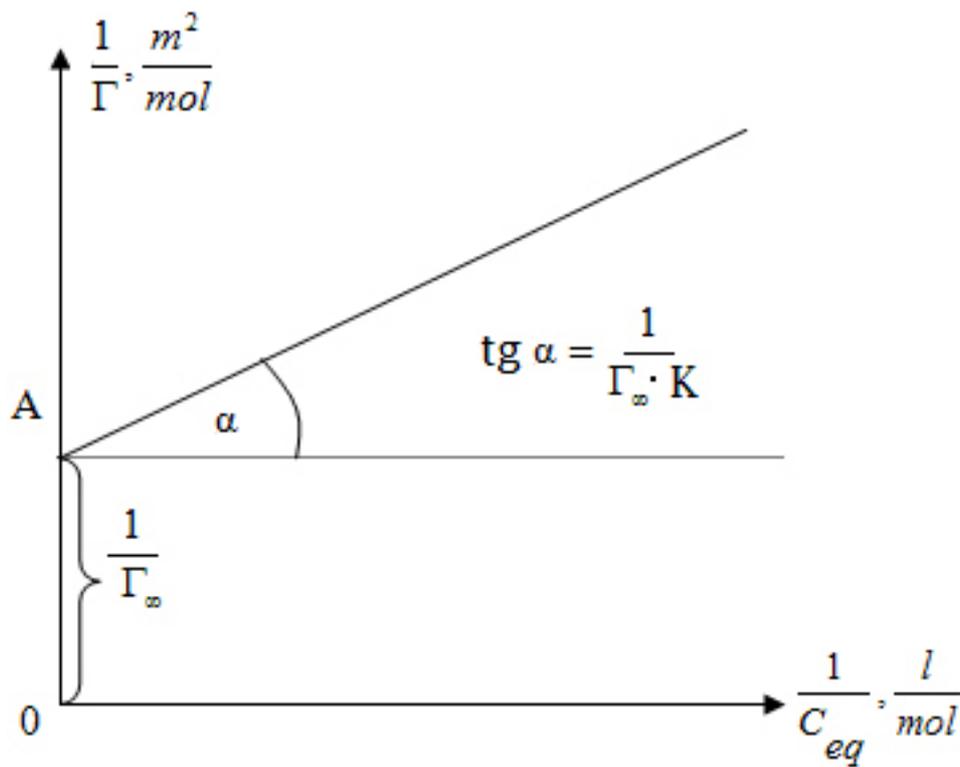


Fig. 15. La dépendance:  $\frac{1}{\Gamma} = f(1/C_{\text{éq}})$

On a la droite:  $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} f\left(\frac{1}{C_{\text{éq}}}\right)$ .

En conformité de l'équation ci-dessus le tracé  $OA$  est égal à  $\frac{1}{\Gamma_\infty}$  et  $\text{tg}\alpha$  (la tangente de l'angle  $\alpha$  de pente de la droite) est

égale à  $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$ , alors  $K = \frac{1}{\Gamma_\infty \text{tg}\alpha}$ .

Étudions le phénomène d'orientation superficielle des molécules de substances tensio-actives (*STA*). Vous avez déjà appris que ces molécules comprennent à la fois un groupe polaire (c'est un rond O) et une chaîne hydrocarbonée (c'est une ligne polygonale comme ça ) non-polaire.

*Par exemple:* la molécule de l'alcool pentyl ( $C_5H_{11}OH$ ) peut être dessinée comme ça:  .

Une certaine orientation régulière de molécules asymétriques peut provoquer une diminution de la tension superficielle. Ainsi, dans un solvant polaire, tel que l'eau, les molécules de la couche superficielle tendent à se disposer régulièrement. Leur extrémités polaires sont dirigées vers l'intérieur du solvant polaire, tandis que leur extrémités non polaires se disposent du côté de l'air (fig. 16).

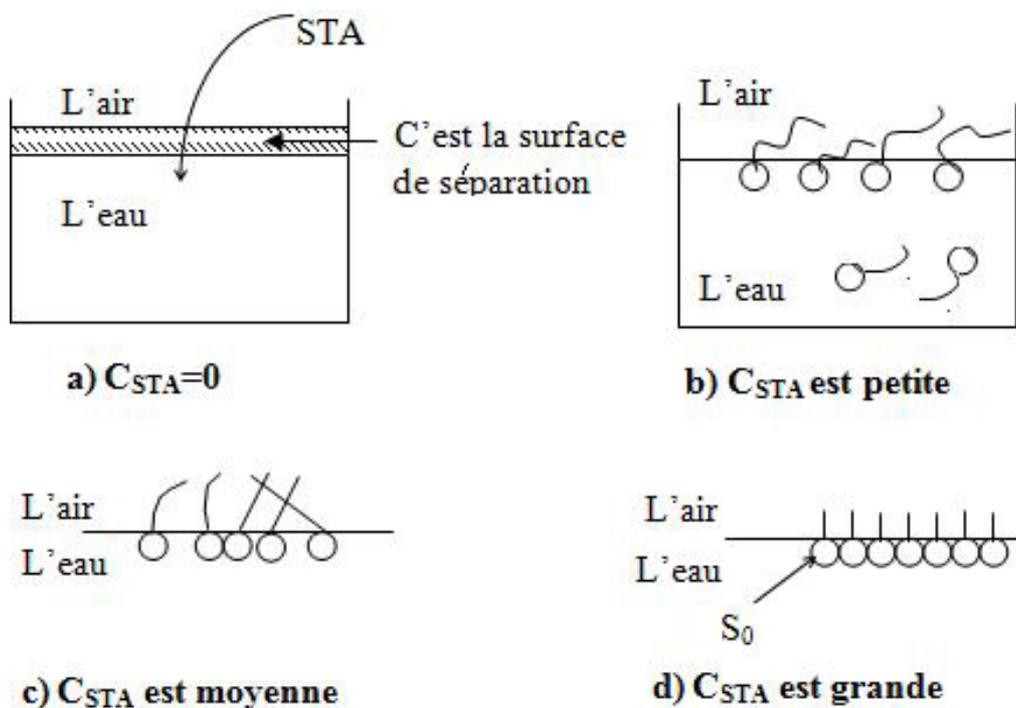


Fig. 16. Schéma de la formation de la couche monomoléculaire par Langmuir

*On examine:*

1) quand la concentration de la solution aqueuse de *STA* est petite, les molécules s'installent de cette façon (fig. 16, *b*).

L'agitation thermique des molécules s'oppose à la disposition complètement ordonnée. C'est le domaine *a* de fig. 14;

2) quand la concentration de la solution aqueuse de *STA* augmente, la concentration des molécules de la couche superficielle grandit. La distance entre les molécules se réduit et leur disposition peut être plus ordonnée (fig. 16, *c*). C'est le domaine *b* de fig 14.

3) si nous continuons d'augmenter la concentration des molécules de la couche superficielle, elles peuvent former une ***couche monomoléculaire***, dans laquelle les molécules seront régulièrement orientées (fig. 16, *d*). Cette couche monomoléculaire s'appelle «***peigne***» de ***Langmuir***. C'est le domaine *c* de fig 14.

Soit *S* la surface de la couche monomoléculaire et *S* égal 1 m<sup>2</sup>.

*S*<sub>0</sub> est la surface occupée par une molécule de *STA* dans la couche monomoléculaire, [m<sup>2</sup>].

δ est l'épaisseur de la couche monomoléculaire, [m].

ρ est la densité de *STA*, [g/m<sup>3</sup>].

*M* est la masse molaire de *STA*, [g/mol].

*Γ*<sub>∞</sub> est le nombre de moles par m<sup>2</sup> de la couche monomoléculaire; *Γ*<sub>∞</sub> · *N*<sub>A</sub> est le nombre maximum de molécules par m<sup>2</sup> de la couche monomoléculaire, où *N*<sub>A</sub> est le nombre d'Avogadro.

$$\text{Alors } S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}.$$

*La valeur de S*<sub>0</sub> est égale à 20·10<sup>-20</sup> m<sup>2</sup> pour les acides gras et 22·10<sup>-20</sup> pour les alcools.

On peut écrire, que: δ · *S*<sub>0</sub> est le volume d'une molécule de *STA* de la couche superficielle.

*N*<sub>A</sub> · *S*<sub>0</sub> · δ est le volume d'une mole de *STA* de la couche superficielle.

ρ · *N*<sub>A</sub> · *S*<sub>0</sub> · δ est la masse d'une mole de *STA*.

$$\rho \cdot N_A \cdot S_0 \cdot \delta = m_{1\text{mole } STA} = M_{STA}.$$

D'où nous avons  $\delta = \frac{M_{STA}}{\rho \cdot N_A S_0}$ .

On peut écrire autrement  $\delta = \frac{M_{STA} \Gamma_\infty}{\rho}$ .

Pour l'alcool pentyl ( $C_5H_{11}OH$ ) nous avons  $\delta \approx 2 \cdot 10^{-10} m$ .  
Et maintenant revenons à l'équation de Chichkovsky:

$$\sigma = \sigma_0 - b \cdot \ln(1 + a \cdot C),$$

où  $b$  et  $a$  sont les constantes empiriques.

Quel est leur sens physique? La combinaison des équations de Gibbs et de Langmuir conduit à l'équation de Chichkovsky.

Notez:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \Gamma_\infty \cdot \frac{KC}{1 + KC}.$$

Alors

$$d\sigma = -\frac{\Gamma_\infty K \cdot dC \cdot RT}{1 + KC}.$$

Rappelons-nous que

$$K \cdot dx = d(1 + Kx) \text{ et } \frac{d(1 + Kx)}{(1 + Kx)} = d \ln(1 + Kx).$$

Alors

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\Gamma_\infty \cdot RT \int_0^c \frac{d(1 + KC)}{(1 + KC)} = -\Gamma_\infty RT \int_0^c d \ln(1 + KC).$$

Faisons l'intégration et obtenons:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_\infty RT \ln(1 + KC).$$

Mais  $\sigma = \sigma_0 - b \ln(1 + a \cdot c) - c'$  est l'équation de Chichkovsky.

Alors  $b = \Gamma_\infty RT$ ,  $c'$  est à-dire  $b$  est la constante caractérisant la série homologique donnée.

En règle générale  $b \approx 0,2 \text{ J/m}^2$ .

Alors  $a = K$ ,  $c'$  est à-dire  $a$  est la constante d'activité adsorptionnelle et elle dépend de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Le calcul de l'adsorption des gaz et des substances dissoutes sur des solides s'effectue à l'aide de **l'équation empirique de Freundlich**:

$$\Gamma = K_F \cdot P^{1/n} \text{ ou } \Gamma = K_F \cdot C^{1/n},$$

où  $P - c'$  est la pression d'équilibre d'un gaz;

$C - c'$  est la concentration d'équilibre d'une substance dissoute;

$K_F$  et  $1/n$  – ce sont les constantes de l'équation de Freundlich.

La forme graphique de cette équation a l'aspect suivant (fig. 17).

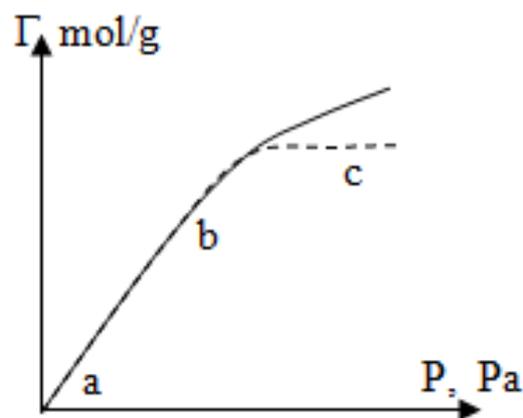


Fig. 17. L'isotherme d'adsorption de Freundlich

On peut analyser l'équation donnée et faire *quelques conclusions*:

– *premièrement*: si  $\frac{1}{n} = 1$ , alors  $\Gamma = K_F \cdot P$  et nous avons la droite (a) du graphique;

– deuxièmement: si  $\frac{1}{n} = 0$ , alors  $\Gamma = K_F$  et nous avons le pa-  
 lier droit (c) du graphique. D’habitude  $0,2 \leq \frac{1}{n} \leq 0,7$ .

On peut déterminer expérimentalement les constantes  $K_F$  et  $\frac{1}{n}$ . On écrit l’équation de Freundlich sous forme suivante:

$$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C.$$

Cette équation est linéaire et a l’aspect suivant (fig. 18).

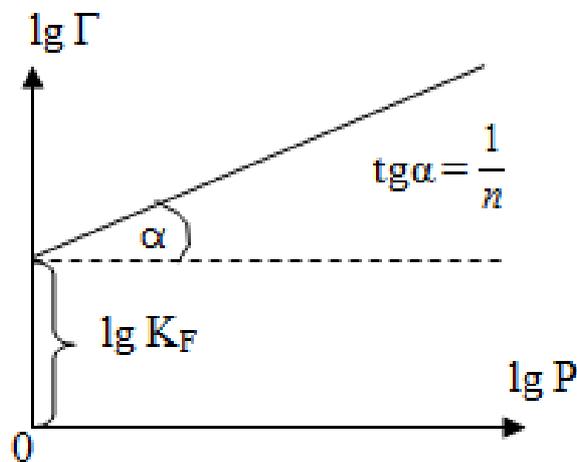


Fig. 18. La forme linéaire de l’équation de Freundlich

Le cas de l’adsorption polymoléculaire des gaz sur les solides demande l’application de l’équation de **BET** (Brounauer, Emmett, Teller):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_{ads} \cdot P / P_S}{(1 - P / P_S) [1 + (K_{ads} - 1) P / P_S]}$$

où  $\Gamma_{\infty}$  est l’adsorption limite;

$P$  est la pression d’un gaz dans le système;

$P_S$  est la pression saturée à la température de l’expérience;

$K_{ads}$  est la constante caractérisant l’énergie d’adsorption.

La forme graphique de cette équation a l'aspect suivant (fig. 19).

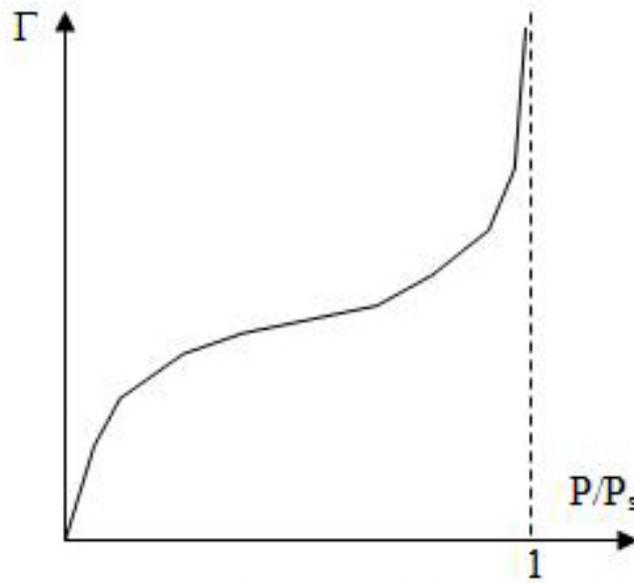


Fig. 19. L'isotherme de l'adsorption polymoléculaire par *BET*

Les équations de Gibbs, d'Henry, de Langmuir et de Chichkovsky permettent de déterminer:

- l'adsorption des *STA* aux interfaces «liquide–air», «liquide–solide»;
- l'épaisseur, les dimensions linéaires des molécules des *STA* et l'adsorption limite de la monocouche;
- les propriétés des couches superficielles;
- la surface spécifique de l'adsorbant.

L'équation de *BET* permet de déterminer la surface spécifique d'un adsorbant, la porosité et les dimensions des pores des adsorbants microporeux.

## ETAT COLLOÏDAL

### Classification des systèmes dispersés

Nous continuons à étudier les systèmes dispersés. Vous avez déjà appris que les systèmes dispersés sont hétérogènes, notamment biphasiques et composés de phase dispersée et de milieu dispersant.

Il y a beaucoup de classifications des systèmes dispersés. Considérons les types généraux de ces systèmes.

**1. Classification suivant la dimension des particules de la phase dispersée.** Si la phase dispersée comprend les particules de différentes dimensions, le système colloïdale s'appelle *le système polydispersé*, dans le cas contraire – *le système mono-dispersé*.

**2. Classification d'après l'état d'agrégation.** D'après l'état d'agrégation du milieu dispersant et de la phase dispersée on classe les systèmes dispersés de façon suivante (le tabl. 2).

Tableau 2

**Classification des systèmes dispersés**

M. D.	Ph.D.	Ph.D./M.D.	Noms, dimensions des particules, exemples		
G (gaz)	Gaz	G-G	Systèmes homogènes		
	Liquide	L/G	Aéro-sol	Brouillard, nuage	$r = 10^{-5} - 10^{-7}$ m
	Solide	S/G		Fumée, poussière	$r = 10^{-5} - 10^{-7}$ m
L (liquide)	Gaz	G/L	Emulsions gazeuses	Mousse	$r = 10^{-4} - 10^{-6}$ m
	Liquide	L/L	Emulsions	Lait, crème	$r = 10^{-4} - 10^{-6}$ m
	Solide	S/L	Sols (Solutions colloïdales)		$r = 10^{-7} - 10^{-9}$ m
	Solide	S/L	Suspensions		$r = 10^{-4} - 10^{-6}$ m
S (solide)	Gaz	G/S	Ponce, ébonite, mousse solide		$r = 10^{-4} - 10^{-5}$ m
	Liquide	L/S	Perle, mercure dans paraffine		
	Solide	S/S	Sol solide		Fonte, pierres précieuses

On nomme **hydrosols** les systèmes colloïdaux dont le milieu dispersant est l'eau.

On nomme **organosols** les systèmes colloïdaux dont le milieu dispersant est un liquide organique.

**3. Classification selon la solvatation.** On peut classer aussi les systèmes dispersés suivant les interactions entre le milieu dispersant et la phase dispersée.

Les interactions sont caractérisées par la tension superficielle à la surface interface  $\sigma_{1,2}$ , où les indices 1 et 2 sont les noms de phases (*par exemple*,  $\sigma_{g-l}$ ,  $\sigma_{l-s}$ ,  $\sigma_{l-l}$ ). Selon la théorie contemporaine de Rebinder les systèmes se divisent en systèmes **lyophiles** et **lyophobes** d'après la grandeur de la tension superficielle interfaciale  $\sigma_{1,2}$ .

On appelle le **système lyophile** les systèmes dispersés dans lesquels les particules colloïdales s'attachent très fortement avec les molécules du milieu dispersant – c'est la **solvatation**. Pour ces systèmes, selon Rebinder, la condition de l'existence est  $\sigma_{1,2} < \sigma_{min}$  et

$$\sigma_{min} = \gamma \cdot K_B \frac{T}{r^2},$$

où  $\sigma_{min}$  est une grandeur limite, qui caractérise l'énergie cinétique moyenne du mouvement thermique des particules dispersées;

$\gamma$  est le coefficient sans dimensions ( $\gamma \approx 10$ ).

$K_B$  est la constante de Boltzman.

$r$  est le rayon des particules dispersées.

$$\sigma_{1,2} \approx 10^{-3} \text{ J/m}^2 \text{ à } T = 300 \text{ K.}$$

*Ces systèmes sont obtenus spontanément. Ils ont la stabilité thermodynamique. Ces systèmes s'appellent hydrophiles, si l'eau est le milieu dispersant.*

*Par exemple*, les systèmes dispersés qui sont composés de substance tensio-active (*par exemple*,  $C_{17}H_{33}COONa$ ) et d'eau ou de polymère dissous dans l'eau (*par exemple*, albumine) sont les systèmes lyophiles (ou hydrophiles).

Maintenant nous ne parlerons pas de ces systèmes. Dans le cas opposé, c'est-à-dire, lorsque *les particules ne possèdent pas de liaisons considérables avec les molécules du milieu dispersant*, nous avons *le système lyophobic(ou hydrophobe)*.

Pour ces systèmes, selon Rebinde, la condition de l'existence est  $\sigma_{1,2} > \sigma_{min}$ .

Les systèmes dispersés lyophobes ont une grande valeur de  $\sigma_{1,2}$ .

*On peut obtenir ces systèmes à l'aide de la synthèse, quand le système a un stabilisateur.*

*Par exemple:* hydrosols de AgI, de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, de SiO<sub>2</sub>, de Fe(OH)<sub>3</sub>, émulsions huile/eau et eau/huile – ce sont des systèmes dispersés hydrophobes. Ces systèmes nous intéressent le plus.

### Stabilité des systèmes dispersés lyophobes

On voudrait attirer votre attention à deux notions: la **stabilité d'agrégation** et la **stabilité cinétique**.

Ne confondez pas ces notions!

Les systèmes dispersés lyophobes peuvent avoir la stabilité d'agrégation et la stabilité cinétique (fig. 20).

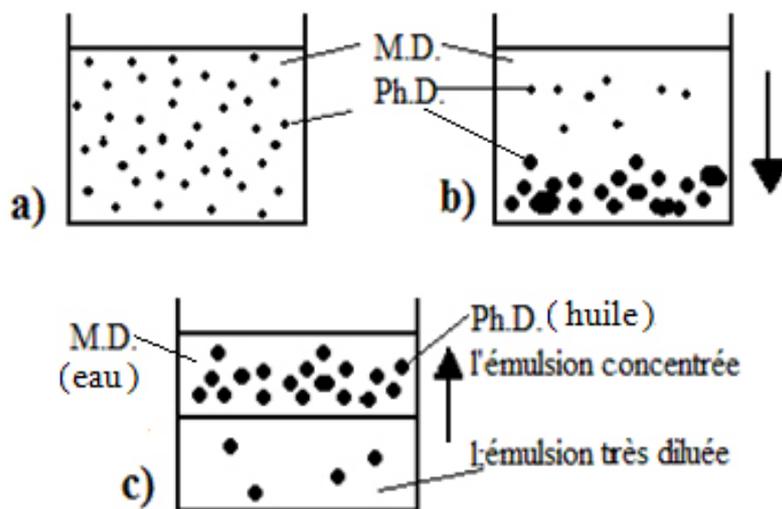


Fig. 20. La stabilité des systèmes dispersés lyophobes:  
 a) sol de Fe(OH)<sub>3</sub>,  $r \approx 1 \cdot 10^{-8}$  m; b) sol d'Ag,  $r < 1 \cdot 10^{-6}$  m;  
 c) émulsion directe (huile|eau),  $r \approx 1 \cdot 10^{-6}$  m

*La stabilité d'agrégation exprime la faculté d'un système dispersé de conserver son degré de dispersion.*

*Par exemple:* Soit un sol  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  avec un stabilisateur. Ce système détient la stabilité d'agrégation et la stabilité cinétique (fig. 20, a).

On appelle *instabilité agrégative d'un système dispersé la tendance de ces particules de se coller.*

Ce phénomène s'accompagne de la réduction de l'interface et de la diminution de l'énergie superficielle:  $dG = \sigma \cdot dS < 0$  en résultat de la coagulation.

*La stabilité cinétique est la stabilité par rapport à la gravitation.* C'est propre aux systèmes dispersés, qui ont les dimensions des particules de  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  m, c'est-à-dire, les systèmes ultramicrohétérogènes.

*Le phénomène de la sédimentation* et la chute des particules de la phase dispersée s'observent dans les particules de  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  m. Ces systèmes s'appellent *cinétiquement instables.*

La stabilité cinétique dépend de la nature du milieu dispersant et de la phase dispersée (*par exemple*, de leur densité) et de la dimension des particules.

La stabilité cinétique et la stabilité d'agrégation sont liées entre elles.

*Par exemple:* Soit un sol d'Ag. S'il a la dimension des particules inférieure à  $10^{-6}$  m, il y a la stabilité cinétique. Mais ce sol n'a pas la stabilité d'agrégation, les particules se collent, leur dimension augmente et elles perdent leur stabilité cinétique. Donc, elles se précipitent (fig. 20, b).

Les systèmes dispersés peuvent avoir la stabilité d'agrégation et en même temps ils ne peuvent pas avoir la stabilité cinétique.

*Par exemple:* Une émulsion directe huile/eau. Les gouttes d'émulsion ne se collent pas pendant un certain temps, donc, elles possèdent la stabilité d'agrégation. Mais les gouttes d'huile émergent, donc, elles ne possèdent pas la stabilité cinétique (fig. 20, c).

## Propriétés moléculairo-cinétiques des systèmes dispersés

Nous considérons en bref 4 propriétés moléculairo-cinétiques:

- 1) la diffusion;
- 2) le mouvement brownien;
- 3) la pression osmotique;
- 4) la sédimentation.

**1. La diffusion.** *La diffusion dans les systèmes dispersés est un processus spontané, qui conduit à une répartition uniforme de la phase dispersée dans tout le volume du milieu dispersant.*

La vitesse de diffusion dans le système dispersé est plusieurs fois plus petite que dans les solutions vraies. Pourquoi?

Soit  $D$  le coefficient de diffusion. Einstein a établi (1905) que

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta \cdot r} = K_B \frac{T}{6\pi\eta \cdot r},$$

où  $\eta$  est le coefficient de viscosité du milieu dispersant;

$r$  est le rayon d'une particule,  $K_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$  – c'est

la constante de Boltzmann.

On peut conclure que le coefficient de diffusion et, par conséquent, la vitesse de diffusion diminuent à l'augmentation de la viscosité du milieu et de la dimension des particules.

Cette équation explique, pourquoi la diffusion dans les systèmes dispersés est plus petite que la diffusion dans les solutions vraies (la dimension de la molécule, de l'ion égale  $\approx 2 \div 4 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ).

**2. Le mouvement brownien.** *Le mouvement brownien est l'agitation thermique de très fines particules ( $r \approx 10^{-6} - 10^{-9} \text{m}$ ).*

Etudions ce phénomène. Nous savons que les molécules du solvant sont en agitation thermique chaotique. Les particules dispersées subissent des chocs de ces molécules et les impulsions dans une certaine direction sont prédominantes (fig. 21).

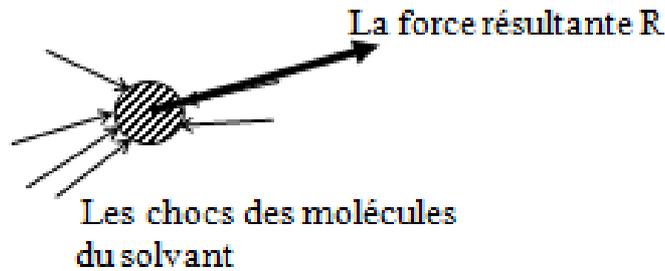


Fig. 21. Comportement d'une particule du pollen de la fleur,  
 $r \approx 10^{-6}-10^{-9}$  m

C'est pourquoi la particule colloïdale se trouve en mouvement désordonné.

Ce mouvement désordonné des particules de poudre de fleur a été observé par Brown, botaniste anglais, en 1828.

La théorie du mouvement brownien a été créée par Einstein et par Smolukhovsky en 1905–1906.

On peut représenter le chemin des particules (fig. 22) de façon suivante: le déplacement des particules colloïdales est caractérisé par  $\overline{\Delta x}$ , où  $\overline{\Delta x}$  est l'écart moyen quadratique.

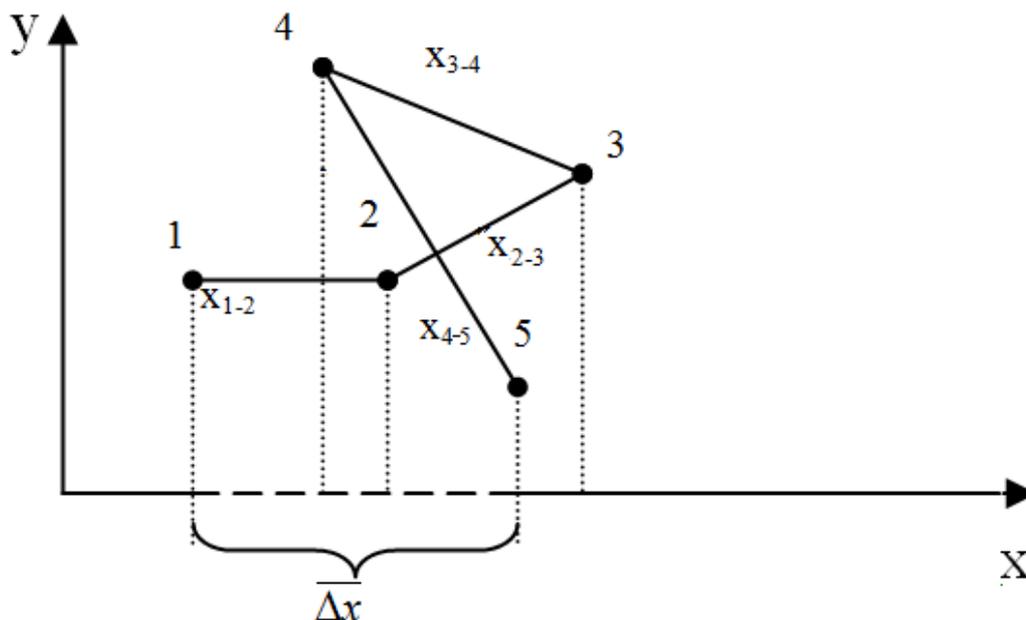


Fig. 22. Les positions successifs d'une particule colloïdale  
 au mouvement brownien

Soit  $x_i$  une projection du déplacement d'une particule sur l'axe d'abscisses.

Alors écrivez:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{x_{1-2}^2 + x_{2-3}^2 + x_{3-4}^2 + x_{4-5}^2}{n},$$

où  $n$  est le nombre de mesures (ici  $n = 4$ ).

Alors

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{t}{3\pi\eta \cdot r} = 2 D \cdot t -$$

**l'équation d' Einstein – Smolukhovsky,**  
où  $D$  – c'est le *coefficient de diffusion* et

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta \cdot r} = \frac{K_B T}{6\pi\eta \cdot r}.$$

Donc,

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{2K_B \cdot T \cdot t}{6\pi\eta \cdot r} = \frac{K_B \cdot T \cdot t}{3\pi\eta \cdot r} \text{ et } \overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{K_B \cdot T \cdot t}{3\pi\eta \cdot r}}.$$

La théorie d' Einstein – Smolukhovsky a été confirmée expérimentalement par Perrin et pour la première fois le nombre d'Avogadro a été déterminé:

$$N_A = \frac{R \cdot T \cdot t}{\overline{\Delta x^2} \cdot 3\pi\eta \cdot r}; N_A = 6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

**3. Pression osmotique dans les solutions colloïdales.** *Le phénomène de passage spontané du solvant dans la solution dont il est séparé par une membrane semi-perméable s'appelle osmose.*

Il joue un rôle très important dans la vie des animaux et des végétaux.

Imaginons deux récipients disposés l'un dans l'autre (fig. 23). Le récipient intérieur est constitué d'une matière perméable au solvant, mais imperméable à la substance dissoute. Remplissons d'eau le récipient extérieur et le récipient intérieur d'une solution colloïdale aqueuse. L'eau passera du récipient extérieur dans le récipient intérieur et le niveau de l'eau montera dans le tube. En même temps la pression hydrostatique ( $\pi_{hs}$ ) empêche l'eau de monter dans le tube.

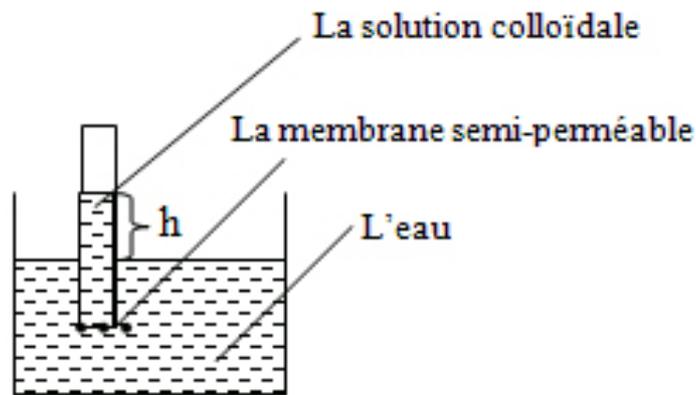


Fig. 23. Le schéma de l'osmomètre

*La pression hydrostatique, à laquelle l'osmose s'arrête et l'équilibre survient, s'appelle la pression osmotique. Soit  $\pi_{os}$ .*

En l'équilibre  $\pi_{hs} = h \cdot \rho \cdot g = \pi_{os}$ , où  $h$  est la hauteur du liquide dans le capillaire [m];  $\rho$  est sa densité [ $\text{kg/m}^3$ ];  $g = 9,8 \text{ m/s}^2$ .

Les données expérimentales montrent que dans des solutions suffisamment diluées la pression osmotique  $\pi_{os}$  est directement proportionnelle à la concentration du corps dissous (mol/l) et à la température absolue:  $\pi_{os} = C(X) \cdot R \cdot T$  c'est **l'équation de Van't-Hoff pour la pression osmotique dans la solution vraie.**

Soit  $C_m$  la concentration de masse [g/l] de la substance dissoute:  $C_m = \frac{m(X)}{V_{sol}}$ , où  $V_{sol}$  est le volume de solution.

Mais 
$$C(X) = \frac{C_m}{M(X)}.$$

Alors  $\pi_{os} = \frac{C_m}{M(X)} RT$  – pour les solutions vraies non-électrolytes.  $M(X) = m_{mol} \cdot N_A$ , où  $m_{mol}$  est la masse de molécule du soluté, ainsi nous avons:

$$\pi_{os} = \frac{C_m}{m_{mol}} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad \text{et} \quad \pi_{os} = \frac{C_m}{m_{mol}} K_B T .$$

Il est évident que la nature du soluté et du solvant n'a pas d'influence sur la pression osmotique.

Pour les solutions colloïdales nous écrivons cette équation ainsi:

$$\pi_{os} = \frac{C_m}{m_{part}} K_B T ,$$

où  $m_{part}$  est la masse de particule de la substance dispersée. Soit  $C_v$  le nombre de particules de la substance dispersée dans l'unité du volume ou **la concentration partielle de la phase dispersée**.

$$\text{Alors } C_v = \frac{C_m}{m_{part}} = \frac{m_{ph.d.}}{m_{part} V_{sol}} .$$

Alors  $\pi_{os} = C_v K_B T$  – c'est l'équation de Van't-Hoff pour les systèmes dispersés.

Pour les particules sphériques du rayon  $r$  on peut écrire que  $m_{part} = V_{part} \cdot \rho_{ph.d.}$ , où  $V_{part} = \frac{4}{3} \pi r^3$  est le volume de particule de la phase dispersée.

Donc,

$$\pi_{os} = \frac{C_m K_B T}{m_{part}} = \frac{m_{ph.d.} K_B T}{V_{sol} \left( \rho_{ph.d.} \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \right)} .$$

*Conclusion:*

1) plus le rayon d'une particule est grand, plus la pression osmotique est petite;

2) la pression osmotique est inversement proportionnelle au cube de rayon d'une particule:

$$\frac{\pi_{os,1}}{\pi_{os,2}} = \frac{r_2^3}{r_1^3};$$

3) la pression osmotique dans les solutions colloïdales est beaucoup plus petite, que la pression osmotique dans les solutions vraies, parce que la dimension des particules colloïdales est beaucoup plus grande ( $\approx 10^{-8}$  m), que celle du soluté ( $\approx 10^{-10}$  m).

**4. Sédimentation des systèmes dispersés. Analyse sédimentaire des suspensions.** *La sédimentation est le processus de l'abaissement ou de l'émergence des particules de la phase dispersée sous l'action de la force de gravitation.*

La vitesse de la sédimentation est directement proportionnelle à la dimension des particules et inversement proportionnelle à la viscosité du milieu dispersant:

$$V_{séd} = \frac{2r^2 \cdot (\rho_{ph.d} - \rho_{m.d}) \cdot g}{9\eta}$$

c'est l'équation de Stocks, où

$V_{séd}$  est la vitesse de la sédimentation, [m/s];

$r$  est le rayon de la particule, [m];

$\rho_{ph.d}$  est la densité de la phase dispersée, [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_{m.d}$  est la densité du milieu dispersant, [kg/m<sup>3</sup>];

$\eta$  est la viscosité du milieu dispersant, [Pa·s];

$g$  est l'accélération de la gravitation ( $g = 9,8$  m/s<sup>2</sup>).

a) si  $\rho_{ph.d} > \rho_{m.d}$  alors la particule se précipite. C'est la sédimentation «positive».

b) si  $\rho_{ph.d} < \rho_{m.d}$  alors la particule émerge. C'est la sédimentation «négative».

c) si  $\rho_{ph.d} = \rho_{m.d}$  alors  $V_{séd} = 0$ . Nous avons l'équilibre de sédimentation.

L'étude quantitative du phénomène de sédimentation permet de rassembler les renseignements importants sur la dimension des particules.

On utilise l'analyse sédimentaire pour la décision de ce problème. L'analyse sédimentaire consiste à mesurer la vitesse de sédimentation des particules suspendues dans une phase dispersante et est basée sur l'utilisation du sédimentomètre (la balance de torsion) (fig. 24).

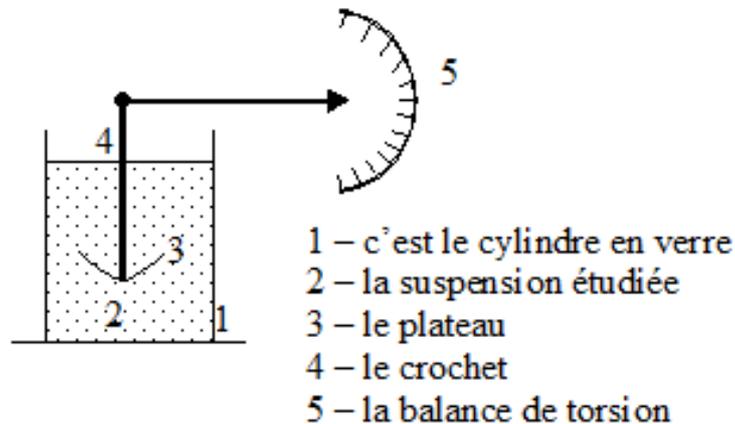


Fig. 24. Le schéma du sédimentomètre

Pour la préparation d'une suspension on mélange une masse déterminée de la poudre d'une substance avec de l'eau. Ensuite on verse le mélange obtenu dans un cylindre en verre. Avant l'expérience on agite la suspension à l'aide d'une baguette en verre et on plonge le plus vite possible le plateau pendu au crochet. On met le chronomètre en marche et on mesure la masse croissante du plateau à l'aide de la balance de torsion.

La courbe sédimentaire a l'aspect suivant (fig. 25).

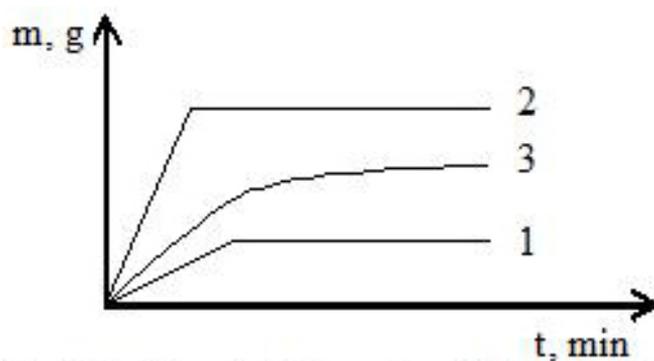


Fig. 25. La cinétique de la sédimentation des systèmes mono- (1, 2) et poly- (3) dispersés ;  $r_1 < r_2$

Le maximum de la courbe différentielle (fig. 26) correspond à la dimension la plus probable des particules dans le système à étudier ( $r_{p,p}$  - le rayon le plus probable).

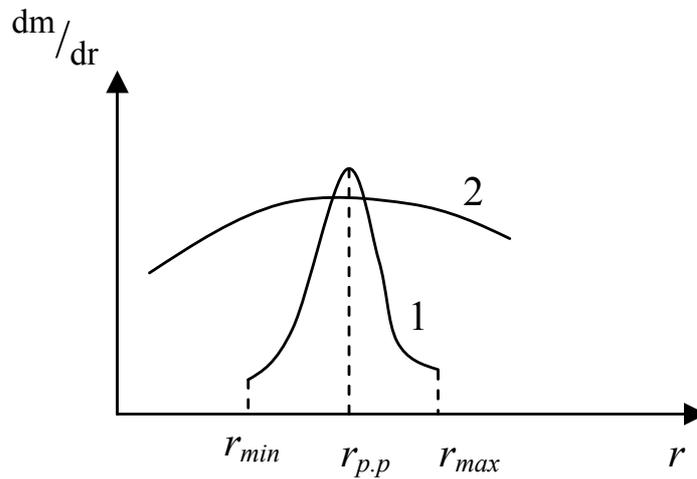


Fig. 26. **Courbe différentielle de distribution:**

1 – c'est le système monodispersé; 2 – c'est système polydispersé

On peut aussi déterminer le rayon minimum ( $r_{min}$ ) et le rayon maximum ( $r_{max}$ ) des particules.

La forme de la courbe différentielle obtenue peut être assez différente en fonction du degré de dispersion de la poudre étudiée.

### **Obtention des systèmes colloïdaux lyophobes**

On peut obtenir un système dispersé lyophobe stable quand:

1) *la phase dispersée est pratiquement insoluble dans le milieu dispersant;*

2) *la phase dispersée est broyée jusqu'aux particules de dimensions  $10^{-4}$ – $10^{-9}$  m;*

3) *un stabilisant se trouve dans le système dispersé (un électrolyte ou un corps tensio-actif).*

*Le stabilisant assure la stabilité agrégative du système dispersé.*

On distingue **deux méthodes de préparation des systèmes dispersés:**

1) *par dispersion;*

2) *par condensation.*

La dispersion et la condensation des corps peuvent être réalisées par différents procédés.

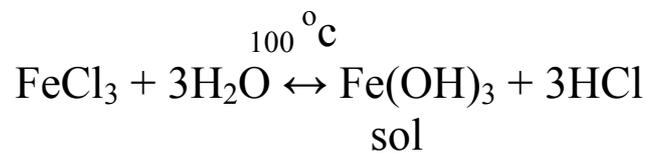
Pour la dispersion on peut employer les procédés mécaniques, électriques, chimiques et ultra-sonores.

La condensation s'opère en remplaçant le solvant, en refroidissant la vapeur, par voie chimique.

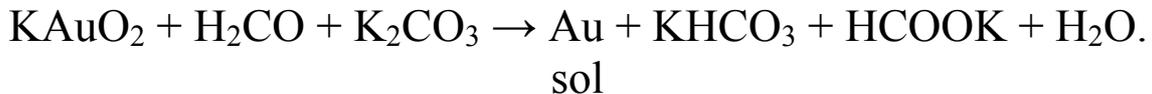
**Méthodes de préparation des systèmes dispersés.** Les méthodes de préparation des systèmes colloïdaux par voie chimique s'effectuent à l'aide des réactions diverses de la formation des corps difficilement solubles. Ce sont les réactions d'hydrolyse, de réduction, d'oxydation et d'échange double qui sont utilisées.

*Par exemple:*

1) On peut obtenir le système colloïdal d'hydroxyde de fer par l'hydrolyse du chlorure de fer d'après le schéma:



2) On peut préparer l'hydrosol d'or en réduisant l'aurate de potassium  $\text{KAuO}_2$  par le formaldéhyde ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) en présence de carbonate de potassium:



3) On sait aussi que de nombreux corps insolubles peuvent se disperser par addition d'une petite quantité d'électrolyte ou d'une substance tensio-active.

Ainsi, le précipité de  $\text{Fe(OH)}_3$ , obtenu récemment, se peptise en présence de faibles quantités de  $\text{FeCl}_3$ . Ce processus est dit *peptisation*.

### **Constitution d'une particule du sol**

Une particule du sol, appelée *micelle*, comprend trois parties essentielles:

- a) *agrégat*;
- b) *couche d'adsorption* et
- c) *couche de diffusion*.

1. **L'agrégat** est un petit cristal composé d'un nombre d'atomes ou de molécules.

Par exemple: l'agrégat de la micelle d'hydrosol d'au comprend  $m$  atomes d'or (ou mau), celui d'hydrosol d'hydroxyde de fer se compose de molécules de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (ou  $m \text{Fe}(\text{OH})_3$ ) etc.).

Le nombre d'atomes ou de molécules formant l'agrégat d'une micelle varie suivant les conditions de la synthèse depuis quelques centaines jusqu'à plusieurs millions.

L'agrégat est *électroneutre*.

2. Parallèlement à l'accroissement du nombre d'atomes dans l'agrégat de la micelle la surface de séparation grandit.

En même temps il y a *l'adsorption dominante* de certains ions, ayant le même signe à partir de la solution sur la surface de séparation.

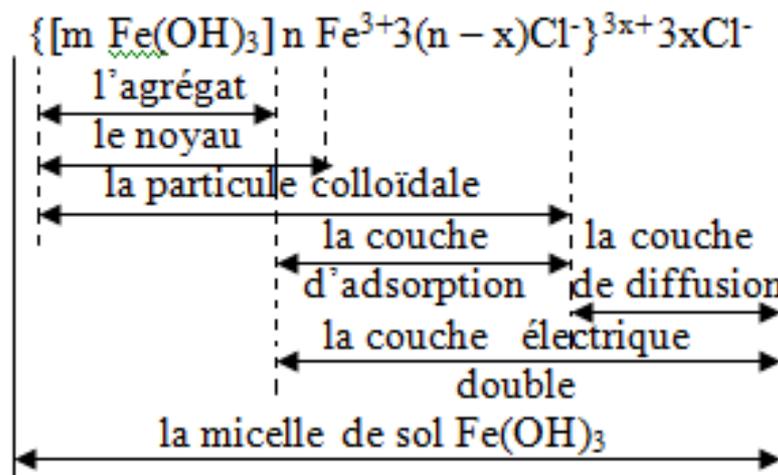
Les ions communiquant à la surface d'agrégat une certaine charge sont dits **ions formant le potentiel**.

Soit  $[m\text{Fe}(\text{OH})_3] n\text{Fe}^{3+}$  **le noyau d'une micelle**, où  $n$  est le nombre d'ions formant le potentiel.

Donc, *le noyau a une certaine charge et peut attirer une quantité d'anti-ions correspondants*.

Soient  $3n\text{Cl}^-$  les anti-ions.

Maintenant désignons la micelle d'hydrosol d'hydroxyde de fer de la manière suivante:



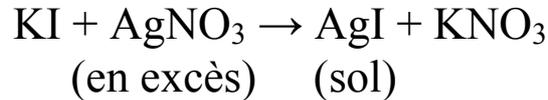
Alors  $n \text{Fe}^{3+} 3(n-x) \text{Cl}^-$  s'appelle **la couche d'adsorption**;

$3x \text{Cl}^-$  est **la couche de diffusion**;

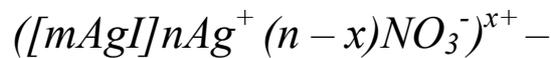
$n \text{Fe}^{3+} 3(n-x) \text{Cl}^- 3x \text{Cl}^-$  est **la couche électrique double**.

L'agrégat et la couche d'adsorption s'appellent *la particule colloïdale*.

*Par exemple:* Il y a lieu la réaction de formation de sol AgI à l'addition par faibles portions de l'iodure de potassium à la solution de nitrate d'argent:

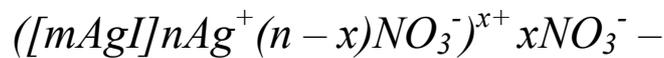


En excès de AgNO<sub>3</sub> sur la surface d'agrégat [mAgI] s'adsorbent de préférence les ions d'Ag<sup>+</sup> en quantité de nAg<sup>+</sup> et en même temps s'adsorbe une portion (n - x) d'anti-ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:



*c'est la particule colloïdale du sol AgI, obtenu en excès de AgNO<sub>3</sub>.*

Les anti-ions restés (xNO<sub>3</sub><sup>-</sup>) se disposent dans la couche de diffusion de la micelle:



*c'est la micelle du sol AgI, obtenu en excès de AgNO<sub>3</sub>.*

**La micelle est neutre** dans son ensemble.

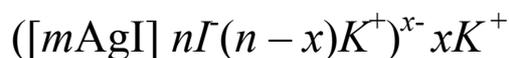
L'adsorption dominant des ions de la solution sur la surface d'agrégat obéit à **la règle de Peskov-Fayence (ou Panett-Fayence)**.

*Sur la surface d'agrégat d'une micelle s'adsorbent de préférence les ions qui:*

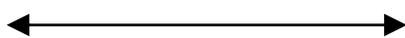
*a) entrent dans le réseau cristallin du corps constituant cet agrégat (les ions qui lui sont isomorphes) et*

*b) se trouvent dans la solution en excès.*

*Par exemple:* Si par faibles portions on ajoute la solution aqueuse de nitrate d'argent à la solution aqueuse d'iodure de potassium (celui-ci étant pris en excès), alors on obtient un hydro-sol d'AgI avec une charge négative des particules colloïdales:



la particule colloïdale



la micelle (neutre)



Ces ions  $n\Gamma^-$ , formant le potentiel, s'adsorbent de préférence par rapport aux ions de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , se trouvant aussi dans la solution.

Ainsi dans le premier exemple l'ion  $\text{Ag}^+$  est contenu tant dans l'agrégat de la micelle que les ions  $\text{Ag}^+$  dans la solution. Voilà pourquoi les ions d' $\text{Ag}^+$  s'adsorbent à la surface d'agrégat et dans ce cas la charge de la particule colloïdale est positive.

Dans le second exemple, le même rôle est joué par les ions de iodure. Les micelles de  $\text{AgI}$  (exemples 1 et 2) sont représentées de la manière suivante – fig. 27.

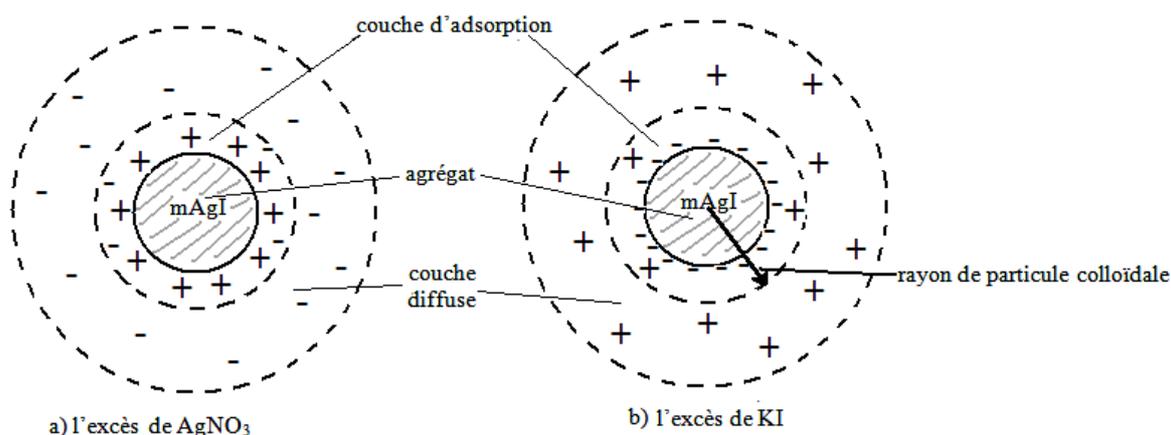


Fig. 27. Structure des micelles de  $\text{AgI}$

Avec l'adsorption des ions hydratés une partie de molécules d'eau passe dans la couche d'adsorption. C'est pourquoi les particules colloïdales sont chargées et à la fois hydratées jusqu'à tel ou tel point.

Comme  $n \ll m$ , la partie principale de la masse de la micelle se concentre dans son agrégat.

Parfois la charge de la surface des particules colloïdales apparaît comme *résultat de la réaction chimique entre la phase dispersée et le milieu dispersant (par exemple, hydrosol de  $\text{SiO}_2$ )*.

La surface des particules  $\text{SiO}_2$  réagit avec l'eau formant les composés superficiels tels comme l'acide  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , qui s'ionise en partie:

$\text{H}_2\text{SiO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSiO}_3^-$  – La micelle a la forme suivante:  
 $([m\text{SiO}_2] n\text{HSiO}_3^- (n-x)\text{H}^+)x\text{H}^+$ , où  
 agrégat  
 $n\text{HSiO}_3^-$  – ce sont *les ions formant le potentiel*;  
 $(n-x)\text{H}^+$ ,  $x\text{H}^+$  – ce sont *les anti-ions*;  
 $n\text{HSiO}_3^- (n-x)\text{H}^+ x\text{H}^+$  – c'est *la couche électrique double*.

*Le noyau et la particule colloïdale se chargent négativement.*

Si la quantité des anti-ions dans la couche de diffusion est égale à zéro, la particule colloïdale n'a pas charge. Elle est neutre. Cet état s'appelle **le point isoélectrique**.

*Par exemple:*  $([m\text{AgI}] n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^- x\text{An}^-)^0$ , où  $x\text{An}^-$  – ce sont des ions quelconques, négativement chargés et se trouvant dans la solution.

### **Causes de l'apparition de la charge sur la surface de séparation de phases**

Nous avons déjà examiné deux mécanismes de formation de la couche électrique double (CED ou DCE) à la surface de séparation: phase dispersée – milieu dispersant.

***Premièrement, à cause de l'adsorption dominante de certains ions de la solution qui peuvent construire le réseau cristallin de l'agrégat de la micelle.***

*Par exemple:* sol de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  à l'excès de  $\text{FeCl}_3$ ,  
 sol de  $\text{AgI}$  à l'excès de  $\text{AgNO}_3$ ,  
 sol de  $\text{AgI}$  à l'excès de  $\text{KI}$ .

***Deuxièmement, à cause de la dissociation des composés, se formant à la surface de séparation.***

*Par exemple:* hydrosol de  $\text{SiO}_2$ , hydrosol d'hydroxide de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



chargées négativement. Ce phénomène est propre aux systèmes dispersés ultra-microhétérogènes (c'est-à-dire, la solution colloïdale) (fig. 28).

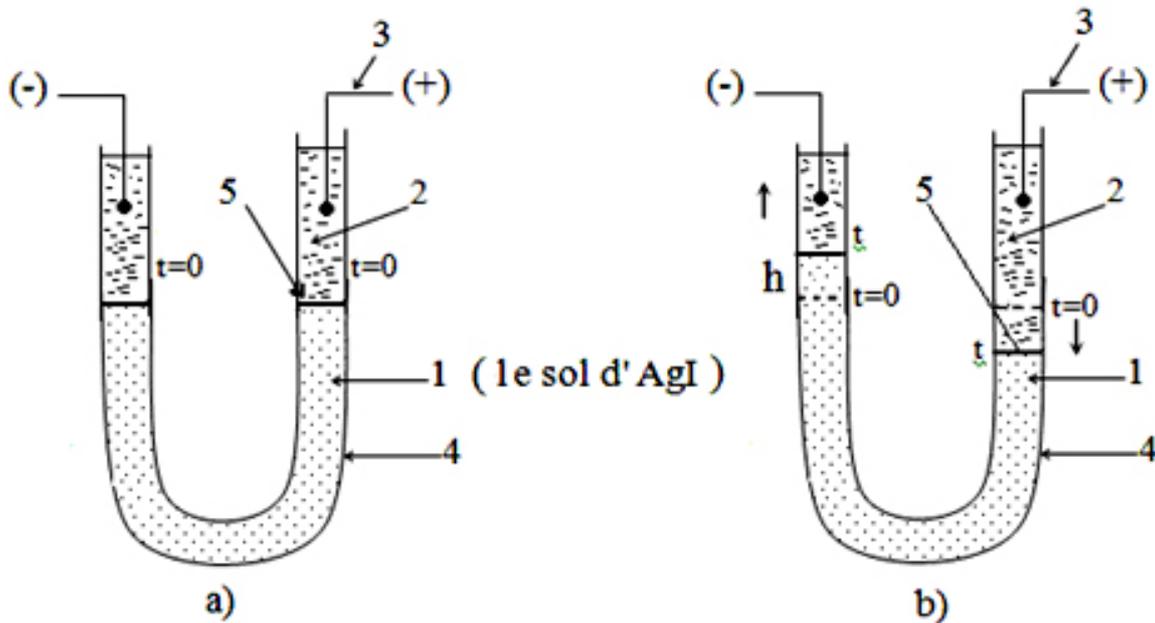


Fig. 28. Le schéma de l'électrophorèse au moment du temps:

a)  $t = 0$ ; b)  $t$  égal au temps d'expérience;

1 – C'est une phase dispersée (+);

2 – C'est un milieu dispersant (-);

3 – Les électrodes: (+) c'est une anode, (-) c'est une cathode;

4 – C'est un tube en verre;

5 – C'est la frontière entre la phase dispersée et le milieu dispersant

Ici nous observons l'élévation de la frontière du sol d'AgI dans la direction de la cathode.

Comment sont chargées les particules colloïdales dans notre cas? Répondre indépendamment.

L'électrophorèse est employée pour purifier les argiles, pour expulser l'eau du pétrole brut, pour séparer le caoutchouc de son émulsion naturelle, le latex, etc.

*Le phénomène du déplacement de la phase liquide (milieu dispersant) par rapport à la phase dispersée (solide) s'appelle électro-osmose.*

Ce déplacement est provoqué par application du champ électrique constant.

Ce phénomène est propre aux systèmes dispersés microhétérogènes (fig. 29).

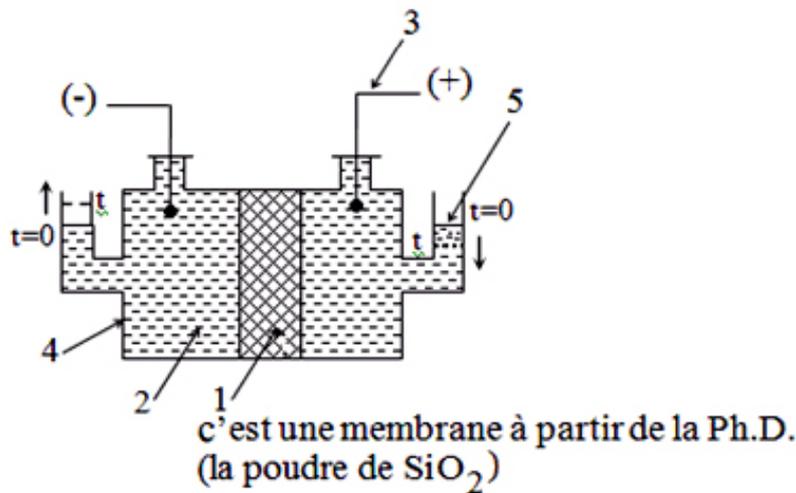


Fig. 29. Le schéma de l'électro-osmose:

- 1 – C'est une phase dispersée (-); 2 – C'est un milieu dispersant (+);
- 3 – Les électrodes: (+) c'est une anode, (-) c'est une cathode;
- 4 – C'est un tube en verre; 5 – C'est le niveau du milieu dispersant

Ici nous observons l'élévation du niveau du milieu dispersant, chargé positivement dans le capillaire.

L'électro-osmose est utilisée à la déshydration des suspensions difficilement filtrables, comme celles de kaolin dans l'épuration des solutions, d'eau potable, etc.

Pourquoi les phénomènes électrocinétiques ont lieu dans les systèmes dispersés? Qu'est-ce qui arrive à la micelle placée dans le champ électrique constant?

Examinons le **modèle de la couche électrique double de Stern (1924)**.

Il y a le sol de  $\text{AgI}$ , obtenu à l'excès de  $\text{AgNO}_3$ .

$\{[m\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^-\}^{x+}x\text{NO}_3^-$  – c'est la formule de la micelle.

Les ions  $\text{Ag}^+$  sont les ions déterminant le potentiel et la surface d'agrégat a la charge positive (fig. 30).

*Soient:*  $\varphi_0$  le potentiel de surface d'agrégat (surface de séparation: Ph.D | M.D);  $\delta$  l'épaisseur de la couche d'adsorption;  $\delta \approx 2 \cdot 10^{-10}$  m,  $\lambda$  l'épaisseur de la couche de diffusion,  $\lambda = 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$  m.

Le potentiel de surface d'agrégat diminue rapidement dans la couche d'adsorption et diminue progressivement dans la couche de diffusion.

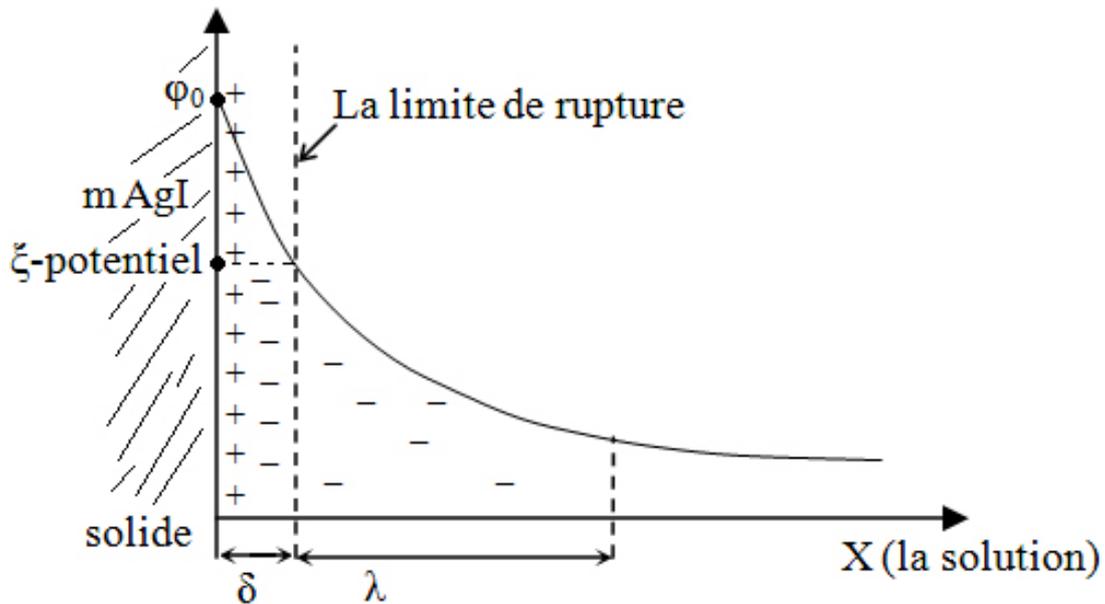


Fig. 30. La structure de la couche électrique double

Dans le champ électrique constant la micelle de AgI se détruit: sa partie centrale (c'est-à-dire, la particule colloïdale) se déplace vers une des électrodes (la cathode (-)) et les ions à la charge opposée (les ions diffus) se déplacent vers l'autre électrode (l'anode (+)).

La partie du potentiel de surface de séparation, qui peut être mesurée en utilisant l'électrophorèse s'appelle **le potentiel électrocinétique, ou  $\xi$  – potentiel**. L'unité de mesure: [V].

On peut admettre, que  $\xi$  – potentiel correspond à la limite de rupture de la micelle du sol pour l'électrophorèse.

Alors  $\varphi_0 - \xi = \varphi_a$ , où  $\varphi_a$  est le *potentiel de la couche d'adsorption* et  $\xi = \varphi_d$ , où  $\varphi_d$  est le *potentiel de la couche de diffusion*.

La vitesse de déplacement électrophorétique peut être calculée en utilisant les données expérimentales:

$$V = \frac{h}{t},$$

où  $h$  – c'est le *déplacement de la frontière du sol*, [m];

$V$  – c'est la *vitesse de déplacement électrophorétique*, [m/s];

$t$  – c'est le *temps d'expérience*, [s].

Il y a une simple dépendance entre la vitesse de déplacement électrophorétique et le potentiel électrocinétique:

$$V = \frac{\varepsilon_a \cdot \xi \cdot K \cdot U}{\eta \cdot l}; \quad \xi = \frac{\eta \cdot l}{t \cdot \varepsilon_a \cdot K \cdot U} -$$

c'est l'équation de Smolukhovsky, où

$\eta$  est la viscosité du milieu dispersant, [Pa·s];

$l$  est la distance entre des électrodes, [m];

$\varepsilon_a$  est la perméabilité absolue du milieu dispersant, [F/m];

$\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0$ , où  $\varepsilon$  est la perméabilité relative du milieu dispersant;

$\varepsilon_0$  est la constante électrique  $\varepsilon_0 = 1 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}$ ;

$U$  est la tension du champ électrique intérieur, [V];

$K$  est le coefficient de la forme de particule de la phase dispersée;

$K = 2/3$  – pour les particules sphériques;

$K = 1$  – pour les particules cylindriques.

Soit  $H$  le gradient de potentiel,  $H = \frac{U}{l}$ , [V/m].

Soit  $V_e$  la mobilité électrophorétique,  $V_e = \frac{V}{H}$ , [m<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>]

Alors

$$\xi = \frac{V_e \cdot \eta}{\varepsilon_a \cdot K} -$$

c'est l'équation de Helmholtz-Smolukhovsky.

### **Théorie contemporaine sur la stabilité des systèmes dispersés – théorie DLFO (en bref)**

Les thèses principales de la théorie contemporaine sur la stabilité des systèmes dispersés ont été exposées dans les ouvrages des savants Déryaguine, Landau, Fervey et Overbeck (la théorie DLFO) dans les années quarantes du XX<sup>e</sup> siècle.

Suivant cette théorie, entre les particules de la phase dispersée agissent les forces d'attraction moléculaire ( $U_{att}$ ) et de répulsion électrostatique ( $U_{rép}$ ).

En conformité de la théorie DLVO l'énergie de la répulsion électrostatique ( $U_{rép} > 0$ ) diminue suivant la loi exponentielle, si la distance ( $h$ ) entre les particules augmente (fig. 31, courbe  $a$ ), l'énergie d'attraction ( $U_{att} < 0$ ) est inversement proportionnelle au carré de la distance (fig. 31, courbe  $b$ ).

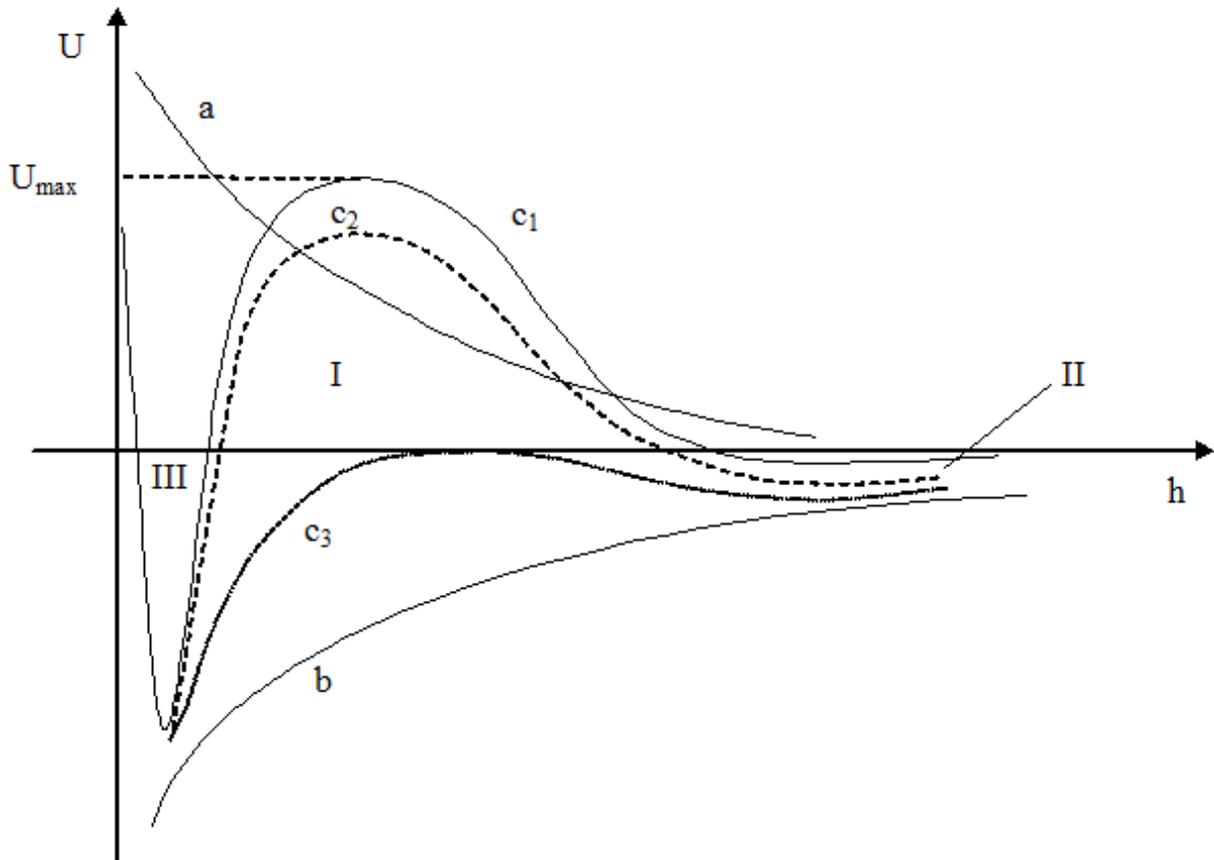


Fig. 31. Dépendance de l'énergie de l'interaction des particules de la distance entre elles

La balance de ces forces (énergies) détermine le résultat de la rencontre de deux particules de la phase dispersée:

$$U = U_{rép} + U_{att}.$$

L'interaction de deux particules de la phase dispersée est caractérisée à l'aide des courbes de ce type:  $U = U(h)$  (fig. 31, courbe  $c_1$ ).

La présence d'une considérable barrière de potentiel de répulsion (à petites concentrations de l'électrolyte) ne permet pas aux particules de se coller, c'est-à-dire le système possède la stabilité d'agrégation (fig. 31, domaine I).

À l'augmentation de la concentration de l'électrolyte la barrière diminue (fig. 31, courbe  $c_2$ ). Il apparaît le minimum énergétique secondaire (c'est l'énergie d'attraction à grandes distances qui prédomine). Il se forme des coagulats mous. La peptisation est possible (fig. 31, domaine II).

L'augmentation ultérieure de la concentration de l'électrolyte (fig. 31, courbe  $c_3$ ) amène à la coagulation des particules dans le premier minimum énergétique. En cela il se forme des précipités denses (fig. 31, domaine III).

### Coagulation des systèmes dispersés hydrophobes

On appelle **coagulation** le processus de diminution de la dispersité de la phase dispersée à cause de différents facteurs: température, pH de milieu dispersant, secousse, chocs et à cause de l'addition d'une solution d'électrolyte (électrolyte – coagulant ou coagulateur).

Le phénomène de la coagulation est largement répandu dans la chimie colloïdale. Le changement du degré de dispersion au cours de la coagulation peut être décelé soit d'après la turbidité des systèmes, soit d'après le changement de la couleur.

La vitesse de la coagulation comme la vitesse de la réaction chimique est caractérisée par le changement du nombre de particules en fonction du temps.

La variation de la vitesse de la coagulation du sol par action d'électrolyte est représentée sur le graphique suivant:

$$V_c = f(C(X)),$$

où  $V_c$  – c'est la vitesse de la coagulation;  
 $C(X)$  est la concentration de l'électrolyte – coagulant (fig. 32).

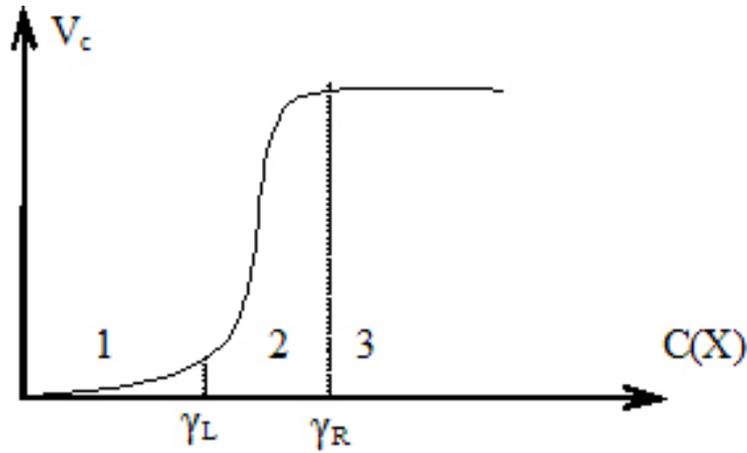


Fig. 32. La dépendance entre la vitesse de la coagulation et la concentration d'électrolyte

Dans le domaine 1 la vitesse de la coagulation égale zéro. C'est le domaine du sol stable. Les couches de diffusion ont les dimensions considérables; le sol possède la stabilité d'agrégation.

Dans le domaine 2 la vitesse de la coagulation dépend de la concentration de l'électrolyte-coagulant ( $\gamma_L$  – c'est *le seuil de coagulation lente*).

Pourquoi? Parce que dans le domaine 2 les couches électriques doubles subissent des changements considérables:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_a \cdot R \cdot T}{C_i \cdot Z_i^2 \cdot 2F^2}},$$

où  $\lambda$  – c'est *l'épaisseur de la couche de diffusion*, [m];  
 $C_i$  – c'est *la concentration de l'ion – coagulateur*, [mol/m<sup>3</sup>];  
 $Z_i$  – c'est *la charge de l'ion – coagulateur*;  
 $\varepsilon_a$  – c'est *la perméabilité absolue du milieu dispersant*;  
 $F$  – c'est *le nombre de Faraday*  $F = 96\,500$  C/mol.

*Si la concentration d'électrolyte ajouté augmente, la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion diminue.*

*Si la charge d'ion-coagulateur augmente, la valeur de l'épaisseur de la couche de diffusion diminue aussi.*

Voilà pourquoi la vitesse de coagulation dépend beaucoup de la concentration de l'électrolyte-coagulateur (le domaine 2).

Dans le domaine 3 la vitesse de la coagulation ne dépend presque pas de la concentration de l'électrolyte-coagulant. C'est le domaine de la coagulation rapide ( $\gamma_R$ -c'est *le seuil de coagulation rapide*), tandis qu'à propos du domaine 2 on dit que c'est le domaine de la coagulation lent.

Dans le domaine 1 les particules colloïdales qui portent la charge du même signe, se repoussent ( $\xi$  – potentiel  $\approx 50$ – $75$  mV). Si la concentration d'électrolyte ajouté augmente (le domaine 2), l'abaissement du potentiel électrocinétique ( $\xi$ ) jusqu'à la valeur critique (15–25 mV) provoque d'abord la coagulation, c'est-à-dire, l'agrandissement des particules, puis la sédimentation ou la précipitation de ces grandes particules.

Dans le point isoélectrique, quand le  $\xi$ -potentiel est égal à 0, la coagulation et la sédimentation ont lieu d'une manière très intensive (le domaine 3).

L'addition d'électrolyte est l'un des facteurs les plus importants de l'abaissement du  $\xi$  –potentiel. Après ça la couche de diffusion se serre à cause du passage des ions complémentaires dans la couche d'adsorption, les particules s'approchent et les forces d'attraction dépassent les forces de répulsion et les particules se coagulent.

### Les règles de la coagulation électrolytique

1. *Tout électrolyte provoque la coagulation.*

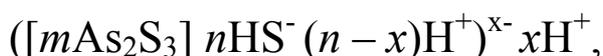
2. *L'ion-coagulateur est un ion, ayant la charge opposée à celle des particules colloïdales.*

*Par exemple:* soit l'hydrosol de  $As_2S_3$ , obtenu à l'excès de  $H_2S$ .

La réaction donné:  $3H_2S + AsCl_3 \rightarrow As_2S_3(sol) + 6 HCl$ ;

$H_2S(\text{excès}) + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+$ .

Alors la formule d'une particule colloïdale est:



où  $nHS^-$  sont les ions déterminant le potentiel,  $nH^+$  sont les anti-ions.

a) Quels électrolytes peuvent provoquer la coagulation de ce sol?

Tout électrolyte: NaCl, MgCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, etc.

b) Quel ion est un ion-coagulateur?

Seulement le seul ion qui a la charge opposée à celle de la particule colloïdale donnée, c'est-à-dire Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, l'ion, chargé positivement.

3. *Plus la charge de l'ion-coagulateur est haute, plus la coagulation électrolytique est grande ou plus la charge de l'ion-coagulateur est haute, plus le seuil de coagulation ( $\gamma_c$ ) est petit.*

*Le seuil de coagulation ( $\gamma_c$ ) est la concentration minimale de l'électrolyte, provoquant une coagulation visible du sol en temps fixé.*

Unité de mesure: [ mol/l de sol].

*La valeur  $\frac{1}{\gamma_c}$  détermine la capacité de coagulation de l'électrolyte.*

*Alors plus la charge de l'ion-coagulateur est haute, plus la capacité de coagulation ( $\frac{1}{\gamma_c}$ ) est grande.* Les points 2 et 3 s'appellent «**la règle de Schulze-Hardy**».

On peut noter cette règle comme ça:

$$\gamma_c(\text{I}) : \gamma_c(\text{II}) : \gamma_c(\text{III}) = 1 : \frac{1}{70} : \frac{1}{500} = 500 : 7 : 1.$$

Aussi pour le point 3 on peut écrire:

$$\gamma_c(\text{I}) : \gamma_c(\text{II}) : \gamma_c(\text{III}) = \frac{1}{Z^n},$$

où  $Z$  est la charge d'ion-coagulateur;  
 $n$  est une certaine puissance.

Si  $n$  est voisin de six, on obtient alors:

$$\gamma_c(\text{I}) : \gamma_c(\text{II}) : \gamma_c(\text{III}) = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 729 : 11 : 1.$$

C'est la règle théorique de Dériaguine-Landaw.

Notez aussi:

1. Les ions-coagulateurs qui ne sont pas capables à l'adsorption spécifique sur la surface de l'agrégat s'appellent les ions-indifférents.

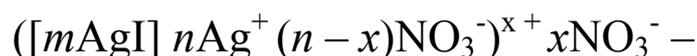
Par exemple: pour le sol de AgI les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  sont indifférents.

Dans le cas opposé nous avons les ions non-indifférents.

Par exemple: pour le sol de AgI les ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  sont non-indifférents.

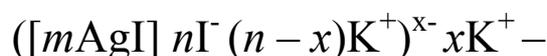
2. Si on prend la quantité d'électrolyte en excès et la coagulation ne se produit pas, ça signifie qu'il y a le rechargement des particules.

Par exemple: le sol de AgI, obtenu à l'excès de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\varphi_0 > 0$ ;  $\xi$ -potentiel  $> 0$ .



c'est la formule de micelle.

Si on ajoute KI en excès, nous avons



c'est la formule de micelle,  $\varphi_0 < 0$ ;  $\xi$  - potentiel  $< 0$ .

3. En mélangeant deux sols en proportions fixées dont les charges sont diverses, on observe la coagulation mutuelle des sols, c'est-à-dire, l'hétérocoagulation.

4. L'addition croissante des ions actifs polyvalents peut provoquer le phénomène d'inversion de la charge ( $\xi$ ).

Le phénomène d'inversion observé dans le sol  $\text{As}_2\text{S}_3$ , l'ion-coagulateur –  $\text{Th}^{4+}$  ( $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ) est représenté sur fig. 33.

Les zones d'instabilité sont hachées. En abscisses on a les significations du  $\lg C$ , et en ordonnées on a les significations de  $\xi$ .

5. La capacité de coagulation des ions ayant la même charge correspond à leurs positions dans le rang lyothrope de cations:  $\text{Li}^+$   $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$   $\text{Rb}^+$   $\text{Cs}^+$ :

a) le rayon de l'ion augmente de gauche à droite ( $r \uparrow$ );

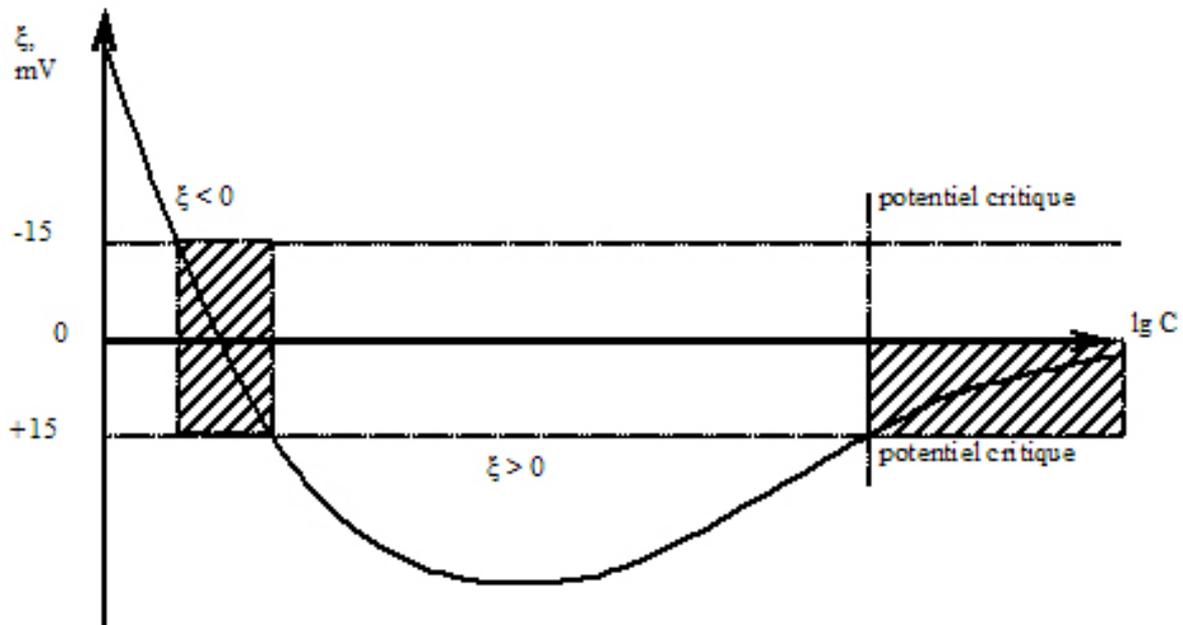


Fig. 33. Le phénomène d'inversion

b) l'hydratation de l'ion diminue de gauche à droite (l'hydratation ↓);

c) plus l'hydratation de l'ion est petite, plus sa capacité de s'adsorber est grande (l'adsorption ↑);

d) plus la possibilité de l'adsorption de l'ion est grande, plus sa possibilité de coagulation est grande (action de coagulation ↑);

e) en même temps son seuil de coagulation est petit et sa capacité de coagulation est grande  $\gamma_c \downarrow, \frac{1}{\gamma_c} \uparrow$ .

### Phénomène de la protection colloïdale

En ajoutant de très petites quantités de substance à haut poids moléculaire (*SHPM*) aux sols hydrophobes on peut observer un *phénomène de protection colloïdale*: une élévation considérable du seuil de coagulation électrolytique ( $\gamma_c \uparrow$ ).

Le mécanisme de protection colloïdale consiste en adsorption des macromolécules sur la surface des particules colloïdales lyophobes (hydrophobes). Ces macromolécules, bien hydratées aux frais de leurs groupes polaires, créent les membranes hydratées développées autour des particules de la phase solide.

C'est pourquoi il n'y a pas d'agglutination des particules. C'est la réalisation du facteur de la stabilité d'agrégation aux frais de l'adsorption et de la solvation.

L'interaction des macromolécules adsorbées entre elles conduit à la création du milieu gélifié mécaniquement solide et élastique. Ce milieu empêche le rapprochement des particules, c'est le facteur structuré et mécanique de la stabilité d'agrégation.

La capacité du polymère de protéger est caractérisée par le **nombre de protection  $S$** , c'est-à-dire, par *la masse minimale de la SHPM, nécessaire pour protéger le volume déterminé du sol contre la coagulation, quand on ajoute la solution d'électrolyte en quantité égale au seuil de la coagulation*:

$$S = \frac{C(\text{SHPM}) \cdot V_{\text{sol}}(\text{SHPM})}{V_{\text{du sol}}} \text{ [g/l]}.$$

## SYSTEMES DISPENSES LYOPHILES

**Les systèmes dispersés lyophiles** sont les solutions de substances tensio-actives micellaires capables de former des micelles (ou tout court *STA-M*) et les solutions de polymères.

*Les STA-M (savons, colorants, tannides) sont utilisées en pharmacie comme stabilisateurs et émulsifiants de différents systèmes dispersés, ainsi qu'en qualité des désinfectants et détergents.*

Les systèmes dispersés lyophiles sont caractérisés par:

a) l'interaction considérable entre la phase dispersée et le milieu dispersant;

b) la stabilité thermodynamique;

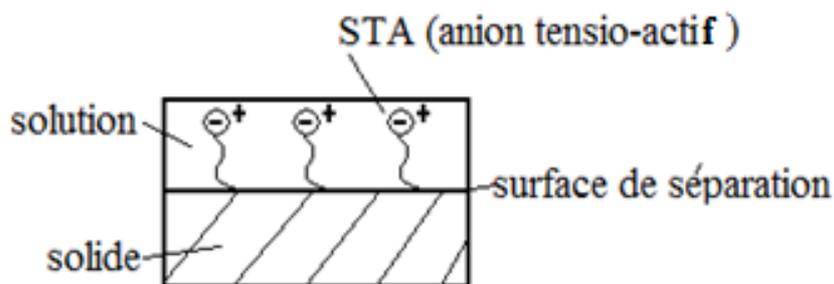
c) l'aptitude à la formation spontanée:  $dG = \sigma \cdot dS$ , où  $dG$  est la variation d'énergie superficielle de Gibbs à  $P, T = \text{const}$ ;  $dS$  est la variation de la surface de séparation de phases;  $\sigma$  est la tension superficielle,  $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$  sur la surface de séparation;  $\sigma < \sigma_{\text{min}}$  – c'est la condition de l'existence des systèmes dispersés lyophiles.

## La classification de STA-M

### 1. Anions tensio – actifs.

Par exemple:  $C_{17}H_{33}COONa$ ,  $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ .

Au cours de l'adsorption la surface de séparation prend des charges négatives:



### 2. Cations tensio – actifs.

Par exemple:  $C_{18}H_{37}NH_3Cl \leftrightarrow C_{18}H_{37}NH_3^+ + Cl^-$ .

Au cours de l'adsorption la surface de séparation prend des charges positives.

3. *Ampholytes*: ils se comportent à la fois comme les anions et les cations tensio-actifs; leur conduite dépend de pH du milieu.

Par exemple:  $C_{12}H_{25}NH(CH_2)_2COOH$ .

Quand  $pH > pI$  (point isoélectrique), alors nous avons



Au cours de l'adsorption la surface de séparation prend des charges négatives.

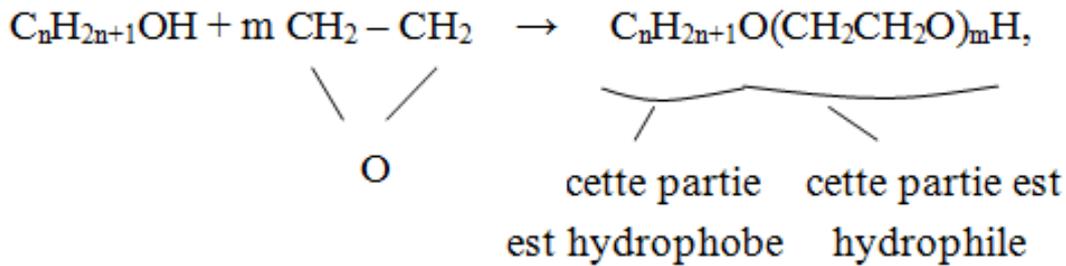
Quand  $pH < pI$ , alors nous avons



Au cours de l'adsorption la surface de séparation prend des charges positives.

### 4. Ions non-tensio – actifs.

On les obtient suivant la réaction:



où  $m$  est le degré de oxyethylation

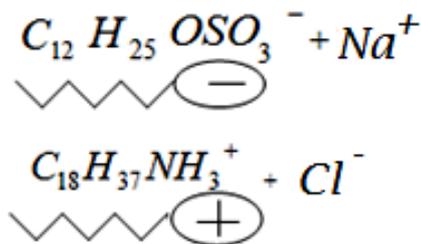
Par exemple:



### Les propriétés des STA-M

1. La solubilité vraie est très faible ( $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  mol/l).
2. La tensio-activité est très forte ( $g_a \sim 10^{-2} \frac{\text{J} \cdot \text{m}}{\text{mol}}$ ).
3. Les molécules ont une structure diphile, c'est-à-dire, une longue chaîne hydrocarbonée – (elle est non-polaire et hydrophobe) et un groupe polaire bien hydraté – (elle est polaire et hydrophyle).

Par exemple:



La corrélation des parties hydrophile et hydrophobe s'appelle **balance hydrophile lipophile** (ou tout court **BHL**).

Cette balance peut être exprimée par le nombre **BHL** ( $N_{BHL}$ ), qui est calculé d'après la formule empirique de Devis:

$$N_{BHL} = 7 + \sum n_i \Delta_i,$$

$n_i$  – est la quantité des groupes identiques;

$\Delta_i$  – est le nombre de groupe.  $N_{BHL, \max} = 40$ .

<i>Par exemple:</i>	<b>Le groupe</b>	<b>Le nombre de groupe <math>\Delta_i</math>:</b>
	-OSO <sub>3</sub> Na	38,7
	-COONa	19
	-COOH	2,1
	-OH	1,9
	(-CH <sub>2</sub> -); (-CH <sub>3</sub> ); (-CH=)	-0,475
	-CH <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub> – O-	-0,15

*Plus l'hydrophilie d'une molécule STA-M est considérable, plus  $N_{BHL}$  est grand.*

$N_{BHL}$  détermine le domaine d'utilisation des STA-M.

*Par exemple:*

– pour stabiliser les émulsions directes  $N_{BHL}$  égale de 10 à 18;

– pour les émulsions inverses  $N_{BHL}$  doit être de 3 à 6;

– pour les détergents  $N_{BHL}$  égale de 13 à 15.

Calculons le nombre  $BHL$  pour les molécules:

a)  $C_{15}H_{31}COOH$  ou  $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$  :

$$N_{BHL} = 7 + (-0,475) + 14 \cdot (-0,475) + 2,1 = 1,975;$$

b)  $C_{15}H_{31}COONa$  ou  $CH_3 - (CH_2)_{14} - COONa$  :

$$N_{BHL} = 7 + (-0,475) + 14 \cdot (-0,475) + 19 = 18,875.$$

Laquelle de ces deux substances peut être utilisée comme l'émulsifiant de l'émulsion directe? De l'émulsion inverse? Répondre indépendamment.

#### 4. La micellisation.

La faculté de former les micelles est propre uniquement aux STA-M.

Quand la concentration des STA-M dépasse un certain niveau critique (appelé **concentration micellaire critique** ou **CMC**) les molécules des STA-M s'entrelacent par leurs chaînes hydrocarbonées en formant un agrégat qui s'appelle *micelle sphérique* ou *micelle de Hartly* (fig. 34).

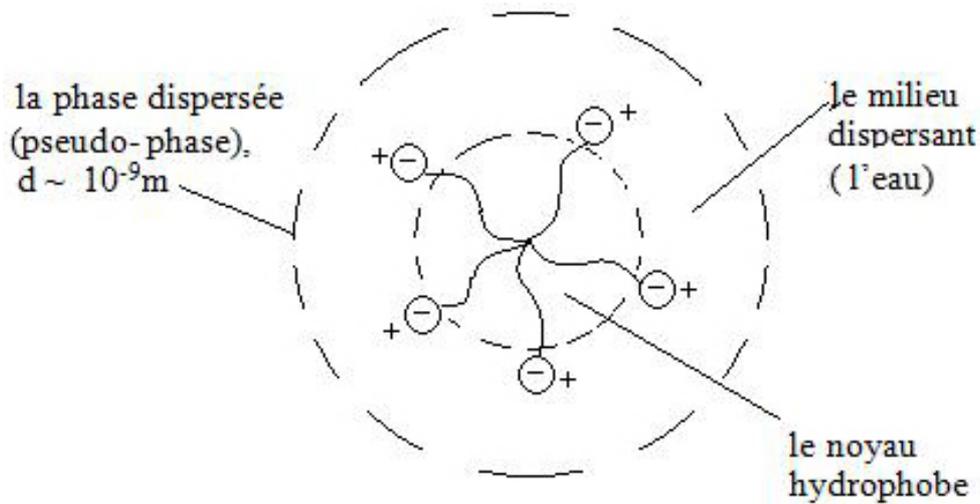


Fig. 34. Le schéma de la micelle de Hartly de *STA-M* (anion tensio-actif)

Si la concentration de la solution des *STA-M* dépasse fortement la *CMC*, les micelles sphériques se transforment en *micelles de McBen*, qui correspondent à l'état liquide cristallin (fig. 35).

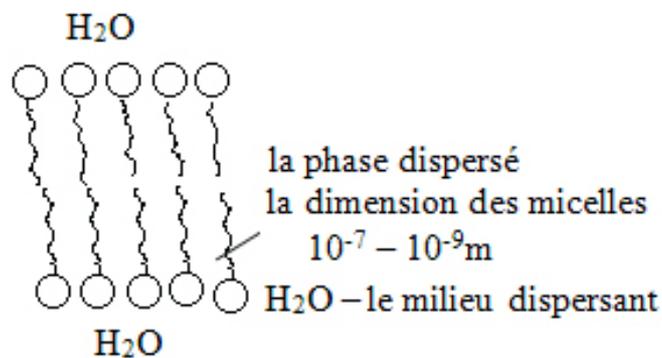


Fig. 35. Le schéma de la micelle de *McBen*

Les savons aux cations polyvalents ne peuvent pas se dissoudre dans l'eau. Dans les solutions non polaires, ils forment les micelles qui ont la structure suivante (fig. 36).

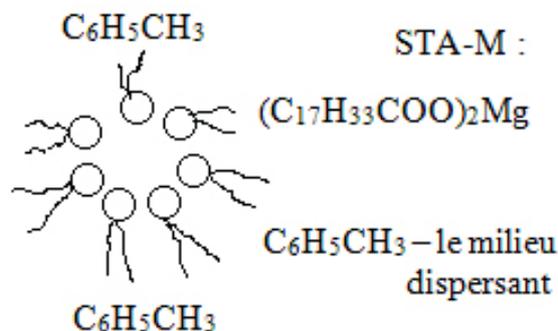


Fig. 36. Le schéma de la micelle de *STA-M* dans le solvant non-polaire

Si la concentration des *STA-M* diminue (quand on y ajoute le milieu dispersant), les micelles se désagrègent en molécules et ions. Cela témoigne de la réversibilité et de l'équilibre thermodynamique des systèmes dispersés lyophiles (fig. 37).

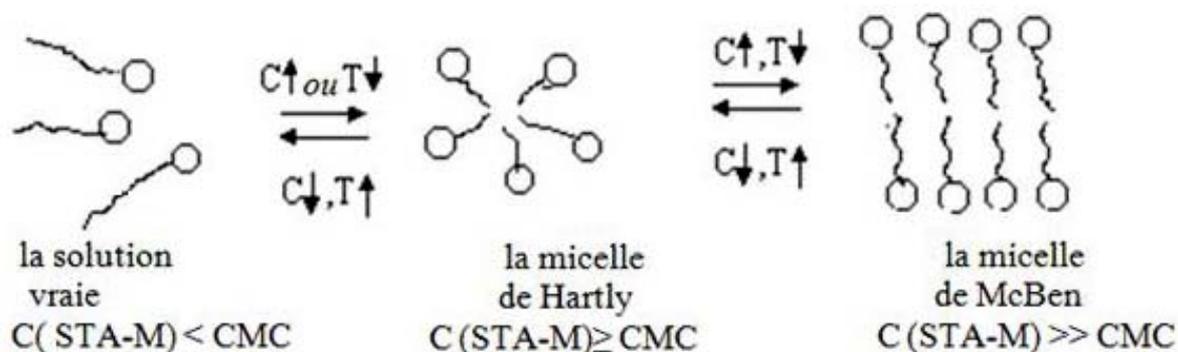


Fig. 37. Le processus de l'équilibre dans la solution aqueuse de *STA-M*

Donc:

a) on entend sous la notion «micelle de *STA-M*» l'agrégat des molécules diphiles, dont les groupes hydrophiles sont tournés vers l'eau. Les groupes hydrophobes s'entrelacent, en formant le noyau de la micelle;

b) le processus de la formation des micelles est avantageux du point de vue de l'énergie de Gibbs, parce que les chaînes hydrocarbonées quittent l'eau en construisant le noyau hydrocarboné de la micelle,  $\Delta S$  de la conformation de la forme de molécule de *STA-M* est positive ( $\Delta S_{conf} > 0$ ).

Voilà pourquoi le processus même de la formation des micelles est spontané ( $\Delta G_f \text{ de micelle} < 0$ ).

##### 5. La solubilité colloïdale (intramicellaire).

C'est le phénomène de la dissolution des substances non solubles dans l'eau, dans les solutions de *STA-M*.

**Les particularités de ce processus** sont suivantes:

a) la concentration de *STA-M* doit être égale ou supérieure à la CMC;

b) ce processus est spontané;

c) la solution conserve sa structure;

d) les *STA-M* sont d'ordinaire appelées **solubilisateurs**, et les substances solubles dans les micelles *STA-M* – **solubilisats**.

Par exemple, examinons:

- le système  $H_2O - C_6H_6 - STA-M$ ;  $C_6H_6$  est le solubilisé;
- le système  $H_2O - R-OH - STA-M$ ;  $R-OH$  est le solubilisé.

$C_6H_6$ , non polaire et insoluble dans l'eau, peut se dissoudre dans le domaine non-polaire des micelles de solution aqueuse de  $STA-M$  ( $C \geq CMC$ ) (fig. 38).

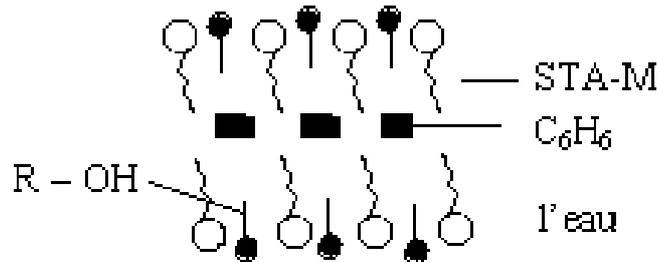


Fig. 38. Le schéma de la solubilisation

Le processus de l'assimilation des graisses par l'organisme humain se produit de la manière analogique.

$R-OH$ , polaire, mais insoluble dans l'eau, peut pénétrer dans la couche superficielle de la micelle et s'orienter parallèlement aux molécules de  $STA-M$  (fig. 38).

## Méthodes de définition de la CMC

Pour définir la  $CMC$  il faut étudier la dépendance entre les propriétés physico-chimiques et colloïdales des solutions de  $STA-M$  de leurs concentrations, des micelles de  $STA-M$  de leurs concentrations.

Les micelles de  $STA-M$  diffèrent des ions et des molécules par leur facultés d'adsorption et de diffusion de la lumière, par leur conductibilité électrique, etc. C'est pourquoi la transformation des  $STA-M$  à l'état moléculaire dispersé en  $STA-M$  à l'état micellaire dispersé provoque un changement brusque des courbes de concentration (au moment où la concentration de  $STA-M \geq CMC$ ).

*Exemples:*

*1. La définition tensiométrique de la CMC.*

Examinons l'isotherme de la tension superficielle pour la solution aqueuse d'une *STA-M* (fig. 39, courbe I).

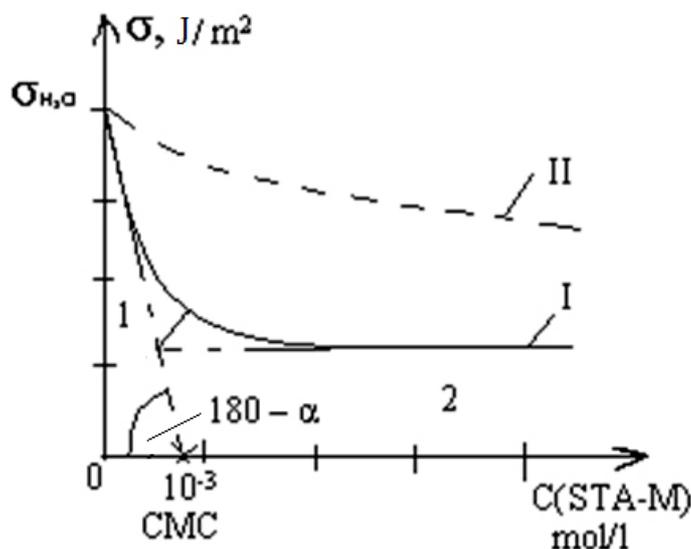


Fig. 39. La dépendance de la tension superficielle de la concentration de *STA-M*:

I – pour *STA-M*; II – pour *STA*

Le domaine 1 correspond à l'état moléculaire dispersé de *STA-M*,  $g_A = \text{tg}(180 - \alpha) > 0$ .

La structure de la couche superficielle de ce domaine a l'aspect suivant (fig. 40, a, b, c).

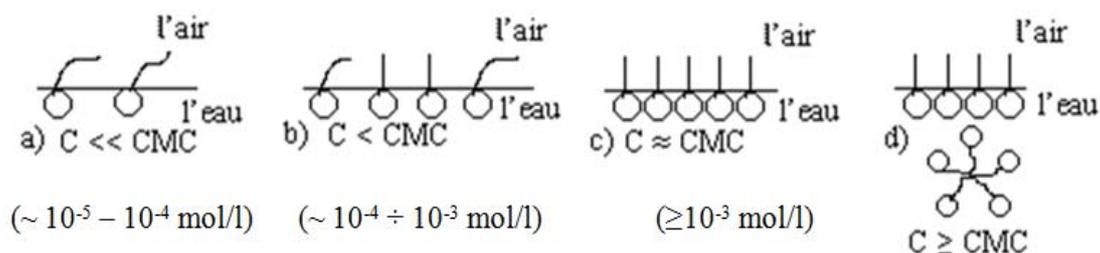


Fig. 40. Schéma de l'orientation des molécules de *STA-M* à la surface de séparation

Le domaine 2 correspond à l'état micellaire dispersé. Si la concentration  $C(STA-M) \geq CMC$ , à l'intérieur de la solution se forment les micelles de *STA-M* (fig. 38, d).

Le point de cassure de la courbe d'isotherme de la tension superficielle correspond à la *CMC*.

Comparons les activités superficielles de *STA-M* et *STA*.

Soit *STA* –  $C_5H_{11}OH$ . On peut voir sur le graphique (fig. 39, courbe II) que  $g_a(STA-) \gg g_a(STA)!$

## 2. La définition photoélectrocolorimétrique.

La changement de la densité optique de la solution de *STA-M* en fonction de la concentration a l'aspect graphique suivant (fig. 41).

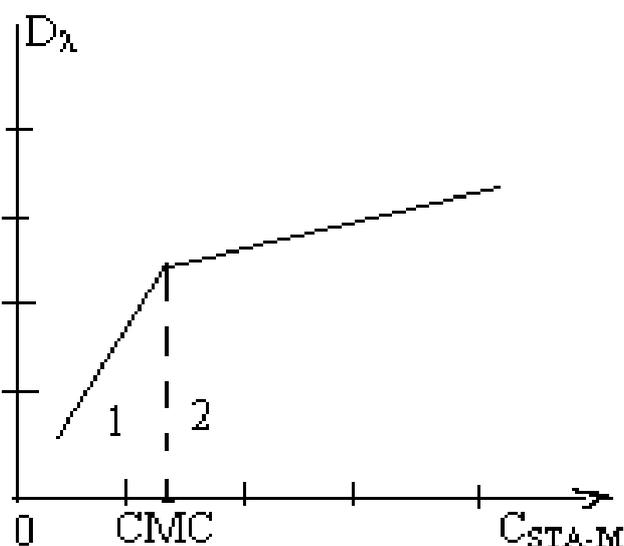


Fig. 41.  $D_\lambda = f(C_{STA-M})$

a) Le domaine 1 correspond à l'état moléculaire dispersé;

b) Le domaine 2 correspond à l'état micellaire dispersé.

Les micelles diffusent la lumière, ce qui se traduit par la cassure de la courbe. Le point de cassure correspond à la *CMC*.

## 3. La définition de la *CMC* par le titrage au colorant.

Si l'on ajoute un colorant aux solutions de *STA-M*, à mesure que leurs concentrations augmentent on observe le changement de couleur de la solution au moment où sa concentration devient égale à la *CMC*.

Si le colorant est fluorescent, sa fluorescence augmente visiblement en ce moment.

## SYSTEMES COLLOÏDAUX MOLECULAIRES

*Systèmes colloïdaux moléculaires, ce sont des systèmes colloïdaux dans lesquels la phase dispersée est composée par des macromolécules.*

Macromolécules, ce sont des molécules contenant 1000 et plus d'atomes. Les corps composés de ces molécules géantes s'appellent *les substances macromoléculaires ou les substances à haut poids moléculaire (SHPM)*. Leurs masses moléculaires se trouvent entre  $10^4$  et  $10^6$  g/mol.

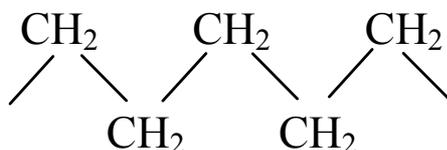
Les composés macromoléculaires naturels, ce sont des protéines, la cellulose, l'amidon, le caoutchouc, les acides nucléiques. Les composés macromoléculaires appartiennent à tous les domaines de la chimie. Grâce à la synthèse organique on fournit des matières plastiques, des fibres textiles, des caoutchoucs artificiels.

Les propriétés particulières physico-chimiques ainsi que mécaniques des substances macromoléculaires sont liées à leur gigantisme.

### Classification des polymères en conformité de leur structure d'espace

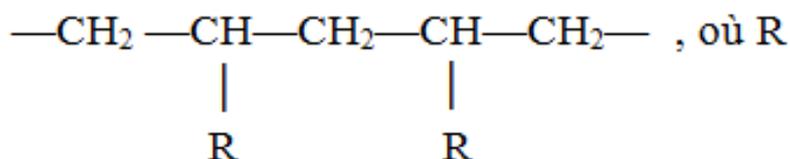
**Macromolécules linéaires.** C'est le type le plus simple. Les macromolécules sont constituées par des enchaînements atomiques covalents se développant dans une seule direction de l'espace. *Ce sont des macromolécule monodimensionnelles, dites encore linéaires.*

En état de l'extension complète la macromolécule dessine un zigzag régulier dont les segments forment un angle de  $109^{\circ}28'$  déterminé par les directions des liaisons des atomes de carbone saturés dans la structure tétraédrique:  $(-CH_2-)_n$ ;  $n$  – le degré de la polymérisation

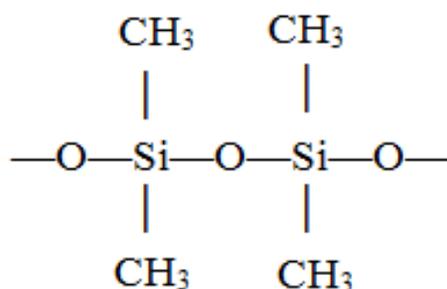


Il existe un grand nombre de composés macromoléculaires linéaires naturels: la cellulose  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , le caoutchouc  $(C_5H_8)_n$ , les silicates fibreux tels que l'amiante, etc.

La synthèse organique a permis la préparation d'un nombre considérable de macropolymères linéaires, par exemple, les polyvinyliques:



sont -Cl, -F, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OH etc, les polyamides du type de nylon, les polyesters, les silicones:



**Macromolécules lamellaires.** Les macromolécules sont constituées par des enchaînements atomiques covalents se développant dans deux directions de l'espace.

L'exemple le plus simple de ces macromolécules bidimensionnelles est fourni par le graphite (fig. 42).

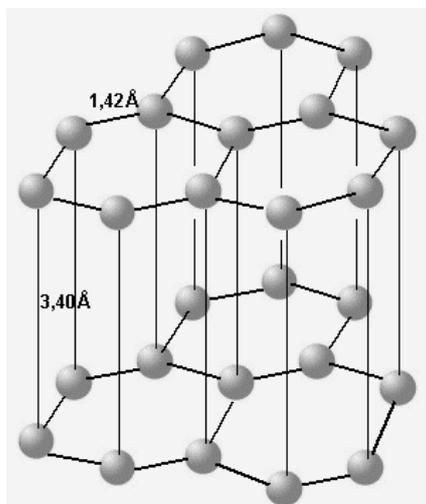


Fig. 42. Nappes macromoléculaires du graphite

La distance de liaison covalente de deux atomes de carbone benzénique est  $1,42 \text{ \AA}$  ( $1,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).

Les couches macromoléculaires parallèles sont distantes de  $3,40 \text{ \AA}$  ( $3,40 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).

Un autre exemple: ce sont des silicates comme le talc, la kératine, la protéine sulfurée constituant les cheveux, les poils, les ongles etc.

Par contre, la synthèse organique ne donne pas avec certitude de composés macromoléculaires de cette nature.

**Macromolécules tridimensionnelles.** De telles macromolécules correspondent à des enchaînements atomiques covalents s'étendant dans deux directions de l'espace.

Un exemple caractéristique est fourni par le diamant (fig. 43).

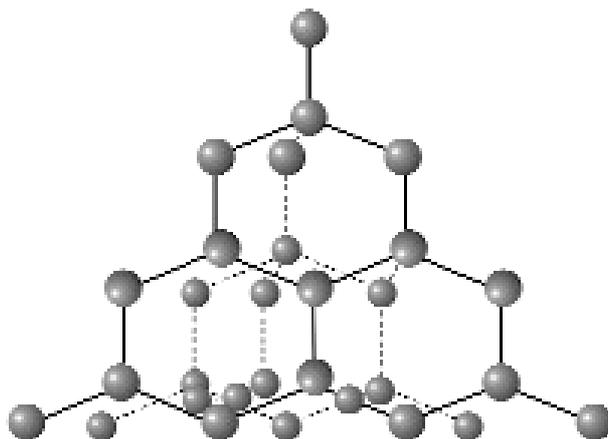


Fig. 43. Réseau macromoléculaire du diamant

La distance de deux atomes de carbone est  $1,54 \text{ \AA}$  ( $1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ). Chaque atome de carbone se trouve lié à 4 autres atomes de carbone disposés autour de lui au sommets d'un tétraèdre.

La silice  $(\text{SiO}_2)_n$ , la carborundum  $(\text{SiC})_n$  sont de ce type. Certaines protéines corpusculaires correspondent à des macromolécules tridimensionnelles.

La synthèse organique donne un grand nombre de composés macromoléculaires tridimensionnels.

Par exemple, le produit de la condensation de l'aldéhyde formique et du phénol (fig. 44).

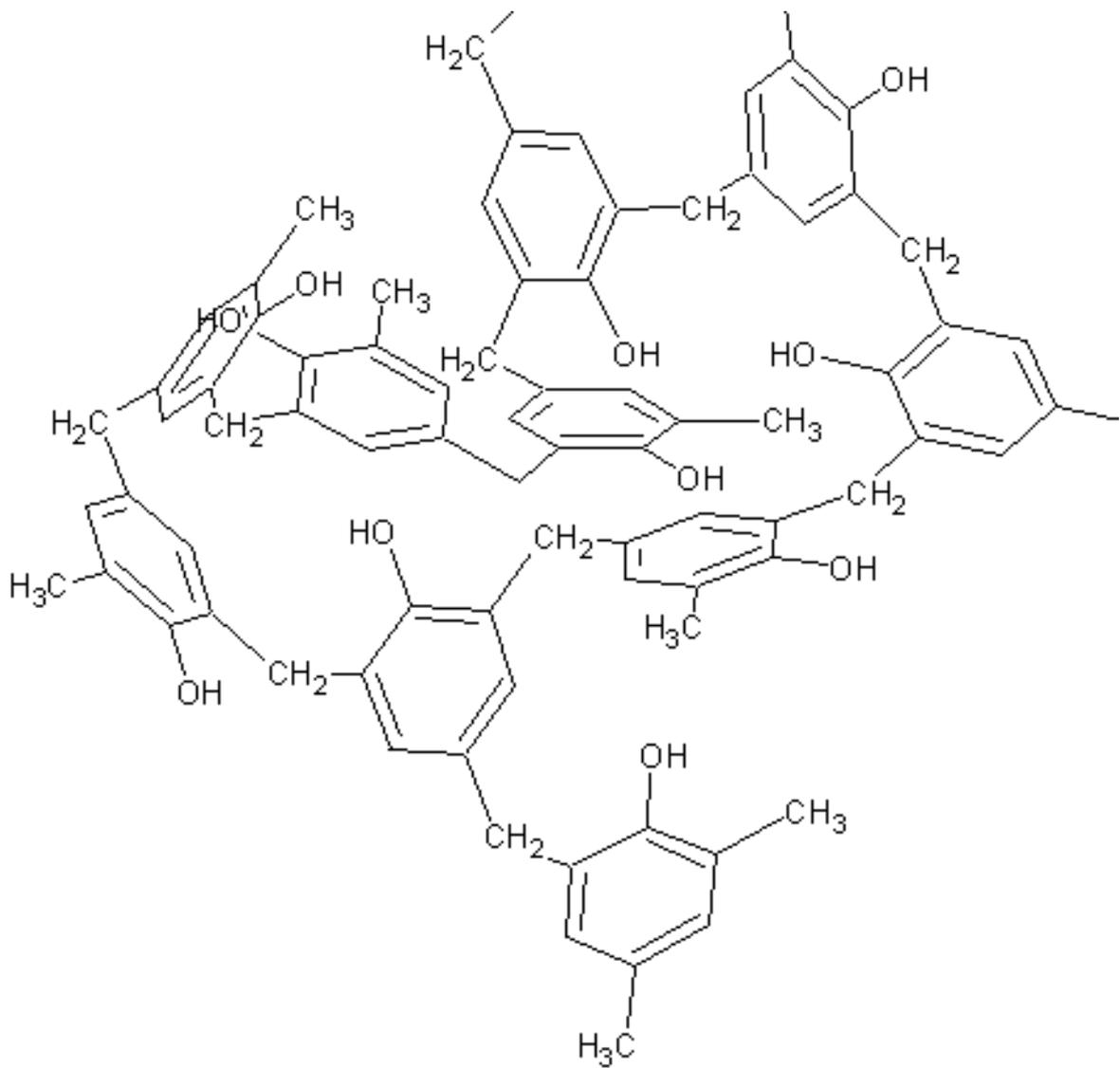


Fig. 44. Résine formophénolique

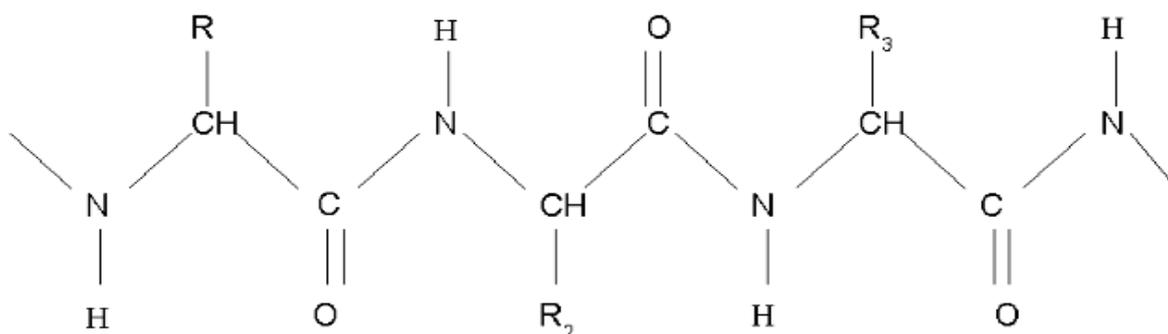
Par suite de leurs très grandes dimensions, les macromolécules se trouvent unies à leurs voisines par une multitude de liens qui créent les divers types d'interactions: liaisons covalentes, ioniques, interactions de Van der Vaals, interactions hydrogène.

Des ce fait, les interactions jouent un rôle extrêmement important dans la cohésion des composés macromoléculaires à l'état solide. Leur nombre, en fonction de degré de polymérisation et de leur nature, influencent considérablement les propriétés mécaniques et certaines propriétés physico-chimiques, telles que la solubilité ou la température de fusion.

## Polyélectrolytes et macro-ions

Le plus souvent dans le domaine des composés macromoléculaires, organiques et biologiques, le caractère ionique est donné aux macromolécules par la présence des groupements acides ou basiques ionisables distribués plus ou moins régulièrement.

Les protéines sont constituées par un squelette polypeptidique résultant de l'enchaînement des motifs de  $\alpha$ -aminoacides sur lequel se trouvent des chaînes latérales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , etc.



Certaines de ces chaînes contiennent des groupements  $\text{-NH}_2$  ou  $\text{-COOH}$  susceptibles de s'ioniser en  $\text{-NH}_3^+$  et  $\text{-COO}^-$  suivant les conditions de l'acidité ou de la basicité du milieu aqueux où la protéine se trouve dispersée.

La molécule protéinique prend ainsi un caractère ionique, localisé aux emplacements où se trouvent ces groupements acides et basiques.

*La protéine se comporte comme un ampholyte ayant une charge électrique globale positive ou négative plus ou moins importante suivant la nature et le nombre des groupements ionisés et dépend de pH du milieu.*

Chaque protéine est caractérisée par un point isoélectrique correspondant au pH, pour lequel le nombre des groupements ionisés positivement et négativement étant le même, la macromolécule a une charge électrique résultante nulle.

Il a été indiqué précédemment qu'un composé macromoléculaire naturel ou synthétique est presque toujours un mélange polymoléculaire. C'est pourquoi les déterminations des grandeurs macromoléculaires ne donnent que des valeurs moyennes, dont la nature dépend des méthodes de mesure employées.

Par exemple, la masse moléculaire moyenne en nombre est obtenue par les mesures de pression osmotique, mais la masse moléculaire moyenne en poids est donnée notamment par les méthodes de diffusion de la lumière et de mesures de viscosité de la solution de la substance macromoléculaire.

### Mesure de pression osmotique

On compte les mesures de pression osmotique parmi les plus directes pour déterminer les masses moléculaires des corps solubles sans dissociation et ayant une faible masse moléculaire. Il n'en est pas de même pour la mesure directe des pressions osmotiques des solutions macromoléculaires.

On effectue la détermination en plaçant la solution dans une cellule étanche surmontée d'un tube semi-capillaire et séparée du solvant pur par une paroi semi-perméable, c'est-à-dire perméable seulement au solvant et pas aux macromolécules dissoutes (fig. 45).

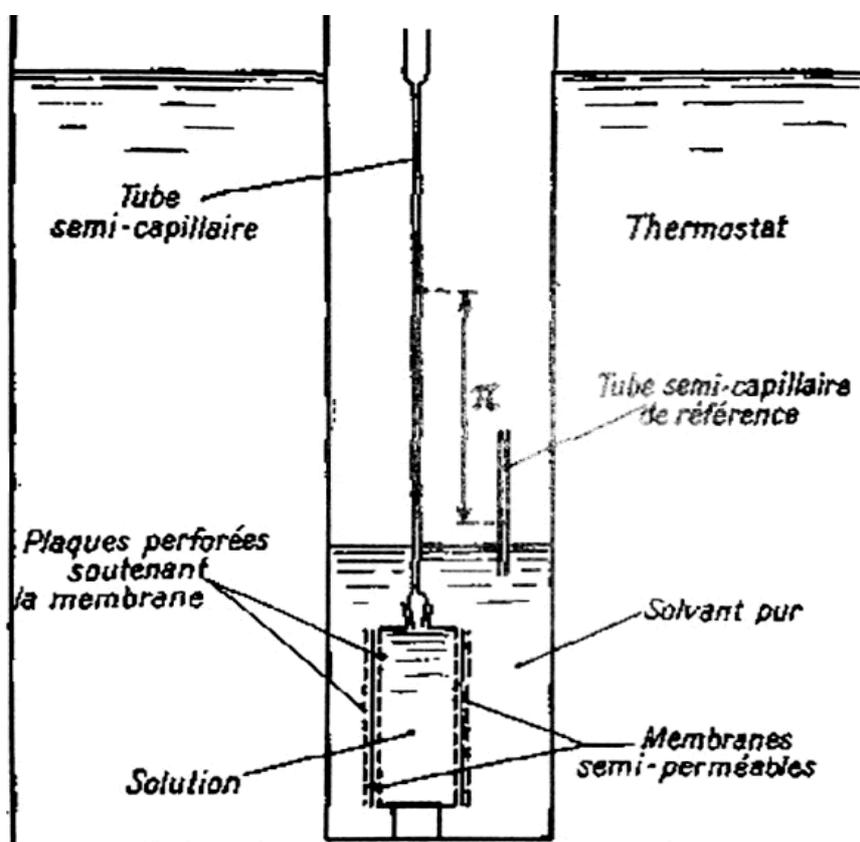


Fig. 45. Schéma de l'osmomètre

Les molécules du solvant traversent la membrane semi-perméable et viennent diluer la solution dont le niveau s'élève dans le tube semi-capillaire jusqu'à ce que la pression hydrostatique ainsi créée équilibre la pression osmotique de la solution.

Il suffit donc de mesurer la différence de niveaux entre la solution et le solvant pour recevoir la valeur de la pression osmotique.

Dans le cas des solutions macromoléculaires une membrane relativement poreuse (cellulose régénérée, nitrocellulose etc.) convient pour arrêter des macromolécules.

La loi de Van't-Hoff qui relie la pression osmotique  $\pi$  à la concentration de masse  $C_m$  (g/l) et à la masse moléculaire  $M$  s'applique à quelques composés macromoléculaires de forme sensiblement sphérique également en solution très diluée (fig. 46, a, droite 1):

$$\pi = \frac{RT}{M} \cdot C_m,$$

où  $R$  est la constante des gaz.

Mais pour la plupart des corps à grosses molécules  $\pi$  (fig. 46, a, courbe 2) et donc le rapport  $\frac{\pi}{C_m}$  (fig. 46, b, droite 2) varie de manière trop importante en fonction de la concentration.

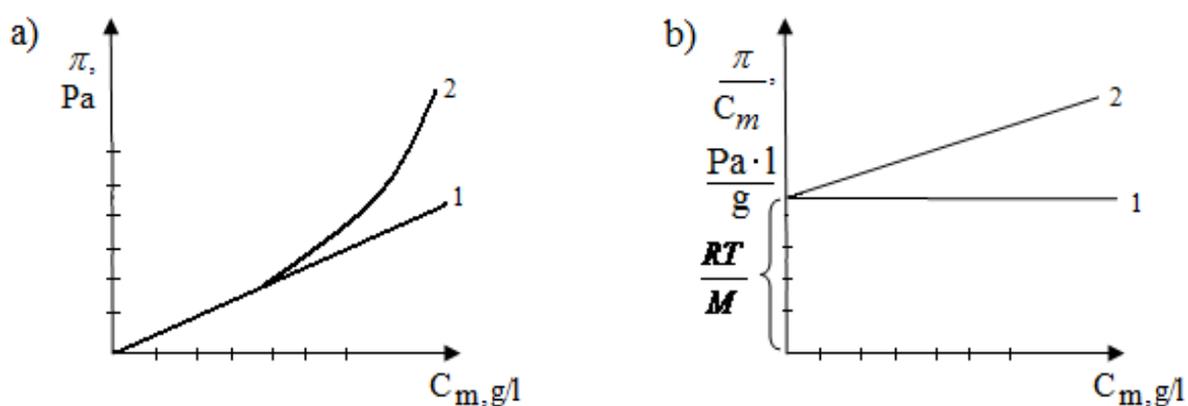


Fig. 46. Variation de  $\pi$  (a) et  $\frac{\pi}{C_m}$  (b) en fonction de  $C_m$ ,

la forme de la macromolécule est:

1 – sphérique, 2 – linéaire

L'expression  $\frac{\pi}{C_m}$  dans ce cas peut être écrite en forme suivante:

$$\frac{\pi}{C_m} = \frac{RT}{M} + \beta \cdot C_m.$$

C'est l'équation de Heller, où  $\beta$  (le coefficient de Huggins) dépend du solvant et de la forme des macromolécules en solution.

La limite de  $\frac{\pi}{C_m}$  pour la concentration nulle donne une certaine signification aux masses moléculaires déterminées à partir des mesures de pression osmotique:

$$\lim_{C_m \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{C_m} \right) = \frac{RT}{M}.$$

Si le coefficient angulaire de la droite a une valeur positive élevée (fig. 46, *b*, droite 2), on a affaire à un solvant ayant une forte affinité pour le polymère, c'est-à-dire à un bon solvant au sein duquel les macromolécules tendent à se déployer.

### Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière croît avec la masse moléculaire du corps dissous, il est possible d'en déduire les grandeurs macromoléculaires.

Si  $I_0$  est l'intensité de la lumière incidente et  $I$  est l'intensité de la lumière transmise par une longueur  $l$  de la solution, la turbidité  $\tau$  de la solution est définie par la relation:

$$\frac{I_0}{I} = \tau \cdot l.$$

Lorsque les macromolécules dissoutes ont des dimensions moyennes qui ne dépassent pas 1/20 de la longueur d'onde de la lumière, la théorie donne la relation

$$\tau = H \frac{RT}{\pi} C_m^2,$$

où  $\pi$  est la pression osmotique de la solution;

$H$  est la constante optique;

$C_m$  est la concentration de masse de SHPM ou le titre de la solution (g/ml).

Mais  $\pi = \frac{RT}{M} C_m + \beta C_m^2$ , où  $\beta$  est la constante de Huggins,

qui est la caractéristique du système solvant-corps dissous considéré.

On peut donc écrire:

$$\frac{HC_m}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{\beta}{RT} C_m.$$

Les mesures consistent à déterminer la variation  $\frac{HC_m}{\tau}$  en fonction de  $C_m$  et à extrapoler à la concentration nulle la droite obtenue (fig. 47).

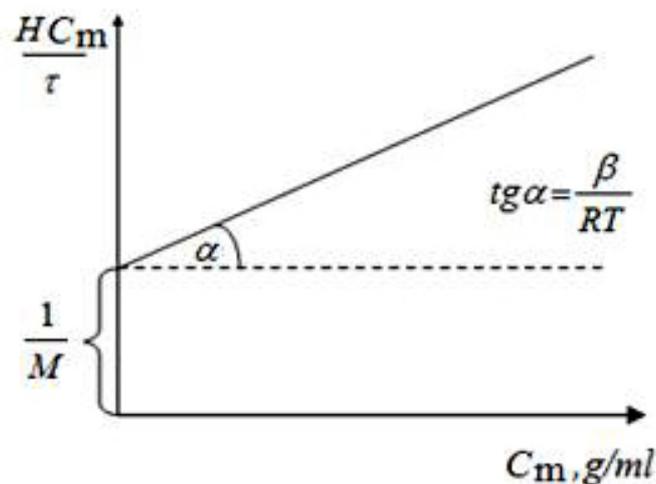


Fig. 47. La variation  $\frac{HC}{\tau}$  de la turbidité avec la concentration

L'ordonnée à l'origine donne l'inverse de la masse moléculaire, tandis que la pente de la droite permet d'atteindre  $\beta$ , le coefficient d'interaction polymère-solvant de Huggins.

### Mesures de viscosité

Einstein a établi théoriquement que *pour une suspension diluée de particules sphériques, rigides, imperméables* et de dimensions bien supérieures à celles des molécules du milieu dispersant:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi),$$

où  $\eta$  est la viscosité de la suspension;

$\eta_0$  est celle du solvant pur;

$\varphi$  est la part de volume des particules contenue dans 1 ml de dispersion.

*Pour les dispersions des macromolécules* la formule de la forme  $\eta = \eta_0(1 + K\varphi)$  est plus valable et le coefficient  $K$  dépend de la nature et de la forme du composé macromoléculaire.

Alors, on peut écrire:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \varphi \cdot K .$$

Soit  $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{spécif}$ , où  $\eta_{spécif}$  est **la viscosité spécifique**

qui est proportionnelle à la part du volume des macromolécules, mais aussi à la concentration de dispersion:

$$\eta_{spécif} = K' \cdot C_m ,$$

où  $C_m$  est la concentration de masse de dispersion, [g/100 ml de dispersion].

Staudinger fut le premier à tenter de déduire les masses moléculaires  $M$  des macropolymères des mesures de viscosité de leurs solutions. La formule qu'il a proposée est:

$$\eta_{\text{spécif}} = K_{St} \cdot M \cdot C_m,$$

où  $K_{St}$  est la constante de Staudinger, dépendant du système polymère-solvant.

En fait, l'expression  $\eta_{\text{spécif}} / C_m = K_{St} \cdot M$ , au lieu de demeurer la constante varie avec la concentration de la solution, et la forme des courbes (fig. 48) dépend de la nature du solvant.

Mais  $\lim_{C_m \rightarrow 0} \eta_{\text{spécif}} / C_m = [\eta]$ , appelé **la viscosité intrinsèque** est une constante caractéristique d'un composé macromoléculaire, dépendant peu du solvant (fig. 48).

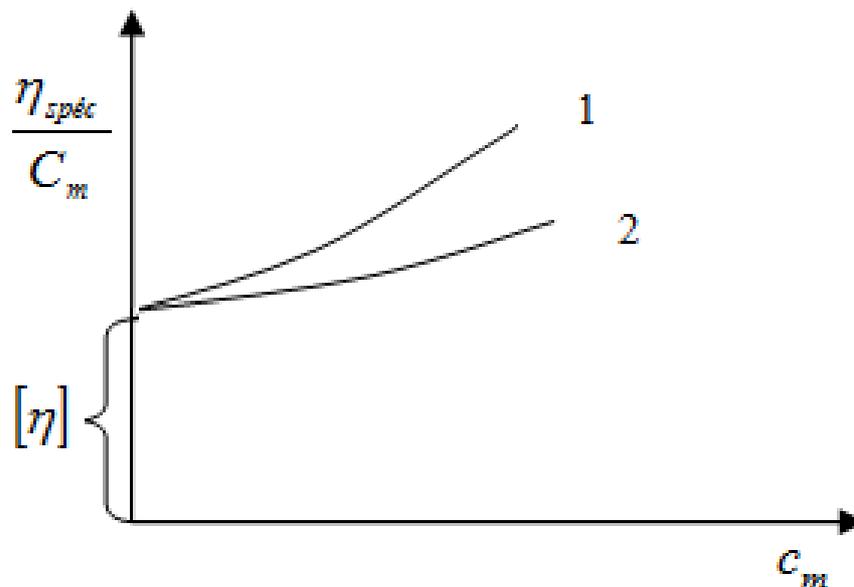


Fig. 48. La variation de  $\eta_{\text{spécif}} / C_m$  en fonction de la concentration  $C_m$  dans des solvants différents (1, 2)

C'est pourquoi on utilise pour mesurer des masses moléculaires des polymères la formule plus générale  $[\eta] = K_{St} \cdot M^\alpha$ , appelée **l'équation modifiée de Staudinger et Kuhn**, où  $\alpha$  dépend du système polymère-solvant et de la forme des macromolécules. Le plus généralement les valeurs de  $\alpha$  sont comprises entre 0,5 et 1.

Il est facile de déterminer les constantes de cette équation  $K_{St}$  et  $\alpha$  en traçant la droite (fig. 49) avec un certain nombre de fractions d'un macropolimère de degrés de polymérisation différents dont les masses moléculaires ont été mesurées par une autre méthode et dont on détermine les viscosités intrinsèques.

$$\lg [\eta] = \lg K_{St} + \alpha \lg M.$$

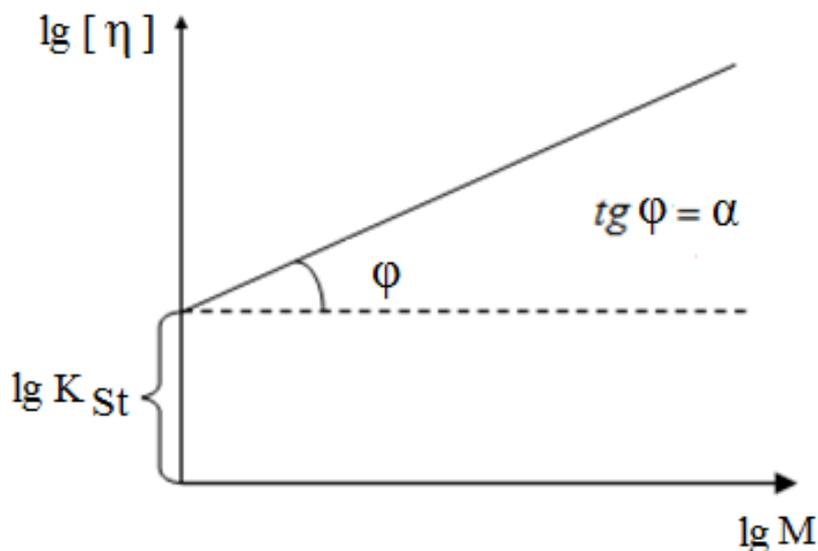


Fig. 49. La dépendance de  $\lg [\eta] = f(\lg M)$

## Gonflement

*Si on place un cristal du corps à petites molécules au contact d'un solvant, on voit que le cristal diminue progressivement de volume et passe en solution.*

Les composés macromoléculaires ne se comportent pas de la même manière. L'acétate de cellulose, le polyamide mis en présence d'un solvant subissent d'abord *un phénomène de gonflement*, le liquide pénètre à l'intérieur de la masse du composé macromoléculaire et écarte les macromolécules.

*Le gonflement peut être limité et illimité.*

*Le gonflement illimité*, c'est le gonflement qui se termine par la dissolution, c'est-à-dire, d'abord le haut polymère absorbe le liquide et ensuite, à la même température, passe dans la

solution en formant le système homogène monophasique à l'état individuel des macromolécules ( $\Delta G_g < 0$ ).

C'est ainsi que se gonfle le caoutchouc naturel dans le benzène et la nitrocellulose dans l'acétone.

*Le gonflement limité*, c'est le gonflement qui ne s'achève pas par la dissolution, mais amène à la formation du polymère gonflé qui est un gel.

Le gel, c'est un réseau spatial composé de molécules du polymère et rempli par les molécules du solvant.

*Par exemple*: la gélatine se gonfle d'une manière limitée dans l'eau froide, mais au chauffage de l'eau jusqu'à 80 °C elle se dissout; les polymères (résines) ayant les liaisons chimiques (ponts) entre les macromolécules subissent aussi le gonflement limité.

Au gonflement le volume ( $V_0$ ) et la masse ( $m_0$ ) du polymère augmentent aux dépens de l'absorption du solvant.

Le processus du gonflement est caractérisé par le **degré de gonflement  $\alpha$** :

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

$$\text{ou } \alpha = \frac{V_t - V_0}{V_0},$$

où  $m_t$  est la masse de l'échantillon du polymère,

$V_t$  est son volume au moment du temps  $t$ .

Le gonflement du polymère se produit à une vitesse déterminée.

La cinétique du gonflement est présentée sur la fig. 50.

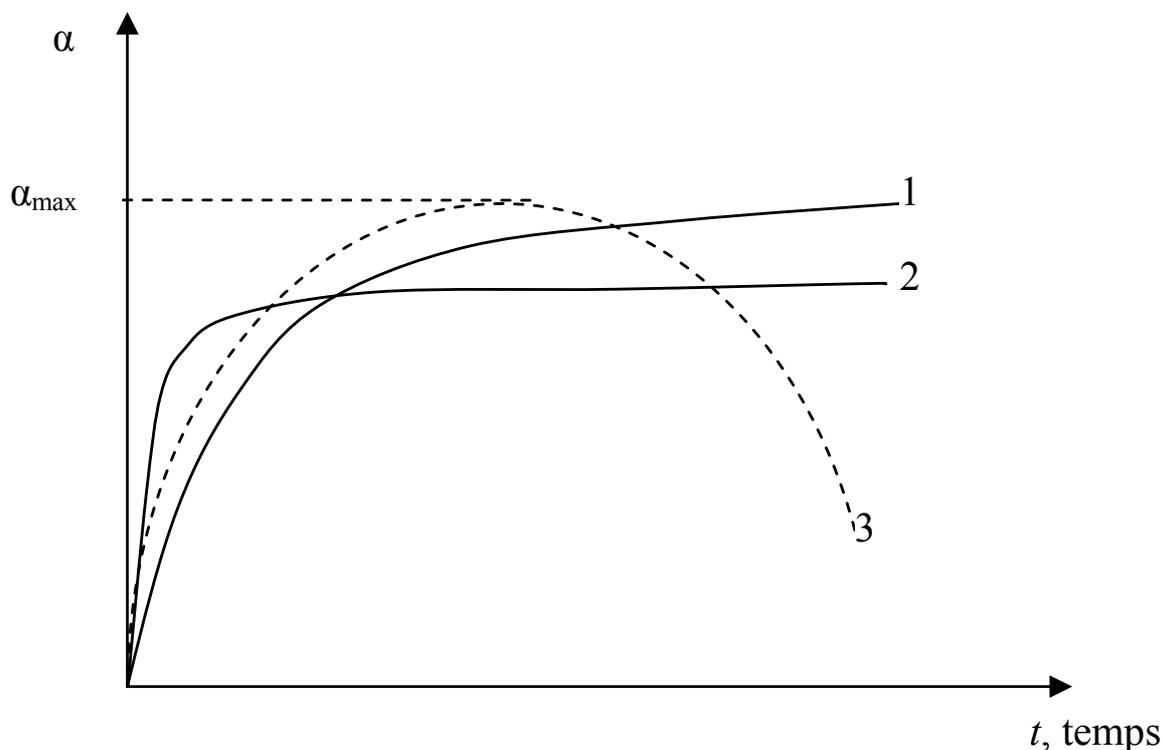


Fig. 50. Cinétique du gonflement

Le gonflement limité est désigné par les courbes 1 et 2.

Le gonflement illimité – par la courbe 3.

Le *limite de gonflement* est désigné par  $\alpha_{max}$ .

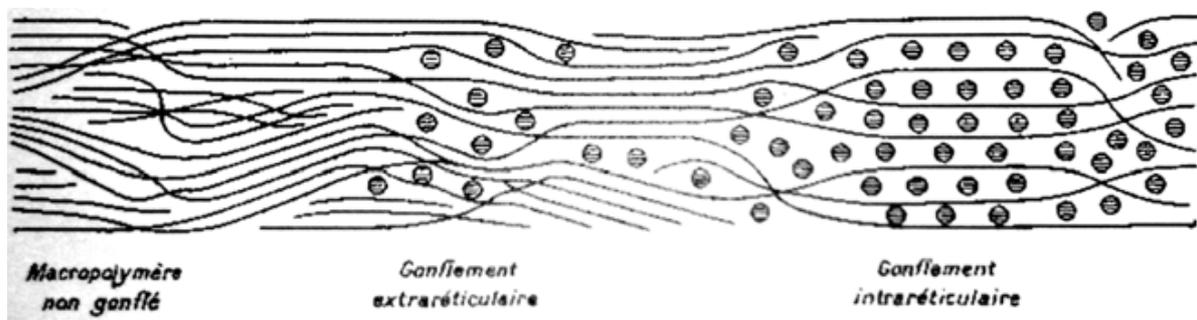
La vitesse du gonflement dans le premier cas est inférieure à celle dans le deuxième cas, mais le degré du gonflement  $\alpha_1$  est plus grand que  $\alpha_2$ .

Il est possible de distinguer plusieurs types du gonflement:

**a) Gonflement capillaire.** La pénétration du liquide dans les failles et les lacunes de la structure (*par exemple*, pour les fibres du coton). On ne fait pas intervenir directement la constitution macromoléculaire;

**b) Gonflement extraréticulaire.** Avec les composés macromoléculaires partiellement cristallins le liquide peut ne pénétrer que dans des domaines amorphes, où la cohésion des chaînes macromoléculaires est la plus faible;

**c) Gonflement intraréticulaire.** Le liquide peut pénétrer dans des domaines cristallins et modifier la disposition et l'écartement des chaînes macromoléculaires.



L'importance du gonflement dépend essentiellement de la nature et de l'intensité des interactions macromoléculaires et des interactions polymère-liquide.

L'addition à l'eau de certains sels métalliques qui ont un effet désassociant vis-à-vis des liaisons hydrogènes provoque un accroissement notable du gonflement de la cellulose.

Pour les protéines dans les solutions salines aqueuses le gonflement dépend de la nature des deux ions du sel. Les anions ont un effet croissant dans l'ordre suivant:



Pour les cations on a de même:



On retrouve la série de Hoffmeister correspondant à l'hydratation croissante des ions.

## Gélification

Certains composés macromoléculaires donnent à chaud des solutions normales qui se prennent en une masse solide et élastique par refroidissement. Ce phénomène de gélification a lieu notamment avec la gélatine et avec des pectines.

La formation du gel peut être attribuée à l'association des macromolécules par des interactions ioniques, polaires, par des interactions hydrogènes. L'association des macromolécules se détruit par chauffage et se reforme par refroidissement.

Partie III. CAHIER D'EXERCICE

Thème 1

**LE CONCEPT DE LA MICROFLORE**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. Y a t-il une différence entre les concepts de «flore» et de «microbiote»?**

---

---

---

---

---

---

---

**2. Définissez les concepts de «commensal» et de «symbiose».**

---

---

---

---

---

---

---

**3. Définissez les concepts de «commensal» et de «symbiose».**

---

---

---

---

---

---

---

**4. Enumérez les fonctions protectrices de la microflore (Diapo 1).**

---

---

---

---

---

---

---

**5. Comment se fait l'échange d'informations entre la microflore et les micro-organismes?**

---

---

---

---

---

---

---

**6. Qu'est-ce que les antibiotiques associés de la désorganisation du microbiote?**

---

---

---

---

---

---

---

**7. Qu'est-ce que les antibiotiques associés de la désorganisation du microbiote?**

---

---

---

---

---

---

---

## **Choisissez la bonne réponse:**

### **1. Quel est l'impact des antibiotiques sur le microbiote?**

- aucun;
- performances améliorées;
- troubles microbiologiques significatifs au profil permanent.

### **2. Faut-il traiter la dysbiose?**

- aucun besoin;
- absolument nécessaire parce que la normalisation complète et la composition quantitative du côlon des espèces microbiotes manquent à la suite des effets destructifs ce qui conduit au développement des maladies socialement importantes;
- impossible.

Thème 2

**LA DYSBIOSE.**

**LES PRINCIPES DE CORRECTION RATIONNELLE**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. Il y a une différence entre les concepts de «dysbiose» et «dysmicrobisme intestinal»?**

---

---

---

---

---

---

---

**2. Donnez la définition du terme de «dysbiose».**

---

---

---

---

---

---

---

**3. Quelles sont les liaisons entre les changements dysbiotiques et le fonctionnement de l'immunité muqueuse? (Diapo 2)**

---

---

---

---

---

---

---

**4. Décrivez le mécanisme «d'échec de la tolérance immunologique» lors de la dysbiose.**

---

---

---

---

---

---

**5. Citez les groupes de médicaments approuvés et indiqués par les médecins au traitement de dysbiose.**

---

---

---

---

---

---

**6. Quelles sont les propriétés des probiotiques immunomodulateurs que vous connaissez (*Diapo 3*).**

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Comment le paysage microbienne négatif affecte le système immunitaire?**

- aucunement;
- affecte uniquement le mécanisme allergique;
- les pathologies disbiotiques conduisent à la disfonction de l'immunité muqueuse et aux développement d'un grand nombre des maladies.

## **2. Quels sont les probiotiques dans le traitement de la dysbiose?**

- avoir des souches à l'efficacité immunomodulatrice prouvée;
- être «protégés»;
- être un des composant du complexe des vitamines et des minéraux.

Thème 3

**LA DYSBIOSE – UN FACTEUR CLE DANS  
LES PERTURBATIONS DE L' IMMUNITE MUQUEUSE.  
LE MICROBIOTE PRECIEUX**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. Le mécanisme du système des «barrières». Décrivez le rôle de l'immunité muqueuse dans le fonctionnement des «barrières».**

---

---

---

---

---

---

**2. Donnez la définition de «résistance à la colonisation» ou le «paysage microbienne normale».**

---

---

---

---

---

---

**3. Décrivez le rôle de la flore normale de l'immunité muqueuse (*Diapo 4*).**

---

---

---

---

---

---

**4. Completez la liste des maladies associées à la dysbiose du muqueuse: allergie, obésité, maladies auto – immunes ...**

---

---

---

---

---

---

**5. Quelle est l' «hypothèse de Red Reine» (en russe – «Black Queen»), selon la laquelle les agents pathogènes et les microorganismes sont des ennemis évolutionnistes?**

---

---

---

---

---

---

**6. Énumérez les conditions préalables à la formation des groupes de patients immunodéprimés.**

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Peut-on dire que l'utilisation des immunomodulateurs dans le traitement des dysbioses est efficace?**

- non;
- seulement en présence des fluctuations du système immunitaire révélées aux laboratoires;
- efficace à l'usage des immunomodulateurs influent l'immunité muqueuse.

**2. Quels immunomodulateurs sont ordonnés dans le traitement de la dysbiose?**

- probiotiques, des complexes des vitamines et des minéraux;
- lisates thopiques;
- aucun.

Thème 4

**LE DYSBIOSIS INTESTINAL.  
LES PRINCIPES DE LA CORRECTION**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. Quest ce qui appartient á la microflore intestinale obligatoire et facultatives?**

---

---

---

---

---

---

---

---

**2. Quelles sont les formes de la dysbiose intestinale?**

---

---

---

---

---

---

---

---

**3. Décrivez les manifestations cliniques de la dysbiose intestinale.**

---

---

---

---

---

---

---

---

**4. Completez la liste des groupes des maladies qui exigent la correction de la dysbiose intestinale: cholélithiase, infections intestinales, infestations parasitaires, syndrome de la malabsorption ...**

---

---

---

---

---

---

---

**5. Citez les facteurs de la croissance de disbiose à l'étiologie des mycoses.**

---

---

---

---

---

---

---

**6. Donnez la définition des termes «probiotiques», «prébiotiques», «symbiotiques», «métabiotiques».**

---

---

---

---

---

---

---

**7. Le paysage microbien au diabète.**

---

---

---

---

---

---

---

## **8. Le paysage microbien aux allergies alimentaires.**

---

---

---

---

---

---

## **9. Le paysage microbien à la migraine.**

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Qu'est-ce qui fait référence aux facteurs clés qui permettent une restructuration de la microflore intestinale?**

- probiotiques;
- antibiotiques;
- vitamines;
- aucun.

**2. Qu'est-ce qu'il faut prendre en considération lors du choix d'un probiotique pour la correction de la dysbiose?**

- aucune différence;
- coût;
- producteur;
- activité immunotrope des souches.

Thème 5

**LA DYSBIOSE ET L' OBESITE**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. Les maladies immunitaires, dont les perturbations de microbiocenosis sont révélées.**

---

---

---

---

---

---

---

**2. Décrivez les mutations du microbiote aux différentes pathologies (*Diapo 5*).**

---

---

---

---

---

---

---

**3. Enumérez les pathologies comorbides de l'obésité et caractérisez son rôle dans le développement de la dysbiose intestinale.**

---

---

---

---

---

---

---

**4. Construisez l'algorithme de l'examen clinique du patient atteint de l'obésité et de la dysbiose.**

---

---

---

---

---

---

---

**5. Construisez l' algorithme thérapeutique de la correction des dysbiosis chez les patients souffrant d'obésité.**

---

---

---

---

---

---

---

**6. Décrivez les acteurs clés du développement de dysbiose intestinale chez les patients souffrant d'obésité.**

---

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Y at-il une relation entre la dysbiose chez les patients souffrant d'obésité et les troubles de leur état mental et émotionnel?**

- non;
- seuls chez les enfants;
- rapport «microbiote-intestin-cerveau» est associée au comportement et à l'état émotionnel.

**2. Qu'est-ce qu'il faut prendre en considération lors du choix d'un probiotique pour la correction de l'obésité dysbiosis.**

- tout ce qui précède;
- âge du patient;
- pathologies comorbides;
- activité immunotrope des souches.

Thème 6

**LA DYSBIOSE ET DES DERMATOSES  
IMMUNODEPENDENTES**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la cosigne:**

**1. Citez des dermatoses immunodépendantes, où les perturbations des microbiocénoses sont manifestées.**

---

---

---

---

---

---

**2. Est-ce la peau humaine fait partie «du corps du système immunitaire», et si oui, au quel paragraphe du système immunitaire, appartient-il?**

---

---

---

---

---

---

**3. Justifiez la nécessité de l'utilisation des probiotiques en cas de dermatoses immunodépendantes (*Diapo 6*).**

---

---

---

---

---

---

**4. Faut-il évaluer le paysage microbien des patients atteints de dermatose immunitaire.**

---

---

---

---

---

---

---

**5. Décrivez le paysage microbien de la peau des patients atteints de dermatoses immunitaires.**

---

---

---

---

---

---

---

**6. Décrivez les acteurs clés du développement de dysbiose de la peau des patients atteints de dermatoses immunitaire.**

---

---

---

---

---

---

---

**7. Quels sont les agents pathogènes qui jouent un rôle clé dans le développement de dysbiose à la dermatite atopique.**

---

---

---

---

---

---

---

**8. Quels agents pathogènes jouent un rôle clé dans le développement de l'eczéma dysbiosis.**

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Y at-il une relation entre la dysbiose intestinale et la gravité des dermatoses immunitaires?**

- non;
- seuls les enfants;
- relation existe.

**2. Qu'est-ce qu'il faut prendre en considération lors du choix d'un probiotique à la correction de dysbiose intestinale aux dermatoses immunitaires.**

- déséquilibre cytokine de la peau;
- résultats laboratoires;
- présence des maladies comorbides;
- tout ce qui précède.

Thème 7

**LA DYSBIOSE ET LES PATHOLOGIE RESPIRATOIRES**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. La dysbiose est-elle liée au développement de la pathologie aigue respiratoire (*Diapo 7*).**

---

---

---

---

---

---

---

**2. Décrivez la relation entre la dysbiose des muqueuses et la fréquence des maladies chroniques (*Diapo 8*).**

---

---

---

---

---

---

---

**3. Justifiez la nécessité de l'utilisation des probiotiques à la pathologie respiratoire.**

---

---

---

---

---

---

---

**4. Quel est le rôle de la dysbiose dans le développement des maladies respiratoires chez les patients immunodéprimés?**

---

---

---

---

---

---

**5. Comment sont liés les pathologies de l'immunité de la muqueuse, la dysbiose des muqueuses et le développement des maladies respiratoires?**

---

---

---

---

---

---

**6. Décrivez les acteurs clés dans le développement de la dysbiose des muqueuses chez les patients souffrant de troubles respiratoires.**

---

---

---

---

---

---

**7. Décrivez le paysage microbien chez les patients adultes souffrant d'asthme bronchique.**

---

---

---

---

---

---

**8. Décrivez le paysage microbien chez un patient enfant atteint d'asthme bronchique.**

---

---

---

---

---

---

**9. Quelle flore opportuniste prend le rôle du premier plan dans la formation de dysbacteriosis chez les patients souffrant d'allergies?**

---

---

---

---

---

---

**10. Quel est le critère de la thérapie adéquate pour les patients dysbiotiques?**

---

---

---

---

---

---

**11. Les examens diagnostiques, laboratoires sont obligatoires pour contrôler l'efficacité du traitement du patient souffrant d'une allergie?**

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Y a-t-il la connexion de la dysbiose intestinale au caractère de la pathologie respiratoire?**

- non;
- seuls les enfants;
- il y en a.

**2. Qu'est-ce qu'il faut prendre en considération lors du choix d'un probiotique à la correction de la dysbiose intestinale à la pathologie respiratoire?**

- examens laboratoires;
- présence des maladies comorbides;
- tout ce qui précède.

Thème 8

**LA DYSBIOSE ET D' AUTRES MALADIES**

**Vérifiez, répondez aux questions et faites la consigne:**

**1. Quelle est la «solidarité des muqueuses» et comment elle affecte le traitement des patients atteints de la dysbiose?**

---

---

---

---

---

---

---

**2. Les probiotiques sont-ils des immunomodulateurs et si «oui», quelles zones immunitaires affectent-ils?**

---

---

---

---

---

---

---

**3. Justifier la nécessité de l'utilisation des probiotiques en cas de la pathologie auto-immune.**

---

---

---

---

---

---

---

**4. Que est le rôle des bactéries sur la pathologie des tractes urogénitaux?**

---

---

---

---

---

---

**5. Faut-il traiter la disbiose des enfants fréquemment malades?**

---

---

---

---

---

**6. Décrivez les acteurs clés du développement de la dysbiose des muqueuses chez les patients à la pathologie urogénitale.**

---

---

---

---

---

---

**Choisissez la bonne réponse:**

**1. Quelles zones de l'immunité sont influencées par des probiotiques et des suppléments vitaminiques et minéraux?**

- maintien d' un niveau normal de protection de la piscine sécrétoire IgA;
- normalisation de l'immunité muqueuse;
- restauration de la résistance à la colonisation;
- tout ce qui précède.

**2. Y a-t-il une relation dans le développement de l'autisme avec un dysbactériose?**

- non;
- il y en a;
- seulement à l'allergique.

## BIBLIOGRAPHIE

1. *Champetier G.* Chimie macromoléculaire. Généralités. Librairie Armand Colin. – Paris, 1957.
2. *Dévoré G.* Cours de chimie. Paris Librairie Vuilbert Boulevard. – Saint-Germain, 1966.
3. *Khatchatourian M.A., Chtcherbakova T.F.* Chimie physique et colloïdale. Recueil de travaux de laboratoire et de contrôle. – Partie 2. – Moscou: Academie Médicale de Moscou Sétchénov, 2003.
4. *Khatchatourian M.A., Slonskaia T.K.* Chimie generale et inorganique. – Moscou: Academie Medicale de Moscou Setchenov, 2009.
5. *Khatchatourian M.A., Slonskaia T.K., Chtcherbakova T.F.* Chimie physique et colloïdale. Recueil de travaux de laboratoire et de controle. – Partie 1. – Moscou: Academie Medicale de Moscou Setchenov, 2007.

# SOMMAIRE

## Partie I. CHIMIE PHYSIQUE

Objet de chimie physique .....	3
Thermodynamique chimique. Lois principales .....	4
I <sup>er</sup> principe de la thermodynamique .....	4
Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température. Relations de Kirchhoff .....	7
Processus. Deuxième principe de thermodynamique. Entropie Méthodes de calcul de la variation de l'entropie dans différents processus thermodynamiques .....	9 13
Fonctions thermodynamiques de l'état. Potentiels thermodyna- miques. Energie de Helmholtz. Energie de Gibbs .....	17
Equations de Gibbs-Helmholtz .....	20
Thermodynamique de l'équilibre chimique .....	23
Potentiel chimique .....	23
L'équation de l'isotherme de réaction chimique .....	25
Dépendance de la constante de l'équilibre de la tempéra- ture .....	27
THERMODYNAMIQUE D'EQUILIBRE DES PHASES .....	31
Notions principales. Règle des phases de Gibbs .....	31
Continuons l'étude de l'équilibre des phases .....	33
Les systèmes hétérogènes à un constituant .....	34
Equation de Clapeyron-Clausius .....	36
Application de l'équation de Clapeyron-Clausius pour différen- tes transitions de phases .....	37
Systèmes hétérogènes à deux constituants. Diagramme de fu- sion .....	40
Analyse thermique .....	42
Propriétés colligatives des solutions des non-électrolites ..	45
Propriétés colligatives des solutions des électrolytes .....	50
Equilibre de phases entre deux solutions. Loi de Raoult .....	51
Diagrammes d'état des solutions binaires idéales. I <sup>ère</sup> loi de Konovalov .....	55
Separation de deux liquides miscibles infiniment par la me- thode de distillation .....	59

Diagrammes d'état des solutions binaires miscibles infiniment avec les azéotropes. II <sup>ème</sup> loi de Konovalov .....	59
Systèmes binaires liquides avec lacunes de miscibilité .....	61
Ebullition des liquides non miscibles .....	65
La distillation avec la vapeur d'eau .....	67
ELECTROCHIMIE .....	68
Propriétés des solutions des électrolytes forts .....	68
Théorie de Debye et Hückel (en bref) .....	71
Caractéristique de pH des solutions aqueuses .....	73
Solutions tampons .....	78
Thermodynamique des processus d'électrodes .....	86
Equilibre d'électrode .....	87
Différence de potentiels au contact .....	88
Potentiel de diffusion .....	88
Différence de potentiel métal-solution .....	90
Ecriture conventionnelle de la pile .....	93
Thermodynamique de la pile .....	95
L'équation de Nernst pour la <i>FEM</i> de la pile de Daniell-Jacobi .....	97
Potentiels d'électrodes .....	97
Classification des électrodes .....	98
Électrodes à l'ion spécifique .....	104
Classification des chaînes électrochimiques .....	105
Méthodes d'analyse électrochimique .....	107
CINETIQUE CHIMIQUE .....	111
Vitesse de la réaction .....	112
Principe fondamental de la cinétique chimique .....	113
Réactions irréversibles du premier ordre .....	116
Réactions irréversibles du deuxième ordre .....	118
Réactions irréversibles de l'ordre nul .....	121
Variation de la vitesse de réaction en fonction de la température. Règle de Van't Hoff. Loi d'Arrhénius .....	122
Interprétation cinétique de la loi d'Arrhénius. Théorie de l'activation par choc .....	126

## **Partie 2. CHIMIE COLLOÏDALE**

NOTIONS GENERALES .....	131
PHENOMENES DE SURFACE .....	136

Adsorption sur la surface de séparation liquide–gaz, solide–gaz, liquide–solide .....	145
ETAT COLLOÏDAL .....	155
Classification des systèmes dispersés .....	155
Stabilité des systèmes dispersés lyophobes .....	158
Propriétés moléculairo-cinétiques des systèmes dispersés .....	160
Obtention des systèmes colloïdaux lyophobes .....	167
Constitution d'une particule du sol .....	168
Causes de l'apparition de la charge sur la surface de séparation de phases .....	172
Phénomènes électrocinétiques .....	173
Théorie contemporaine sur la stabilité des systèmes dispersés – théorie DLFO (en bref) .....	177
Coagulation des systèmes dispersés hydrophobes .....	179
Les règles de la coagulation électrolytique .....	181
Phénomène de la protection colloïdale .....	184
SYSTEMES DISPERSES LYOPHILES .....	185
La classification de STA-M .....	186
Les propriétés des STA-M .....	187
Méthodes de définition de la CMC .....	191
SYSTEMES COLLOÏDAUX MOLECULAIRES .....	194
Classification des polymères en conformité de leur structure d'espace .....	194
Macromolécules linéaires .....	194
Macromolécules lamellaires .....	195
Macromolécules tridimensionnelles .....	196
Polyélectrolytes et macro-ions .....	198
Mesure de pression osmotique .....	199
Diffusion de la lumière .....	201
Mesure de viscosité .....	203
Gonflement .....	205
Gélification .....	208

### **Partie III. CAHIER D'EXERCICE**

<i>Thème 1.</i> Le concept de la microflore .....	209
<i>Thème 2.</i> La dysbiose. Les Principes de correction rationnelle .....	212
<i>Thème 3.</i> La dysbiose – un facteur clé des perturbations de l'immunité muqueuse. La microbiote précieuse .....	215
<i>Thème 4.</i> Le dysbiosis intestinal. Les principes de la correction .....	218

<i>Thème 5. La dysbiose et l'obésité</i> .....	221
<i>Thème 6. La dysbiose et les dermatoses immunodépendants</i> ...	224
<i>Thème 7. La dysbiose et les pathologies respiratoires</i> .....	227
<i>Thème 8. La dysbiose et d'autres maladies</i> .....	231
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	234