

Université Mohammed V de Rabat
Faculté des Sciences
Département de Chimie



COURS DE THERMOCHIMIE
Filière : SMPC
Semestre 1

Pr. B. AMMARY
Pr. A. SABBAR

2020-2021

Une théorie est d'autant plus impressionnante que les **principes** sur lesquels elle repose sont **simples**, qu'elle relie toutes sortes de choses différentes et que son **champ d'application** est **vaste**.

Par conséquent, la **thermodynamique classique** m'a fait une très grande impression. C'est la seule théorie physique à **caractère universel** dont je suis convaincu, compte tenu de l'application de ses concepts de base, qu'elle ne sera jamais contestée.

A. Einstein

CHAPITRE I

Notions de base de la thermochimie

I- Notions de la Thermodynamique

C'est l'étude des relations entre les différentes formes d'énergies et des transformations de ces énergies.

Thermos	:	chaud
Dynamique	:	mouvement

Thermodynamique chimique ou **thermochimie:**

Etude de l'énergie présente **dans les réactions chimiques.**

I-1 Système et Milieu extérieur

L'Univers est divisé en deux parties

Systeme

- Portion de l'univers qui fait l'objet d'une étude et d'une observation.

Milieu extérieur

- comprend tout le reste de l'univers qui est susceptible d'être touché par les variations d'énergie du système.

Systeme

Milieu extérieur

Frontière

**Univers = système
+
Milieu extérieur**

La Frontière est la limite du système. Elle peut être réelle ou fictive.

Etat du système : l'ensemble de ses propriétés physiques et chimiques. Il est défini à un instant donné (comme une photographie instantanée).

On le décrit macroscopiquement au moyen des **grandeurs physiques** (grandeurs d'état).

Grandeurs physiques : Sont des variables d'état, tels que la température (T), la pression (P), la quantité de matière (n), le volume (V), la masse (m). Certaines ne sont pas indépendantes les unes des autres mais peuvent être réalisées par une ou plusieurs équations d'état. Exemple:

$PV = nRT$: équation d'état d'un gaz parfait.

Une grandeur est une **fonction d'état** si, lors d'une transformation de l'état initial I à l'état final F, sa variation est indépendante du chemin suivi pour aller de I vers F et ne dépend que de l'état final et de l'état initial d'équilibre.

Un système est en équilibre s'il ne subit aucune évolution en fonction du temps (aucun transfert entre le milieu extérieur et le système n'a lieu) . L'équilibre thermodynamique est alors à la fois mécanique ($P = \text{cte}$), thermique ($T = \text{cte}$) et chimique ($C = \text{cte}$).
Si au moins un paramètre change, il y a donc **une transformation du système.**

Grandeurs physiques

```
graph TD; A[Grandeurs physiques] --> B[Grandeurs extensives]; A --> C[Grandeurs intensives];
```

Grandeurs extensives

Proportionnelles à la quantité de la matière. Définies pour l'ensemble du système.

Si un système est divisé en i sous systèmes, la grandeur extensive est la somme des grandeurs de ses sous systèmes: $X = \sum x_i$

$$m = \sum m_i; V = \sum v_i; n = \sum n_i$$

Grandeurs intensives

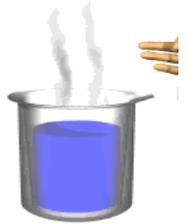
Ne dépendent pas de quantité de matière. Définies en chaque point d'un système

T, P, x_i (fraction molaire), Concentration....

I-2 Types de systèmes

Système ouvert

Echange d'énergie et de la matière avec le milieu extérieur



Système fermé

Echange d'énergie, mais pas de transfert de matière



Système isolé

Ni transfert d'énergie ni de matière



Types de systèmes

Systeme	Echange d'énergie avec le ME	Echange de matière avec le ME
Ouvert	oui	oui
Fermé	oui	non
isolé	non	non

I-3 Types de transformation d'un système

Lorsqu'un système se trouve dans un état d'équilibre donné, il y reste indéfiniment à condition qu'il ne subisse aucune contrainte extérieure. Si on modifie une de ses variables d'état (P, T, V,...), le système évolue vers un nouvel état d'équilibre.

-Transformation quasi-statique : l'évolution du système est suffisamment lente de telle sorte qu'il passe par une succession d'états d'équilibres voisins : le système est, à chaque instant, en état d'équilibre interne.

- Transformation réversible : le système peut repasser par tous les états d'équilibre mais en modifiant tous les paramètres en sens inverse. On peut repasser, par le même chemin, en allant de l'état final vers l'état initial.

-Transformation irréversible : son écoulement dans le temps ne peut se faire que dans un seul sens : impossible de revenir en arrière.

- Transformation cyclique : c'est une transformation où l'état final coïncide avec l'état initial après passages par plusieurs états d'équilibre successifs.

Transformations particulières

- **Transformation isobare** : elle se fait à pression constante ($P = \text{Cte}$)
- **Transformation isochore** : elle se fait à volume constant ($V = \text{Cte}$)
- **Transformation isotherme** : elle se fait à température constante ($T = \text{Cte}$)
- **Transformation adiabatique** : elle se fait sans échange de chaleur avec l'extérieur
($Q = 0$)

I-4 Echanges entre le Système et le milieu extérieur (ME)

Le système peut échanger avec le milieu extérieur différentes formes d'énergie: calorifique, mécanique, électrique,...

Dans le cadre de ce cours, nous considérons uniquement l'énergie calorifique (**Q**) et l'énergie mécanique (**W**).

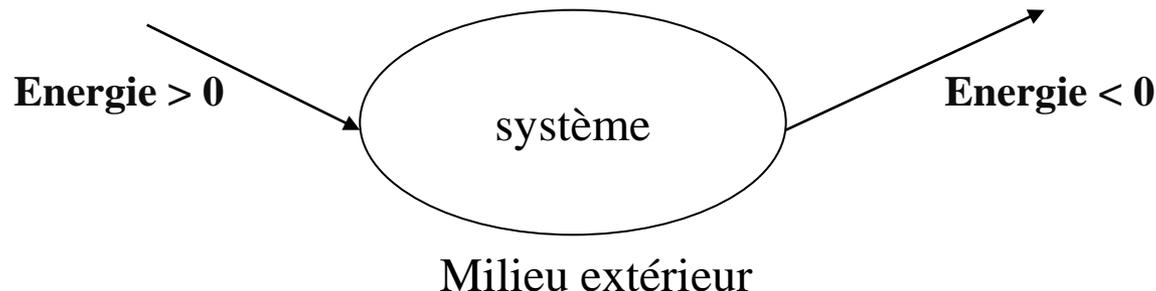
W = travail d'une force agissant sur le système

Q = transfert thermique = quantité de chaleur

Convention:

Les quantités (énergie, matière) reçues par le système sont comptées positivement.

Les quantités cédées au milieu extérieur sont comptées négativement.



II- Travail mécanique (W) et chaleur (Q)

II-1 Travail mécanique (W)

Le travail est un transfert d'énergie. Un objet fournit un travail (et perd donc de l'énergie) lorsqu'il exerce une force le long d'un déplacement.

Le travail mécanique est le travail dû à une variation de volume au cours de la transformation d'un système. Le travail reçu par le système est le travail des forces extérieures.

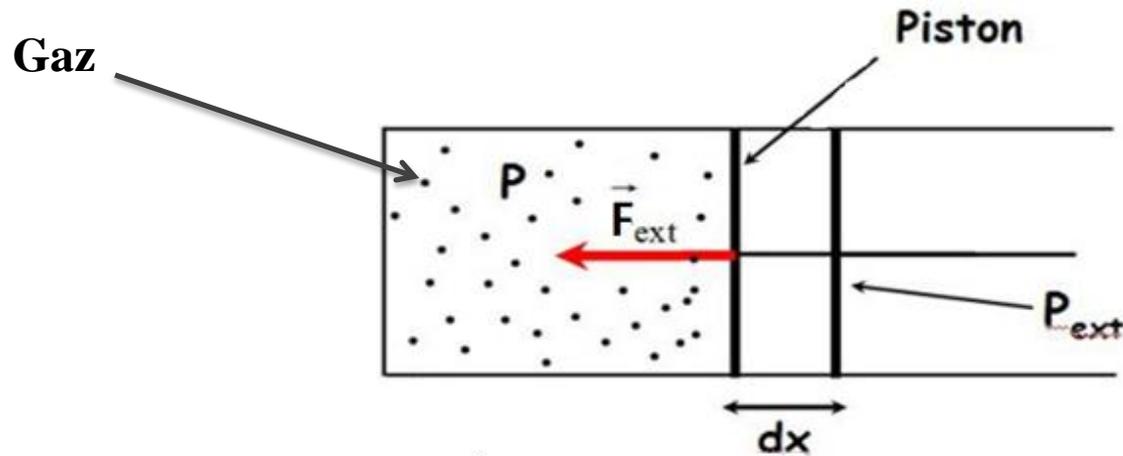
C'est un échange d'énergie d'origine macroscopique, c'est-à-dire le travail des forces définies à notre échelle et qui s'exercent sur la surface délimitant le système.

En mécanique, le travail W est :

$$\text{Travail (W)} = \text{Force (F)} \times \text{distance (x)}$$

Le travail mécanique susceptible d'être mis en jeu par les systèmes thermodynamiques n'est important que dans le cas de systèmes comportant une phase gazeuse. Les variations de volume des liquides et des solides étant toujours très faibles.

Pour illustrer la notion de travail, on prend un cylindre muni d'un piston et rempli de gaz et on applique une pression P_{ext} sur le piston provoquant ainsi un déplacement dx .



Pour une transformation élémentaire du système:

$$\delta W = \mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot d\mathbf{x} = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

-Cas d'une compression: $dV < 0$

Le travail est reçu par le système, donc δW doit être positif, d'où : $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

-Cas d'une détente: $dV > 0$

Le travail est fourni par le système contre les forces extérieures, donc δW doit être négatif, d'où : $\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$

Dans les deux cas, l'expression du travail est:

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} \cdot dV$$

II-2 Chaleur ou énergie thermique (Q)

La **chaleur** est une forme d'énergie qui apparaît au cours de transferts d'énergie entre corps ou systèmes qui **ne sont pas à la même température**.

La chaleur, comme le travail, apparaît donc comme un véhicule de l'énergie, d'un système à un autre ou d'un système au milieu extérieur. Il ne s'agit donc nullement comme on l'a longtemps cru, d'associer la chaleur à un fluide qui s'écoulait **spontanément d'un corps chaud à un corps froid**. On utilisait une unité de mesure particulière : **la calorie**.

La calorie : la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 14.5°C à 15.5°C

L'unité de l'énergie sera donnée en Joule (J) ou en calories (cal).

Equivalence entre la chaleur et le travail : $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$

II-3 Température et chaleur

La température est la quantité physique qui caractérise la quantité de chaleur contenue dans un corps. Lorsque deux parties d'un système thermodynamique sont en contact thermique, la chaleur s'écoulera d'une partie à l'autre. On dit que la chaleur est transférée spontanément de la partie la plus chaude, à la plus froide. Cet écoulement se poursuivra jusqu'à l'atteinte d'un équilibre. Les parties en contact seront alors à **la même température**.

- Une variation de la température d'un corps est l'effet d'un échange de la chaleur.
- Lorsque deux corps sont à la même température après un échange de chaleur, on dit qu'ils sont en **équilibre thermique** (une fois cet équilibre est atteint, aucun échange ne peut avoir lieu).
- **L'équilibre thermique** est transitif : si un corps A est en équilibre thermique avec un corps B, et si B est en équilibre thermique avec un corps C, alors A est en équilibre thermique avec C : **principe zéro de la thermodynamique**

Echelles de température

L'échelle Celsius (°C) :

La valeur 0 °C correspond à la température de la glace fondante. La valeur 100 °C correspond à la température de l'eau à l'ébullition sous la pression atmosphérique normale de 1013 hPa.

On définit 1 °C comme la subdivision régulière entre ces deux dernières températures de référence.

L'échelle Kelvin (K) :

La valeur 0 K est dite zéro absolu: c'est la température où il n'y a plus d'agitation thermique des particules, et on ne peut plus abaisser la température en dessous de cette valeur.

La correspondance avec l'échelle Celsius est :

$$T (K) = T (°C) + 273$$

le zéro absolu (0K) correspond à -273 °C

L'échelle Fahrenheit (°F) :

La correspondance avec l'échelle Celsius est :

$$T (°F) = 9/5.T (°C) + 32$$

II- 4 Capacité calorifique d'un corps pur

C'est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour élever sa température d'un kelvin (ou d'un Celsius). Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K). C'est une grandeur extensive.

C'est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie.

La quantité de chaleur Q (en J) qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température de T_1 (température initiale) à T_2 (température finale) (**lorsqu'il ne change pas d'état**):

$$Q = m.c.(T_2 - T_1) = m.c.\Delta T = C. \Delta T \quad (C = m.c)$$

(m étant la masse du corps (en kg), C est la capacité calorifique du corps (en J/K)).

Exercice d'application:

- 1- Quelle est la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer 0,25 litre d'eau de 20 à 35 °C?
- 2- Quelle est l'énergie perdue par cette même quantité d'eau si elle se refroidit à 10 °C ?

Donc:

- Plus la quantité de matière est importante plus la capacité calorifique est grande.
- Plus la capacité calorifique d'un corps est grande, plus grande sera la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation s'accompagnant d'une variation de la température de ce corps.

Exemples de capacité calorifiques de quelques substances usuelles:

Matière	Aluminium	Cuivre	Fer	Eau	Ethanol	Pétrole
Capacité calorifique massique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	881	386	460	4180	2400	2100

Exercice d'application:

Retrouver la valeur de **C** de l'eau?

II- 5 Chaleur latente

Un changement d'état est une agitation de molécules en interaction qui nécessite une certaine quantité d'énergie (thermique ou chaleur). Ainsi en absorbant intérieurement cette énergie, le corps **conserve une température constante pendant le changement d'état.**

La quantité de chaleur Q à apporter pour fondre ou vaporiser une masse m d'un corps, dépend d'un coefficient lié à la nature de ce corps. Ce coefficient nommé « **chaleur latente massique** du corps ». Il se note L et s'exprime en Joules par kg (J/kg).

$$Q = m \times L$$

Q étant la quantité de chaleur à fournir au corps (en J), m représente la masse du corps (en kg) et L est la chaleur latente du corps (en J/kg)

Exemples de chaleurs latentes de fusion (L_f) et de vaporisation (L_v) en kJ/kg:

Substance	L_f	L_v
Eau	334	2257
Plomb	25	900
Cuivre	380	9000

Exercice d'application:

On plonge 15 g de glace à 0°C dans un verre de jus d'orange à température ambiante d'une pièce. Calculer la quantité de chaleur absorbée par les glaçons pour fondre entièrement.

CHAPITRE II

Premier principe de la thermodynamique et son application à la thermochimie

I- Le premier principe de la thermodynamique

Un principe ne se démontre pas. Il est vérifié par l'expérience

I-1 Cas d'un système fermé

On définit une fonction d'état, notée **U**, extensive, représentant l'**énergie interne** d'un système thermodynamique.

Lorsqu'un système évolue d'un état d'équilibre A vers un état d'équilibre B, la variation de son énergie interne est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, par transfert thermique (Q) et transfert mécanique (W) :

$$U_B - U_A = \Delta U = W + Q$$

Pour une transformation élémentaire (dans laquelle les états A et B sont très proches):

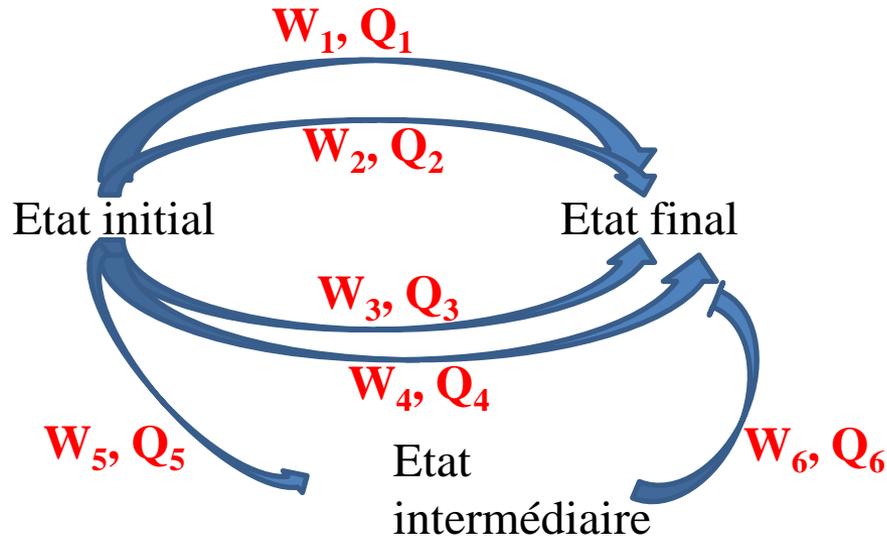
$$dU = \delta Q + \delta W$$

C'est le **principe de conservation de l'énergie** : Si, par exemple, l'énergie d'un système augmente ($\Delta U > 0$), il faut que cette énergie soit puisée dans le milieu extérieur, et inversement.

U est une fonction d'état (notation **d**), mais W et Q ne le sont pas (notation **δ**) .

U étant une fonction d'état, la variation d'énergie interne ΔU d'un système ne dépend pas du chemin suivi, et ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final du système.

Si des travaux W_i et des quantités de chaleur Q_i amènent le système de l'état initial à l'état final :



$$\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = W_3 + Q_3 = W_4 + Q_4 = W_5 + Q_5 + W_6 + Q_6 = \text{Cte}$$

I-2 Cas d'un système isolé:

Il n'y a pas d'échange d'énergie ($W=0$ et $Q=0$) avec le milieu extérieur:

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ et } U = \text{constante}$$

L'énergie interne d'un système isolé se conserve.

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{UNIVERS}} &= \Delta U_{\text{système}} + \Delta U_{\text{milieu extérieur}} = 0 \\ \Delta U_{\text{système}} &= - \Delta U_{\text{milieu extérieur}}\end{aligned}$$

Remarque: $\Delta U = 0$ n'est pas restreint aux transformations isolées, mais également applicable aux transformations cycliques où l'état initial = l'état final

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0$$

I-3 Cas d'un système ouvert:

Il apparaît une contribution liée au flux de matière.

$$dU = \delta W + \delta Q + dU_{\text{matière}}$$

I-4 Transformation à volume constant

Il s'agit d'une transformation **isochore**

$$dU = \delta W + \delta Q_V = -PdV + \delta Q_V ; V = \text{cte} , dV = 0 \text{ et donc}$$

$$dU = \delta Q_V$$

Pour une transformation finie : $\Delta U = Q_V$

La variation d'énergie interne ΔU d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à volume constant.

I-5 Transformation à pression constante

Il s'agit d'une transformation **isobare**

$$dU = \delta W + \delta Q_P$$

$$dU = -PdV + \delta Q_P$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_P = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$Q_P = \Delta(U + PV)$$

On définit ainsi une fonction d'état **H** appelée enthalpie telle que:

H = U + PV, donc

$$Q_P = \Delta H$$

La variation d'enthalpie ΔH d'un système chimique est égale à la quantité de chaleur échangée à pression constante.

Si $\Delta H > 0$: la transformation est **endothermique**

Si $\Delta H < 0$: la transformation est **exothermique**

L'énergie interne U et l'enthalpie H d'une quantité donnée de gaz parfait ne dépendent que de sa température (1^{ère} et 2^{ème} lois de Joule):

$$U=U(T) \text{ et } H = H(T)$$

⇒ Si $T = \text{cte}$, $\Delta U = 0$ (1^{ère} loi de Joule) et $\Delta H = 0$ (2^{ème} loi de Joule)

Une petite variation de température dT modifie U et H en l'absence de transformation de matière.

A volume constant : $dU = \delta Q_V = C_V dT$

A pression constante : $dH = \delta Q_P = C_P dT$

Si C_V et C_P sont indépendantes de la température:

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T \text{ et } \Delta H = C_P \cdot \Delta T$$

C_V (J.K⁻¹) : Capacité calorifique à $V = \text{cte}$ et C_P (J.K⁻¹) : Capacité calorifique à $p = \text{cte}$

- Pour un gaz parfait

$$H = U + PV = U + nRT \quad (\text{car } PV = nRT)$$
$$dH = dU + RT.dn$$

Au cours d'une transformation isotherme qui produit ou consomme du gaz:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g \cdot RT$$

Δn_g est la variation du nombre de molécules de gaz.

Relation entre C_p et C_v

$$H = U + PV = U + nRT$$
$$dH = dU + nRdT$$
$$dH = C_p dT \text{ et } dU = C_v dT$$

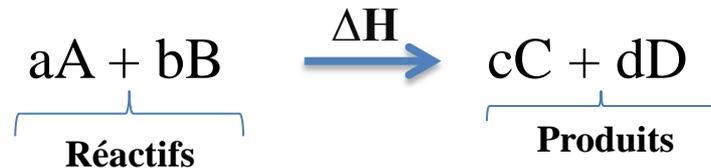
donc $C_p dT = C_v dT + nRdT$

$$C_p - C_v = nR \text{ ou } C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (\text{relation de Mayer})$$

II - Loi de Hess

-La calorimétrie est la technique qui permet de mesurer la quantité de chaleur échangée à pression constante $Q_p (= \Delta H)$ au cours d'une réaction chimique.

- L'enthalpie étant une fonction d'état : la valeur de ΔH ne dépend pas du chemin suivi pour se rendre des réactifs aux produits.



- Quand les réactifs sont transformés en produits, la variation d'enthalpie de la réaction est la même, que la réaction ait lieu en une étape ou en plusieurs étapes.

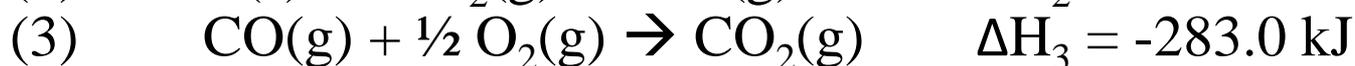
-Lorsqu'une réaction chimique est la somme algébrique de deux ou plusieurs réactions, la chaleur globale de cette réaction équivaut à la somme algébrique des réactions qui ont servi à établir cette somme.

Exemple : Le dioxyde de carbone peut être obtenu de deux façons.

1^{ère} façon (voie directe):



2^{ème} façon (voie indirecte):



En faisant la somme des deux réactions (2) et (3) on obtient la réaction (1).

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -110.5 - 283.0 = -393.5 \text{ kJ}$$

IMPORTANT!!!

Toutes les réactions doivent être réalisées dans les mêmes conditions.

II-1 Enthalpie standard de formation

- Seules les variations d'enthalpie, ΔH peuvent être mesurées, et non pas des enthalpies absolues (H tout seul)
- L'enthalpie standard de formation, Δh_f° , de tout élément dans sa forme allotropique la plus stable (i.e., leur état standard) **est nulle**
- L'enthalpie standard de formation, Δh_f° d'une substance est la quantité de chaleur produite ou absorbée quand une mole de cette substance est formée à partir de ces éléments dans leurs états standards, à une pression de 1 atm et $T = 298\text{K}$.

Les enthalpies standards de formation Δh_f° sont molaires

Exemples d'enthalpie standard de formation:

$$\Delta h_f^\circ (\text{H}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta h_f^\circ (\text{O}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta h_f^\circ (\text{O}_3, \text{g}) \neq 0$$

$$\Delta h_f^\circ (\text{Br}_2, \text{g}) \neq 0$$

$$\Delta h_f^\circ (\text{Br}_2, \text{l}) = 0$$

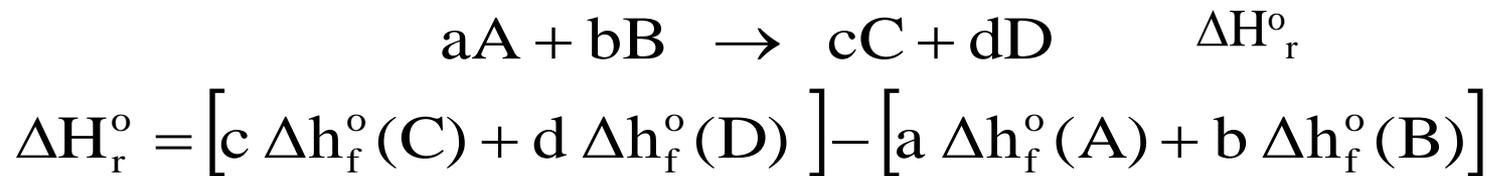
$$\Delta h_f^\circ (\text{C, graphite}) = 0$$

$$\Delta h_f^\circ (\text{C, diamant}) \neq 0$$

II- 2 Enthalpie standard de réaction

A l'aide des enthalpies standard de formation, Δh_f° , on peut calculer l'enthalpie standard d'une réaction, ΔH_r° , i.e., l'enthalpie d'une réaction qui se produit sous une pression de 1 atm.

Soit la réaction suivante:



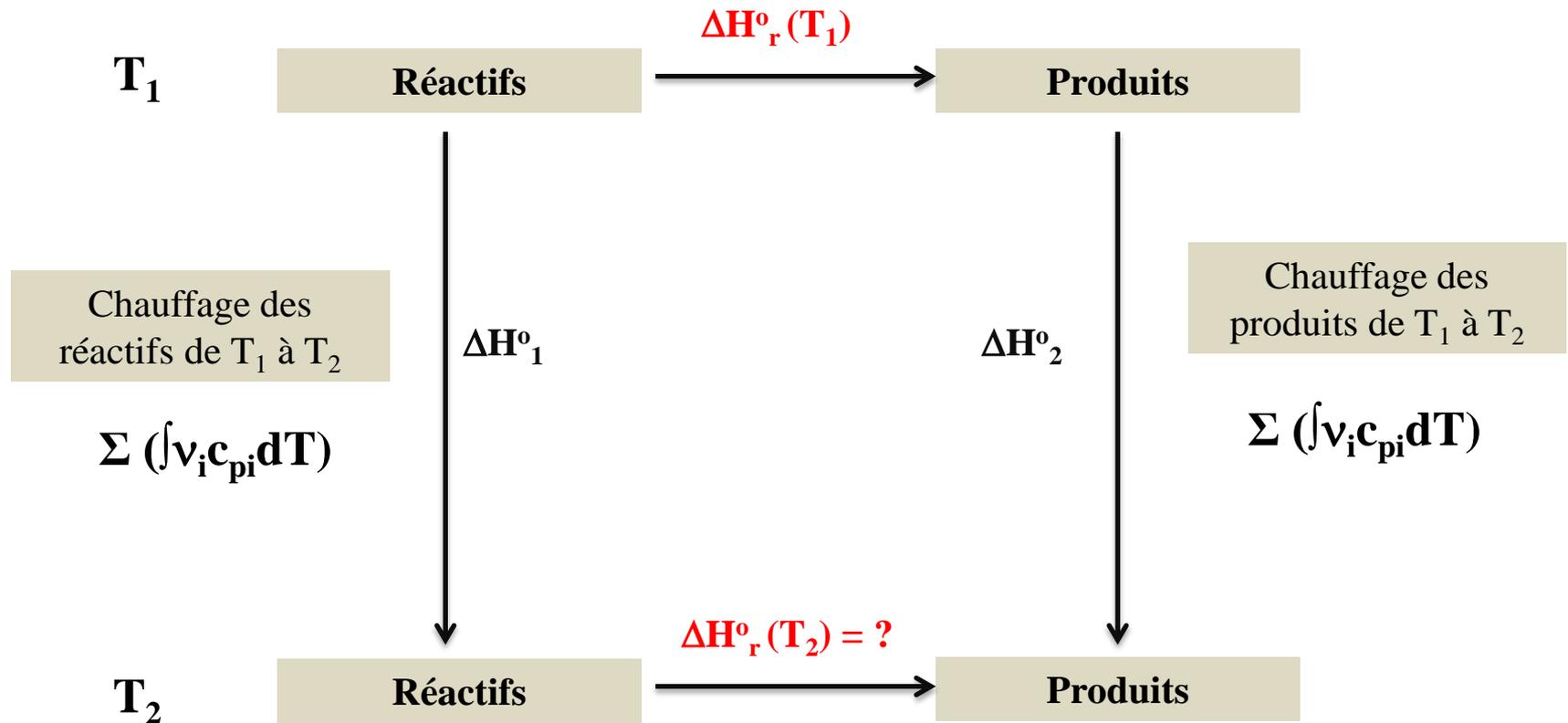
De façon générale :

$$\Delta H_r^\circ = \sum n \Delta h_f^\circ (\text{produits}) - \sum m \Delta h_f^\circ (\text{réactifs})$$

m et n sont respectivement les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits. Les enthalpies standards de formation Δh_f° sont données dans les tables thermodynamiques.

III - Variation de ΔH_r° avec la température : loi de Kirchoff

Connaissant $\Delta H_r^\circ(T_1)$ d'une réaction chimique à une température T_1 , il est possible de déterminer $\Delta H_r^\circ(T_2)$ de la réaction à la température T_2 en utilisant le cycle suivant :



Par application du bilan thermodynamique, on obtient :

$$\sum \Delta H^{\circ}_{\text{cycle}} = 0$$

$$\Delta H^{\circ}_1 + \Delta H^{\circ}_r(T_2) = \Delta H^{\circ}_r(T_1) + \Delta H^{\circ}_2$$

1^{ère} loi de Kirchoff : $\Delta H^{\circ}_r(T_2) = \Delta H^{\circ}_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [\sum v_i C^{\circ}_{m,pi}(T) dT]$

Le même calcul peut être utilisé pour l'énergie interne si on utilise les capacités calorifiques molaires à volume constant

2^{ème} loi de Kirchoff : $\Delta U^{\circ}_r(T_2) = \Delta U^{\circ}_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [\sum v_i C^{\circ}_{m,vi}(T) dT]$

Remarque importante!!

Ces expressions de $\Delta H^{\circ}_r(T_2)$ et $\Delta U^{\circ}_r(T_2)$ ci-dessus sont valables quand il n'y a pas de changement d'état physique entre T_1 et T_2 .

Dans le cas d'un changement d'état physique entre T_1 et T_2 , il faudrait tenir compte des chaleurs latentes (voir travaux dirigés).

IV- Détermination des énergies de liaisons

On appelle énergie d'une liaison covalente l'énergie mise en jeu au cours de la formation de cette liaison à partir de deux atomes pris à l'état gazeux et monoatomique.

On la note par E et elle est définie par la variation d'enthalpie de la réaction schématique :



Les éléments A et B sont pris à l'état atomiques et gazeux et l'élément $A-B$ à l'état moléculaire et gazeux

La variation d'enthalpie ΔH_T correspondant à la formation de la molécule $A-B$ définit la valeur de l'énergie de liaison E_{A-B}

E_{A-B} est la chaleur libérée au cours de la réaction de formation de liaison $A-B$, elle est toujours négative.

Exemple 1

Soit la réaction de la formation de la molécule d'eau à l'état gazeux :



La variation d'enthalpie de cette réaction ΔH_T correspond à la formation de la molécule H_2O gazeux à partir de ses éléments pris à l'état monoatomique est gazeux.

Cette variation d'enthalpie est égale à deux fois l'énergie de la liaison O-H (considérées comme des liaisons équivalentes dans la molécule H_2O).

$$\Rightarrow E_{\text{O-H}} = \Delta\text{H}_T / 2$$

Remarque :

Pratiquement, le problème n'est pas toujours simple car les éléments purs à l'état gazeux A et B ne sont pas toujours à l'état gazeux et monoatomique mais souvent à l'état moléculaire.

Ainsi, il faut imaginer un processus passant par l'intermédiaire des atomes à l'état gazeux et monoatomique.

Ce processus permet de penser à la loi de HESS en appliquant la méthode algébrique ou la méthode du cycle.

Exemple 2

Calculer l'énergie de la liaison O – H dans la molécule H₂O gazeux, sachant que ;



Solution :

D'après la définition de l'énergie de liaison, la réaction de formation de la liaison O-H est :



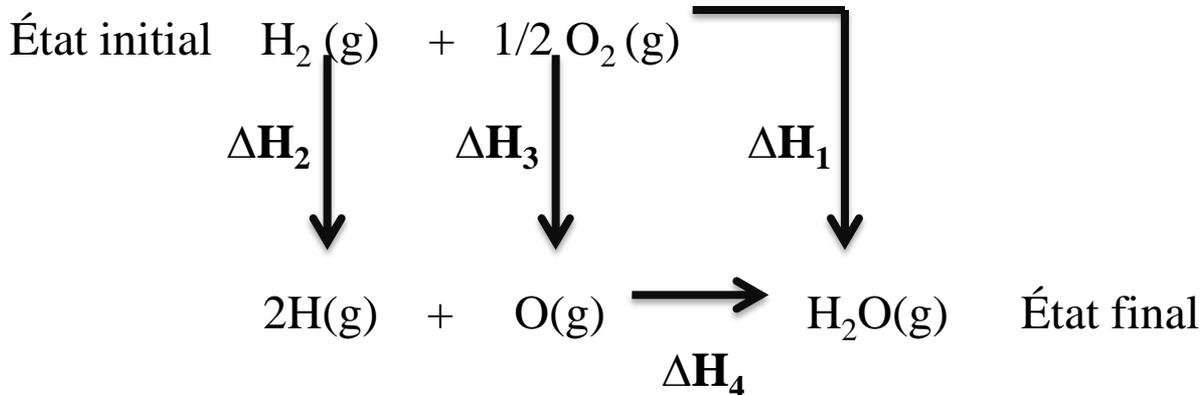
Application : Calcul de ΔH_4 par les deux méthodes :

1- Méthode algébrique

D'après la loi de HESS , on constate que :

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 1/2 \Delta H_3 = -242 - 436 - 497/2 = - 926,5 \text{ kJ}$$
$$\Rightarrow \mathbf{E_{O-H} = - 463,3 \text{ kJ}}$$

2- Méthode du cycle



D'après la loi de HESS , on constate que :

$$\Delta H_4 = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 1/2 \Delta H_3 = -242 - 436 - 497/2 = - 926,5 \text{ kJ}$$

donc $\mathbf{E_{O-H} = - 463,3 \text{ kJ}}$

CHAPITRE III

Deuxième principe de la thermodynamique et évolutions des systèmes chimiques

I- INTRODUCTION

Dans la nature les transformations physico-chimiques se font dans un sens bien déterminé.

Exemple : mettons en contact deux corps à des températures différentes. De la chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid jusqu'à l'obtention d'une même température d'équilibre dans les deux corps. Cependant, le processus inverse n'est jamais observé.

Conclusion : cette transformation qui se produit spontanément est une transformation irréversible (naturelle) et par conséquent ne peut revenir à son état initial.

En générale, le 1^{er} principe de la thermodynamique ne s'oppose pas à ce retour à l'état initial; mais il ne nous renseigne pas sur le sens de l'évolution du système étudié.

Par conséquent, pour connaître le sens dans lequel évolue un système on introduit une nouvelle fonction d'état extensive **S**.

Cette fonction "**S**" est appelée entropie du système et définie par le **second principe de la thermodynamique**.

L'unité de l'entropie est (**J.K⁻¹.mol.⁻¹**).

II- SECOND PRINCIPE - FONCTION ENTROPIE

1) Enoncé du Second Principe:

« Un système isolé qui a subi une évolution naturelle ne peut revenir à son état initial »

Toutefois, à l'aide de l'intervention du milieu extérieur, on peut faire revenir le système à son état initial: dans ce cas le système n'est plus isolé.

C'est le cas, par exemple, de deux corps à la même température qui peuvent revenir chacun à sa température initiale à l'aide d'une machine frigorifique.

2) Propriétés de la fonction entropie "S":

Définition: toute évolution d'un système thermodynamique est caractérisée par une variation de la fonction d'état "S" définissant l'état du système, telle que sa différentielle est définie par :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

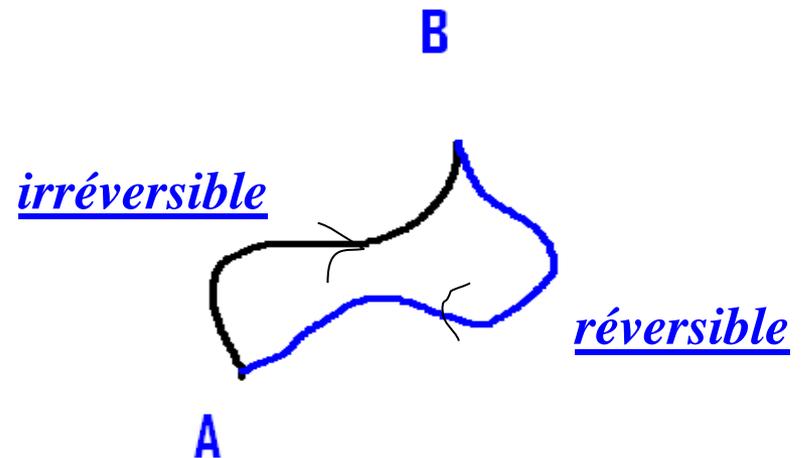
Cependant, au cours d'une transformation infiniment petite et irréversible (naturelle), la variation d'entropie du système est:

$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

- *Considérons un système évoluant de l'état initial **A** à l'état final **B** de manière irréversible et supposons qu'on fait revenir ce système à son état initial **A** de manière réversible.*
- *Au total on a un cycle **ABA**, ce cycle ABA est globalement irréversible:*

Dans ce cas on peut lui appliquer l'inégalité de Clausius telle que :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$



➤ Si on applique la définition de la fonction entropie à cette inégalité de Clausius pour le cycle **ABA** on aura:

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0$$

➤ On a vu par définition que :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \implies \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_B^A dS = S_A - S_B = -\Delta S$$

puisque "S" est une fonction d'état

On aura finalement:

$$\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

1^{ère} conséquence: Si on a un système isolé, il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur:

$$\Rightarrow \delta Q_{irrev} = 0$$

Donc
$$\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{irrev}}{T} = 0 \quad d'où \quad S_B > S_A$$

Conclusion : dans toute évolution naturelle, l'entropie d'un système isolé **augmente**.

2^{ème} conséquence: Si le système n'est pas isolé, alors il y a échange de chaleur avec le milieu extérieur de quantité $\delta Q_{éch}$

$$\Rightarrow \Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{éch}}{T} = \Delta S_{éch}$$

- On définit ainsi qu'au cours d'une transformation naturelle de l'état **A** à l'état **B**, la variation d'entropie du système est la somme de **l'entropie échangée** avec le milieu extérieur et de **l'entropie créée** à l'intérieur du système :

$$\Delta S = \Delta S_{éch} + \Delta S_{créée}$$

- Si la transformation est réversible :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{créée} = 0$$

- Si la transformation est irréversible :

$$\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q_{éch}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{créée} > 0 \quad \Rightarrow$$

$$\Delta S_{créée} = \Delta S - \int_A^B \frac{\delta Q_{éch}}{T}$$

En conclusion : on a d'après de 2^{ème} Principe

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q_{éch}}{T} = \frac{Q_{éch}}{T_{finale}} \quad \text{avec} \quad \Delta S = \Delta S_{éch} + \Delta S_{créée}$$

- *Si la transformation est réversible on a :*

$$\Delta S_{créée} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{sys} = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

- *Si la transformation est irréversible on a :*

$$\Delta S_{créée} > 0$$

et

$$\Delta S_{créée} = \Delta S_{sys} - \frac{Q_{éch}}{T_{finale}}$$

III- TROISIEME PRINCIPE - L'ENTROPIE ABSOLUE

1) Troisième Principe

Le 3^{ème} Principe de la thermodynamique permet de déterminer l'entropie absolue d'une substance pure.

- Énoncé du principe: l'entropie des corps purs solides sous forme de cristaux parfaits **est nulle** à la température absolue de **zéro Kelvin**.
- Par référence, on prend l'entropie des corps purs solides à 0K (zéro absolu) comme nulle:

$$\text{à } T = 0\text{K (à } t = -273 \text{ °C) on a } S_0 = 0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$$

2) Entropie absolue

➤ Soit un corps pur subissant une transformation entre A et B:

l'état A:	→	l'état B:
$T_A = 0K$		$T_B = T$
$P_A = P$		$P_B = P$
$S_A = S_0 = 0$		$S_B = S_T = ?$

➤ On sait que : $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$ et : $\delta Q_{\text{rev}} = nC_p dT$

Donc:

$$\Delta S = \int_0^T dS = \int_0^T nC_p \frac{dT}{T} = S_T - S_0 = S_T$$

$$S_T = \int_0^T nC_p \frac{dT}{T} \quad \text{C'est l'entropie absolue d'un corps pur}$$

3) Entropie absolue standard

- Si on a n moles d'un corps pur à l'état solide et dans les conditions standard (298K et 1 atm.), on définit l'entropie absolue standard d'un corps pur par:

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_0^{298} nC_p \frac{dT}{T}$$

- Si le corps pur est à une température quelconque T et à $P = 1$ atm., on définit l'entropie absolue standard par :

$$S_T^0 = \int_0^T nC_p \frac{dT}{T} = \int_0^{298} nC_p \frac{dT}{T} + \int_{298}^T nC_p \frac{dT}{T}$$

Pour $n = 1$ on a l'entropie absolue molaire standard s_T^0 :

$$s_T^0 = s_{298}^0 + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$$

4) Entropie de changement de phase.

Soit n moles d'un liquide qu'on vaporise à T_φ Kelvin et P atm.

les deux phases (liquide et vapeur) sont en équilibre à T_φ et P .

le changement de phase φ se fait toujours à T et P constantes, c'est un processus réversible tel que:

$$\Delta S_\varphi = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T_\varphi} = \frac{1}{T_\varphi} \int_A^B \delta Q_{rev} = \frac{nL_\varphi}{T_\varphi}$$

L_φ (J/mol.) est la chaleur latente de changement de phase à T_φ

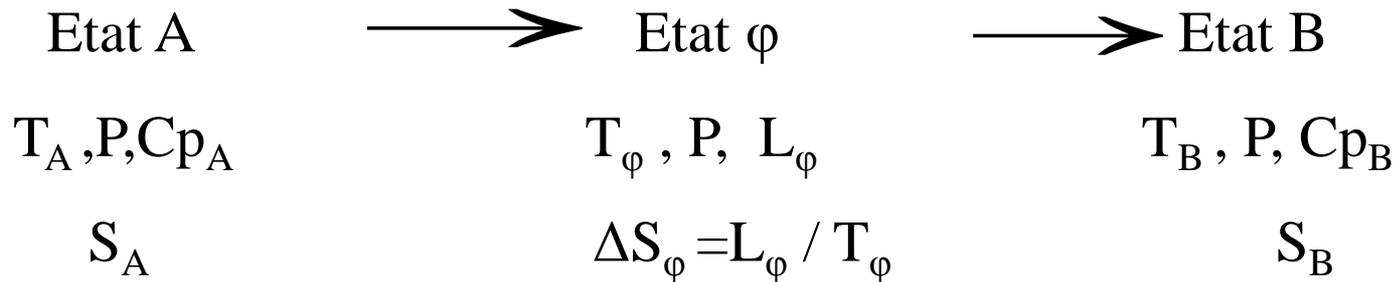
Conclusion : pour tout changement de phase réversible on a:

$$\Delta S_\varphi = \frac{nL_\varphi}{T_\varphi}$$

IV- VARIATION D'ENTROPIE AVEC LA TEMPERATURE.

1) Variation d'entropie d'un corps pur.

Soit n moles d'un corps pur qui passent, à pression constante, de l'état A à l'état B en changeant de phase à l'état φ .



La variation totale de l'entropie de ce système est ΔS tel que:

$$\Delta S = \int_{T_A}^{T_\varphi} nC_{pA} \frac{dT}{T} + \frac{nL_\varphi}{T_\varphi} + \int_{T_\varphi}^{T_B} nC_{pB} \frac{dT}{T}$$

2) Variation d'entropie d'une réaction.

De la même manière que pour les enthalpies des réactions ΔH_T on définit des entropies de réactions à la température T et à la pression P par ΔS_T . Soit la réaction à T et P :



réactifs

produits

$$\Rightarrow \Delta S_T = \sum_i v'_i S(A'_i) - \sum_i v_i S(A_i)$$

avec $S_T(A_i)$: l'entropie absolue molaire du composé (A_i) à T et P.

$$\text{D'où: } \Delta S_T = v'_1 S_T(A'_1) + v'_2 S_T(A'_2) - v_1 S_T(A_1) - v_2 S_T(A_2)$$

ΔS_T est la variation de l'entropie de réaction à T et P qu'on peut aussi calculer à partir des entropies de formation des corps A_i

Si, en particulier, on est dans les conditions standard (298K et 1 atm.), la variation d'entropie standard de la réaction ΔS°_{298} devient :

$$\Delta S^\circ_{298} = v'_1 S^\circ_{298}(A'_1) + v'_2 S^\circ_{298}(A'_2) - v_1 S^\circ_{298}(A_1) - v_2 S^\circ_{298}(A_2)$$

avec $S^\circ_{298}(A_i)$: l'entropie absolue molaire standard du composé (A_i)

Si on a une variation de température (de 298 K à T), on peut calculer ΔS°_T connaissant ΔS°_{298} dans les conditions standard (298K et 1 atm.) en appliquant la loi de Kirchhoff :

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Si on a pas de changement de phase

Si on a un changement de phase on applique la méthode du cycle.

V- TRANSFORMATION IRREVERSIBLE-ENTHALPIE LIBRE

1) Transformation irréversible à P et T constantes.

Soit un système subissant une transformation irréversible entre l'état A et l'état B à T et P constantes.

D'après le 2^{ème} Principe on a :
$$dS > \frac{\delta Q_{irrev}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S_T = \int_A^B dS = S_B - S_A \phi \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T} = \frac{1}{T} \sum_i (\delta Q_{irr})_i = \frac{Q_P}{T}$$

On sait que:
$$Q_P = \Delta H_T \quad \Rightarrow \quad \Delta S_T > \frac{\Delta H_T}{T}$$

En conclusion:
$$\Delta H_T - T\Delta S_T < 0$$

2) Enthalpie libre "G"

On introduit ainsi une nouvelle fonction d'état définie par :

$$G = H - TS \quad \text{et appelée} \quad \text{"Enthalpie libre G"}$$

Cette fonction G est souvent utilisée en chimie pour prévoir le sens spontané de la réaction chimique.

Soit une transformation irréversible, à P et T constantes, entre l'état initiale A et l'état finale B :

$$\text{on définit ainsi :} \quad G_A = H_A - T_A S_A \quad \text{et} \quad G_B = H_B - T_B S_B$$

Puisque T et P sont constantes et $T_A = T_B = T$, on aura:

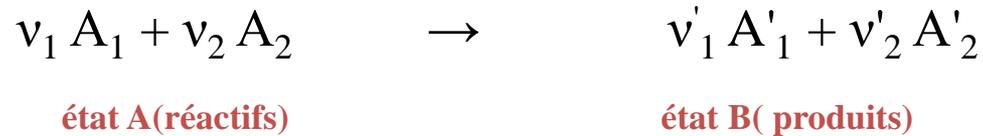
$$\Delta G_T = G_B - G_A = (H_B - TS_B) - (H_A - TS_A) = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

Ainsi, pour une transformation irréversible à T et P constantes

$$\text{on a :} \quad \Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T < 0$$

3) Evolutions des réactions chimiques

Soit la réaction, entre l'état A et l'état B, à T et P constantes :



- a) Si $\Delta G_T < 0$ alors la réaction se fait spontanément de l'état A vers l'état B (on a alors une transformation spontanée et irréversible.).
- b) Si $\Delta G_T = 0$ alors la réaction est réversible: c'est-à-dire l'état A et l'état B existent en équilibre(état d'équilibre). \rightleftharpoons
- c) Si $\Delta G_T > 0$ alors la réaction étudiée ne se fait pas spontanément de A à B : C'est donc le processus inverse qui se produit spontanément c'est-à-dire de B à A

4) Expression différentielle de "G" quand T et P varient

Pour un corps pur on a: $G = H - TS \Rightarrow dG = dH - SdT - TdS$

Et on sait que $H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$

On a vu (1^{er} principe) que: $dU = \delta Q - PdV$ d'où:

$$dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP$$

De même on sait que dans le cas d'un processus réversible:

$$dS = \delta Q_{\text{rev}}/T \text{ donc } \delta Q_{\text{rev}} = TdS$$

en remplaçant δQ dans dH , on trouve que : $dH = TdS + VdP$

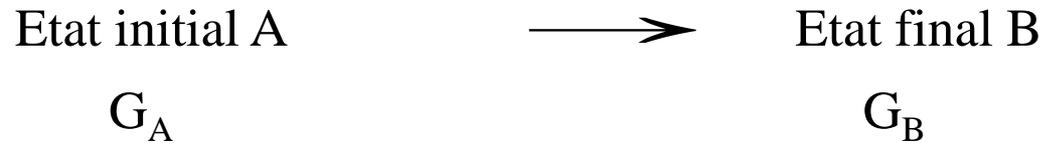
puis en remplaçant dH dans dG on trouve finalement que:

$$dG = VdP - SdT$$

Ainsi puisque G est une fonction d'état par identification on a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

- Pour une réaction chimique on a :



On a : $\Delta G = G_B - G_A$ donc $d(\Delta G) = dG_B - dG_A$

Et on a : $dG_A = V_A dP - S_A dT$ et $dG_B = V_B dP - S_B dT$

$$d(\Delta G) = (V_B dP - S_B dT) - (V_A dP - S_A dT) = (V_B - V_A) dP - (S_B - S_A) dT$$

Si on rassemble les V et les S on aura: $d(\Delta G) = \Delta V dP - \Delta S dT$

Et puisque G est une fonction d'état on aura par identification:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = -\Delta S$$

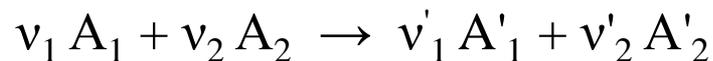
5) Enthalpie libre standard de formation et de réaction

Définition: l'enthalpie libre standard de formation Δg°_{298} est la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole d'un composé (A_i) à partir des corps simples (à $T=298K, P=1\text{atm.}$)

Pour un corps pur (A_i) : $\Delta g^\circ_{298} (A_i) = \Delta h^\circ_{298} (A_i) - T\Delta S^\circ_{298} (A_i)$

$\Delta h^\circ_{298} (A_i)$ est l'enthalpie standard de formation du corps pur A_i $\Delta S^\circ_{298} (A_i)$ est l'entropie standard de formation du corps pur A_i .

Pour une réaction chimique dans les conditions standard:



$$\Delta G^\circ_{298} = v'_1 \Delta g^\circ_{298}(A'_1) + v'_2 \Delta g^\circ_{298}(A'_2) - v_1 \Delta g^\circ_{298}(A_1) - v_2 \Delta g^\circ_{298}(A_2)$$

En remplaçant $\Delta g^\circ_{298}(A_i) = \Delta h^\circ_{298}(A_i) - T\Delta S^\circ_{298}(A_i)$ dans ΔG°_{298}

On trouve que : $\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$

VI- VARIATION DE " ΔG_T " AVEC T ET P

1) Variation de " ΔG " avec T à P constante

- Pour une réaction chimique à T et P on a : $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$

Si on a une variation de température de T_0 à T on applique la loi de Kirchhoff tel que :

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

et

$$\Delta S_T = \Delta S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

en remplaçant ces 2 expressions dans $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ on trouve:

$$\Delta G_T = \Delta G_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

2) Variation de " ΔG " avec P à T constante

on a vu que pour un corps pur : $dG = VdP - SdT$

Si $T = \text{constante} \Rightarrow dT = 0$ donc $dG = VdP$

Cette expression n'a de signification que pour le cas des produits gazeux. Si on a en particulier des gaz parfaits.

Dans ce cas on a (la relation de Mariotte): $PV = nRT$

$\Rightarrow V = nRT / P$ donc : $dG = nRT (dP / P)$

Si la pression du corps considéré varie de P_0 à P on aura :

$$\int_{P_0}^P dG = G_T^P - G_T^{P_0} = \int_{P_0}^P nRT \frac{dP}{P} = nRT \ln \frac{P}{P_0}$$

Si on a en particulier $P_0 = 1 \text{ atm}$.

L'expression devient : $G_T - G_T^\circ = nRT \ln P$

d'où pour un gaz A_i : $G_T(A_i) = G_T^\circ(A_i) + nRT \ln P$

$G_T(A_i)$ est l'enthalpie libre de d'un gaz parfait A_i à T et P

Si on a une réaction où toutes les substances sont des gaz parfaits et si on remplace $G_T(A_i)$ et $G_T(A'_i)$ par leur expression:

$$G_T(A_i) = G^\circ_T(A_i) + v_i RT \ln P_{A_i} = G^\circ_T(A_i) + RT \ln P_{A_i}^{v_i}$$

On trouve que :

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \frac{P_{A'_1}^{v'_1} P_{A'_2}^{v'_2}}{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2}}$$

ΔG_T est la variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique gazeuse à T et P.

Dans le cas où les substances sont liquides on a

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \frac{C_{A'_1}^{V'_1} C_{A'_2}^{V'_2}}{C_{A_1}^{V_1} C_{A_2}^{V_2}}$$

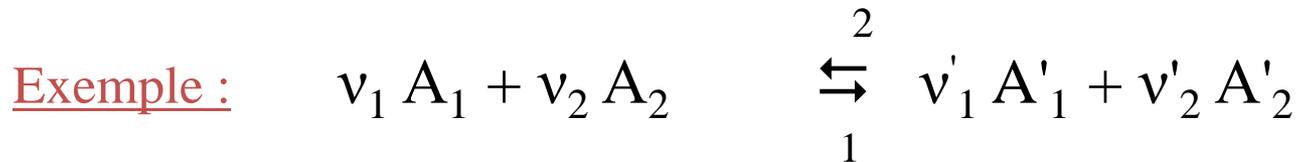
(si on a des solutions diluées : Concentration $< 10^{-3}$ M)

CHAPITRE IV

Etude des équilibres chimiques et évolution des réactions chimiques

I- INTRODUCTION

L'équilibre chimique est une caractéristique fondamentale des réactions chimiques réversibles (1 et 2).



L'intérêt de cet équilibre chimique réside dans l'existence de deux réactions opposées (1et 2) et il est important de pouvoir faire évoluer l'état d'équilibre dans un sens ou dans l'autre.

Pour déterminer les lois qui régissent ces déplacements d'équilibre on raisonne, d'abord sur les équilibres homogènes, et les résultats obtenus seront appliqués aux équilibres hétérogènes à condition de les appliquer uniquement aux phases homogènes (gazeuse ou solution liquide).

II- ETUDE DES EQUILIBRES CHIMIQUES: Loi d'action de masse (Loi de Guldberg et Waage)

1- Equilibre en phase homogène.

Phase homogène : tous les composés sont au même état physique : soit gaz, soit liquides entièrement miscibles, ou soit à l'état dissout dans un même solvant.

a- Equilibre en phase gazeuse:

Soit la réaction d'équilibre: $v_1 A_{1(g)} + v_2 A_{2(g)} \rightleftharpoons v'_1 A'_{1(g)} + v'_2 A'_{2(g)}$

Où tous les éléments sont en phase gazeuse (supposés parfaits).

On sait qu' à l'équilibre on a : $\Delta G_T = 0$

Tel que :

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \frac{P_{A'1}^{V'1} P_{A'2}^{V'2}}{P_{A1}^{V1} P_{A2}^{V2}} = 0$$

avec P_{A_i} = pression partielle du composé A_i

si on pose la quantité
$$\left(\frac{P_{A'1}^{V'1} P_{A'2}^{V'2}}{P_{A1}^{V1} P_{A2}^{V2}} \right) = Kp$$

Kp est défini comme la constante d'équilibre relative aux pressions partielles qui **ne dépend que de T.**

Donc à l'équilibre on a : $\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln Kp = 0$

$\Rightarrow \ln Kp = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$ C'est la loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage

Si on connaît ΔG_T° on peut calculer $Kp = \exp\left(- \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right)$

On rappelle que $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ$

N.B: ΔG_T° et RT doivent avoir la même unité.

Relation entre Kp et Kc

si on considère que les composés gazeux sont tous des gaz parfaits on applique la loi de Mariotte :

$$P_{A_i}V = n_{A_i}RT \Rightarrow P_{A_i} = (n_{A_i}RT)/V = (n_{A_i}/V) RT = C_{A_i} RT$$

Avec C_{A_i} : concentration du composé A_i en mole/l

En remplaçant P_{A_i} par $C_{A_i} RT$ dans K_p on a:

$$K_p = \frac{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2}} = \frac{C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2}}{C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2}} \frac{(RT)^{\nu_1} (RT)^{\nu_2}}{(RT)^{\nu_1} (RT)^{\nu_2}} = K_c (RT)^{\Delta \nu}$$

$$\Rightarrow K_p = K_c (RT)^{\Delta \nu} \text{ Avec : } \Delta \nu = (\nu_1' + \nu_2') - (\nu_1 + \nu_2)$$

Kc est la constante d'équilibre relative aux concentrations des gaz qui **ne** **dépend aussi que de T comme Kp**

Relation entre Kp et Kn

on a vu que $K_p = \frac{P_{A'1}^{V'1} P_{A'2}^{V'2}}{P_{A1}^{V1} P_{A2}^{V2}}$ avec $P_{Ai} = n_{Ai} (RT / V)$

$$\Rightarrow K_p = \frac{n_{A'1}^{v'1} n_{A'2}^{v'2} (RT / V)^{v'1} (RT / V)^{v'2}}{n_{A1}^{v1} n_{A2}^{v2} (RT / V)^{v1} (RT / V)^{v2}} = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta v}$$

On a enfin : $K_p = K_n \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v}$

Et on a : $K_c = K_n (V)^{-\Delta v} \Rightarrow K_n = K_c (V)^{\Delta v}$

On note que Kp, Kc et Kn ne dépend que de T

Relation entre Kp et Kx

On sait que dans un mélange gazeux : $P_{Ai} = x_{Ai} P$

Avec: P_{Ai} = pression partielle du gaz Ai

P = pression totale du mélange

x_{Ai} = fraction molaire du gaz Ai = $n_{Ai} / \sum n_{Ai}$

Si on remplace P_{Ai} par $x_{Ai} P$ dans Kp on a :

$$Kp = \frac{x_{A'1}^{\nu'1} x_{A'2}^{\nu'2}}{x_{A1}^{\nu1} x_{A2}^{\nu2}} \frac{P^{\nu'1} P^{\nu'2}}{P^{\nu1} P^{\nu2}} = Kx \cdot P^{\Delta\nu}$$

Kx dépend de T et de P

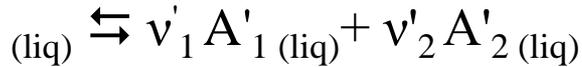
conclusion : $Kp = Kc(RT)^{\Delta\nu}$

$$Kp = Kn(RT/V)^{\Delta\nu}$$

$$Kp = Kx(P)^{\Delta\nu}$$

b- Equilibre en phase liquide

Si tous les constituants de la phase homogène, sont dissout dans le même solvant, on dit qu'on a des réactions en solution tel que :



(pour chaque constituant A_i on exprime sa concentration molaire C_{A_i} en mol./ l.)

En rappelant l' expression de ΔG_T pour la phase liquide : si on pose

$$\Delta G_T = \Delta G^{\circ}_T + RT \ln \frac{C_{A'_1}^{V'_1} C_{A'_2}^{V'_2}}{C_{A_1}^{V_1} C_{A_2}^{V_2}} \quad K_c = \frac{C_{A'_1}^{V'_1} C_{A'_2}^{V'_2}}{C_{A_1}^{V_1} C_{A_2}^{V_2}}$$

et en appliquant qu'à l'équilibre, $\Delta G_T = 0$, on retrouve la loi d'action de masse relative aux solutions liquides:

$$\ln K_c = - \frac{\Delta G^{\circ}_T}{RT}$$

avec K_c = constante relatives aux concentrations liquides (K_c ne dépend que de T)

2) Equilibre en phases hétérogènes

On peut appliquer la loi d'action de masse aux systèmes hétérogènes dans lesquels la phase gazeuse est en équilibre avec une ou plusieurs phases solides ou Liquides.

Ainsi, cette loi d'action de masse s'applique:

- à la phase gazeuse seule dans les équilibres solides-gaz ou liquide-gaz (on utilise alors K_p des gaz)
- à la phase liquide seule dans un équilibre liquide-solides (on utilise alors K_c des solutions liquides)

Exemple 1: soit l'équilibre hétérogène solides-gaz à $T > 373\text{K}$:



On a une phase gazeuse (H_2 et H_2O) et 2 phases solides

On applique K_p de la phase gazeuse $\Rightarrow K_p = (P_{\text{H}_2})^4 / (P_{\text{H}_2\text{O}})^4$

Exemple 2: soit l'équilibre hétérogène solides-gaz à 25 °C



On a un équilibre solides-gaz (2 phases solides + 1 gaz)

On applique la loi d'action de masse de la phase gazeuse:

$K_p = P_{\text{CO}_2}$ K_p ne dépend que la pression partiel de CO_2

Exemple 3: soit l'équilibre hétérogène liquide-solides



On a un équilibre liquide- solides (2 solides dans un liquide)

On applique la loi d'action de masse de la phase liquide:

$K_c = C_{\text{Co}^{++}} / C_{\text{Ni}^{++}}$

III- DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

Il est possible de provoquer le déplacement d'un équilibre chimique en agissant sur l'enthalpie libre G_A ou G_B .

Pour cela, on agit sur des facteurs d'équilibre tel que: température, pression totale, pression partielle, etc...

1) Lois de déplacement d'équilibre: loi de Le Chatelier.

La loi de Le Chatelier permet de prévoir le sens dans lequel évolue un équilibre chimique lorsqu'on modifie l'une de ses variables intensives.

Enoncé: lorsque l'on modifie l'une des variables intensives d'un système en équilibre, le déplacement a lieu dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.

2) Déplacement d'un équilibre avec la pression

a) Influence de Pression totale:

Soit d'équilibre gazeux: $v_1 A_{1(g)} + v_2 A_{2(g)} \rightleftharpoons v'_1 A'_{1(g)} + v'_2 A'_{2(g)}$

à l'équilibre on $K_p = K_x (P)^{\Delta v}$ avec $\Delta v = (v'_1 + v'_2) - (v_1 + v_2)$

On sait que K_p ne dépend que T : si T est c^{te} $\Rightarrow K_p = c^{te}$

Donc $K_p = K_x (P)^{\Delta v} = c^{te} \Rightarrow K_x$ et $(P)^{\Delta v}$ varie en sens inverse

- Si on a $(v_1 + v_2) > (v'_1 + v'_2) \Rightarrow \Delta v < 0$

▪ Si P croît $(P)^{\Delta v}$ diminue $\Rightarrow K_x$ augmente et on aura un déplacement au sens 1
(sens de diminution du nbre moles)

- Si on a $(v_1 + v_2) < (v'_1 + v'_2) \Rightarrow \Delta v > 0$

▪ Si P croît $(P)^{\Delta v}$ croît aussi $\Rightarrow K_x$ diminue et on aura un déplacement au sens 2
(sens de diminution du nbre moles)

En résumé : une augmentation de P_{totale} déplace l'équilibre dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuse et inversement une diminution de P_{totale} déplace l'équilibre dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuse.



Si on garde T con^{te} et on agit sur P_T dans quel sens varie l'équilibre ?

On a $K_p = K_x (P)^{\Delta v} = \text{cte}$ et on a $\Delta v = (2-4) = -2 \Rightarrow \Delta v < 0$

Si P croit alors $(P)^{\Delta v}$ diminue donc K_x croit car K_p doit rester cte

\Rightarrow on aura un déplac^t dans le sens 1 (sens de diminution de moles)

Si P diminue alors $(P)^{\Delta v}$ croit donc K_x diminue car $K_p = \text{cte}$

\Rightarrow on aura un déplac^t dans le sens 2 (sens d'augmentation de moles)

(Pour avoir plus d'ammoniac on doit travailler à une grande pression.)

On fait remarquer que si $\Delta v = 0 \Rightarrow K_p = K_x (P)^{\Delta v} = K_x$ donc l'équilibre sera insensible aux variations de la pression totale

b) Influence des Pressions partielles:

On rappelle que
$$K_p = \frac{P_{A'1}^{V'1} P_{A'2}^{V'2}}{P_{A1}^{V1} P_{A2}^{V2}} \quad \text{avec } P_{Ai} = x_{Ai} P$$

K_p ne dépend que de $T \quad \Rightarrow \quad K_p = c^{te} \quad \text{si } T = c^{te}$

▪ Si on modifie la pression partielle d'un des constituants de l'équilibre, à T constante, toutes les autres pressions se trouvent modifiées pour que K_p reste constante tel que l'équilibre sera déplacé dans le sens à s'opposer à cette modification.

Exemple: soit l'équilibre gazeux: $2\text{HCl} + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Si on ajoute O_2 ou HCl on aura un déplacement dans **le sens 1**

Et si on ajoute Cl_2 ou H_2O on aura déplacement dans **le sens 2**

3) Déplacement d'un équilibre avec la température

a) Relation Gibbs- Helmholtz.

On sait que $G_T = H_T - TS$ et que $dG_T = VdP - S dT$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G_T}{\partial T} \right)_P = -S \text{ d'où } G_T = H_T + T \left(\frac{\partial G_T}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow -H_T = T \left(\frac{\partial G_T}{\partial T} \right)_P - G_T \text{ en divisant par } T^2 \text{ on trouve:}$$

$$\frac{-H_T}{T^2} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G_T}{\partial T} \right)_P - \frac{G_T}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_T}{T} \right)$$

C'est l'expression
mathématique de
GibbsHelmholtz

Pour une réaction chimique dans les conditions standard on aura:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = \frac{-\Delta H^\circ_T}{T^2}$$

C'est la relation de
Gibbs-Helmholtz appliquée à une
réaction chimique

b) Relation de Vant' Hoff:

on sait qu'à l'équilibre on a: $\ln K_p = - (\Delta G^\circ_T / RT)$

Si on fait varier T on trouve d'après la relation de Gibbs -Helmholtz :

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p) = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\Delta G^\circ_T}{RT} \right) = \frac{-1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}$$

D'où la relation de Van't Hoff : $\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p) = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}$

Si en particulier ΔH°_T ne dépend pas de P ($\Delta H^\circ_T = \Delta H_T$)

La relation de Van't Hoff devient : $\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p) = \frac{\Delta H_T}{RT^2}$

c) Influence de T sur l'équilibre:

K_p dépend de T : si T varie K_p varie et d'après la relation de Van't Hoff la variation de K_p dépend de ΔH_T

▪ **Si $\Delta H_T > 0$ (réaction endothermique dans le sens 1) alors:**

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p) > 0 \Rightarrow K_p \text{ varie ds le même sens que } T$$

- si T augment on a déplacement sens 1 (sens endo)

- si T diminue on a déplacement sens 2 (sens exo)

▪ **Si $\Delta H_T < 0$ (réaction exothermique dans le sens 1) alors:**

$$\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p) < 0 \Rightarrow K_p \text{ varie au sens contraire de } T$$

- si T augmente on a déplacement sens 2 (sens endo)

- si T diminue on a déplacement sens 1 (sens exo)

En conclusion : lorsqu'un équilibre est établi, une augmentation de T provoque un déplacement de l'équilibre

dans le sens où la réaction est endothermique et inversement une diminution de T provoque un déplacement dans le sens exothermique.

Exemple : soit l'équilibre : $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 (\text{g})$ (avec $\Delta H_T < 0$)

A quelle température doit-on travailler pour augmenter le rendement de NH_3 ?

On a $\Delta H_T < 0 \Rightarrow$ la relation de van't Hoff $\frac{\partial}{\partial T} (\ln K_p) = \frac{\Delta H_T}{RT^2} < 0$

si T augmente, K_p diminue et on aura déplacement sens 2 (sens endo)

si T diminue, K_p augmente et on aura déplacement sens 1 (sens exo)

Donc pour favoriser la formation de l'ammoniac NH_3 et augmenter son rendement (sens 1) on doit travailler à basse températures.

4) Intégration de la relation de Van't Hoff

Si on intègre la relation de Van't Hoff entre T_1 et T_2 on aura:

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\ln Kp) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T}{RT^2} dT$$

et si on considère que ΔH_T est constante entre T_1 et T_2 on aura :

$$\ln(Kp)_2 - \ln(Kp)_1 = -\frac{\Delta H_T}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette relation permet, de calculer ΔH_T connaissant $(Kp)_1$ et $(Kp)_2$, ou bien l'une des constantes Kp connaissant l'autre et ΔH_T

IV- VARIANCE D'UN SYSTME EN EQUILIBRE

L'équilibre chimique dépend de grandeurs appelées facteurs d'équilibre telles que : la température, la pression, les pressions partielles ou les concentrations etc...C'est important de connaître le nombre total de facteurs qu'on peut imposer à priori sans détruire l'équilibre. Ce nombre est appelé Variance " V " du système.

Cette variance est donnée par la règle des phases (règle de Gibbs) :

$$V = (N - r) - s + A - \varphi = c - s + A - \varphi$$

- Avec:
- N = nombre total des constituants.
 - r = nombre de relations d'équilibre.
 - s = nombre de relations indépendantes.
 - A = 2 **si Δv de la phase gazeuse $\neq 0$.**
 - A = 1 **si Δv de la phase gazeuse = 0 .**
 - φ = nombre de phase du système.
- (N-r)= c : nombre de constituants indépendants.

Exemple 1 : soit l'équilibre gazeux suivant: $\text{PCl}_3 + \text{PCl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$

On mélange n_1 moles PCl_3 de et n_2 moles de PCl_2 calculer la variance du système ?

On a : $\mathbf{N=3}$, $\mathbf{r = 1}$, $\mathbf{s = 0}$ (car $n_1 \neq n_2$), $\mathbf{A = 2}$ (car $\Delta v > 0$) et $\mathbf{\phi = 1}$ (1 ϕ gazeuse)

Donc la variance $V = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$

Si au départ on a $n_1 = n_2$ alors à l'équilibre on aura une relation de plus $P(\text{PCl}_3) = P(\text{PCl}_2)$ donc $s = 1$

Dans ce cas la variance $V = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2$

Exemple 2 : soit l'éq. hétérogène $3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(g) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g)$

On mélange n_1 moles $\text{Fe}(s)$ de et n_2 moles de $\text{H}_2\text{O}(g)$ calculer la variance du système ?

On a : $\mathbf{N=4}$, $\mathbf{r = 1}$, $\mathbf{s = 0}$, $\mathbf{A = 1}$ (car $\Delta v = 0$) et $\mathbf{\phi = 3}$ (2 solides + 1 gaz)

Donc la variance $V = 4 - 1 - 0 + 1 - 3 = 1$

Remarque : au cas où Δv (de la phase gazeuse) = 0 l'équilibre ne dépend pas de la pression il ne dépend que T et $A = 1$.

V- COEFFICIENT DE DISSOCIATION

1) Définition

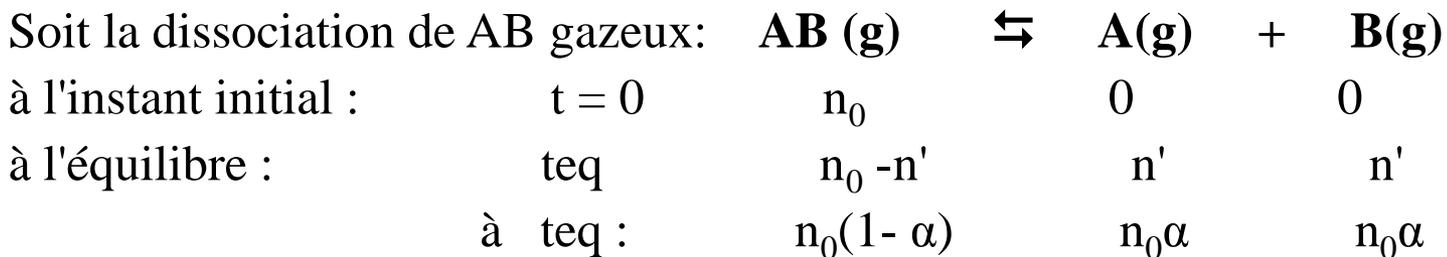
Quand on a une dissociation d'une substance AB qui conduit à la réaction d'équilibre : $\mathbf{AB} \rightleftharpoons \mathbf{A} + \mathbf{B}$

On définit un coefficient de dissociation α tel que :

$$\alpha = \frac{\text{nombre} \cdot \text{de} \cdot \text{moles} \cdot \text{dissociées}}{\text{nombre} \cdot \text{de} \cdot \text{moles} \cdot \text{initiales}} = \frac{n'}{n_0} \quad \text{Avec } 0 < \alpha < 1$$

$\Rightarrow n' = \alpha n_0 =$ nombre de moles dissociées

2) Mise en évidence



Avec $\sum n_i = n_0(1 + \alpha)$ d'où x_i : $(1 - \alpha) / (1 + \alpha)$ $\alpha / (1 + \alpha)$ $\alpha / (1 + \alpha)$

Les pressions partielles P_i : $[(1 - \alpha) / (1 + \alpha)] P$ $[\alpha / (1 + \alpha)] P$ $[\alpha / (1 + \alpha)] P$

Ainsi connaissant P et α on peut déterminer la constante K_p :

$$\text{Avec : } K_p = (P_A P_B) / P_{AB} = [\alpha^2 / (1 - \alpha^2)] P$$

Inversement si on connaît K_p et P on peut déterminer α alors dans ce cas on choisit la solution tel que : $0 < \alpha < 1$

3) Réaction de synthèse

Ce qui est valable pour la dissociation est aussi valable pour les réactions de synthèse de AB à partir de A et de B.



à l'instant initial : $t = 0$ n_0 n_0 0

à l'équilibre : t_{eq} $n_0 - n'$ $n_0 - n'$ $2n'$

$n_0(1 - \alpha)$ $n_0(1 - \alpha)$ $2n_0\alpha$

Avec $\sum n_i = 2n_0$ d'où x_i : $(1 - \alpha) / 2$ $(1 + \alpha) / 2$ α

pressions partielles P_i : $[(1 - \alpha) / 2] P$ $[(1 + \alpha) / 2] P$ αP

$\Rightarrow K_p = 4 \alpha^2 / (1 - \alpha)^2$ si on connaît K_p on peut calculer α et inversement.