

UNIVERSITE MOHAMMED V- AGDAL

FACULTE DES SCIENCES

**DEPARTEMENT DE CHIMIE
-RABAT-**

Filière :

**Sciences de la Vie et Sciences de la Terre et de l'Univers
SVI – STU**

Module 4 :

Chimie générale 1

Elément 2

Première partie :

Thermochimie – Equilibres chimiques

Pr : Mohammed Benchidmi

2005/2006

Chapitre I

Généralités

- **La thermochimie = La thermodynamique Chimique**

La thermochimie est l'étude des manifestations énergétiques qui accompagnent la réaction chimique, et particulièrement les phénomènes thermiques.

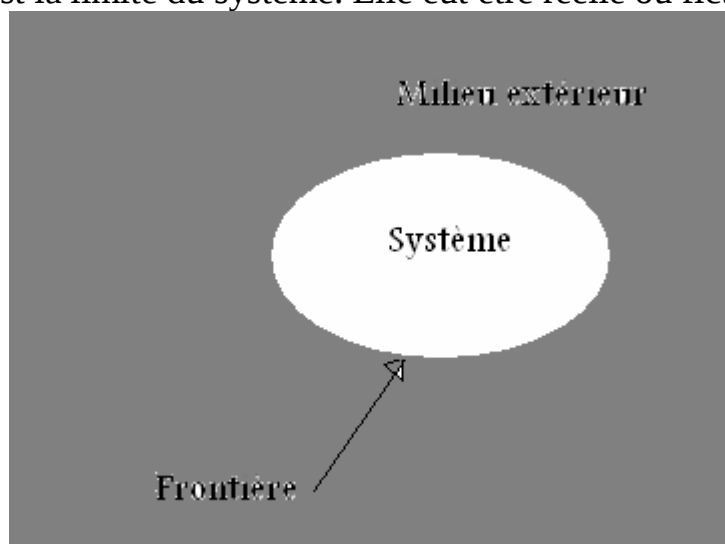
- **Le système et le milieu extérieur**

On divise l'univers en deux parties ; **le système** est la partie qui est soumise à nos investigations, c'est-à-dire à nos études théoriques et pratiques.

L'autre partie de l'univers est **le milieu extérieur**.

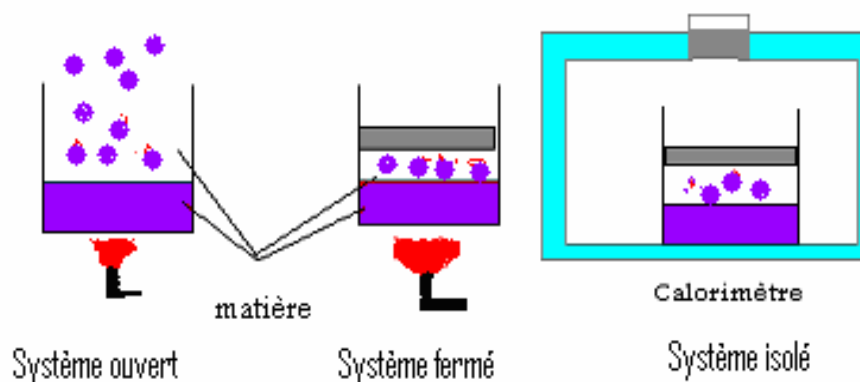
- **La Frontière**

La frontière c'est la limite du système. Elle peut être réelle ou fictive.



- **Système ouvert, Système fermé et Système isolé :**

Un système est ouvert lorsqu'il échange, à travers la frontière, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière. Il est fermé s'il n'échange que de l'énergie, et il est isolé s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur. Exemple.



- **L'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur**

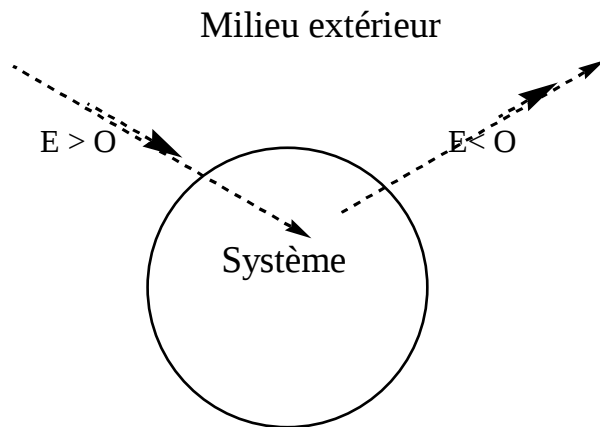
Le système peut échanger avec le milieu extérieur différentes formes d'énergie ; mécanique, électrique, calorifique, de rayonnement... Dans le cadre de ce cours nous considérons uniquement l'énergie calorifique notée **Q** et l'énergie mécanique notée **W**. Cette dernière sera due uniquement aux forces de pression extérieures. L'unité de l'énergie sera donnée en calories ou en joules.

Dans le système MKSA **1 calorie = 4,18 joules**

La calorie est par définition la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C.

- **Le signe de l'énergie.**

Par convention si le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur, celle-ci est positive. Dans le cas contraire elle est négative.



- **Les variables d'état d'un système.**

Ce sont les grandeurs qui définissent l'état d'un système, comme la pression, la température, le volume, la masse, l'indice de réfraction, la concentration...

On distingue les variables intensives et les variables extensives.

Les variables intensives sont indépendantes de la quantité de matière. Exemple P, T et C.

Les variables extensives sont dépendantes de la quantité de matière. Exemple V et m.

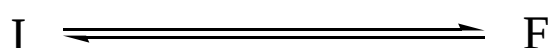
- **Etat d'équilibre thermodynamique d'un système.**

Un système est dans un état d'équilibre thermodynamique, lorsque les variables qui le définissent sont les mêmes en tout point de celui-ci et restent fixes au cours du temps. L'équilibre thermodynamique est donc à la fois un équilibre mécanique puisque la pression est constante, thermique puisque la température est constante et chimique puisque les concentrations des différents constituants sont constantes.

• Transformation réversible et transformation irréversible

Lorsqu'un système est dans un état d'équilibre, il y reste indéfiniment, à condition qu'il ne subisse aucune contrainte extérieure. Si on modifie l'une de ses variables d'état, il évolue vers un nouvel état d'équilibre.

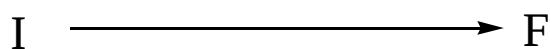
Supposons que l'on modifie, de manière infinitésimale, l'une de ses variables d'état, celui-ci évolue vers un état d'équilibre voisin. Si on continue de la même manière à modifier cette variable, de l'état initial **I** à l'état final **F**, le système passe par une succession d'états d'équilibre. Si le système peut revenir de l'état final **F** à l'état initial **I** en suivant le même processus c'est-à-dire en passant par une succession d'états d'équilibre voisins, alors la **transformation est dite réversible**. Elle est schématisée par une double flèche.



Ce genre de transformations est pratiquement irréalisable, car il demande une durée infiniment longue.

Dans la pratique on passe de l'état initial à l'état final rapidement, de plus, la plupart des transformations se font dans un sens unique, c'est pourquoi dans ces conditions on parle de **transformations irréversibles(spontanée)**.

La transformation irréversible est matérialisée par une flèche à sens unique :



• Transformation isobare, transformation isochore, transformation isotherme.

Transformation isobare = Transformation à pression constante.

Transformation isochore = Transformation à volume constant.

Transformation isotherme = Transformation à température constante.

• Concentrations

Une solution qui contient un seul soluté peut être définie par sa concentration molaire C ou par sa concentration massique C' ou par sa normalité N ou par les trois grandeurs à la fois.

Par définition :

C : est le nombre de moles de soluté dissout par litre de solution.

C' : est la masse, en grammes de soluté, dissoute par litre de solution.

N : est le nombre de mole d'éléments actifs susceptibles d'être mis en jeu par litre de solution.

• Fractions molaires et fractions massiques

Lorsqu'un système est constitué par n composants : $A_1 A_2 \dots A_n$ de nombre moles $n_1 n_2 \dots n_n$ et de masses $m_1 m_2 \dots m_m$ respectivement ; les fractions molaires et les fractions massiques sont définies comme suit:

La Fraction molaire relative au constituant A_i

$$\dot{X}_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{\sum n_{A_i}}$$

La Fraction massique relative au constituant A_i

$$X'_{A_i} = \frac{m_{A_i}}{\sum m_{A_i}}$$

- **Equation d'état d'un système**

L'équation d'état d'un système est une relation entre ses variables intensives au sein d'une même phase.

L'équation d'état la plus simple est celle des gaz parfaits :

$$PV = nRT$$

P = La pression régnante au sein de la phase

V = Le volume de la phase

n = Le nombre de moles à l'état gazeux

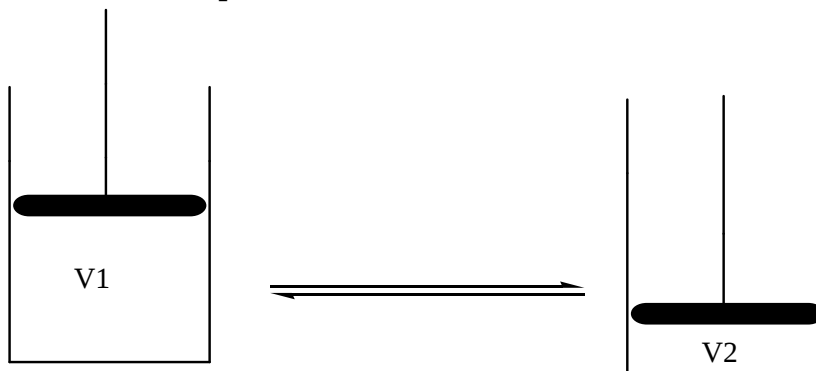
R = La constante des gaz parfait

T = La température absolue en degré Kelvin. $T (K) = t^{\circ}C + 273,3$

- **Expression du travail mécanique.**

Comme nous l'avons annoncé ci-dessus, le travail mécanique sera dû aux forces de pression extérieures. Généralement, le système gazeux peut effectuer soit une compression soit une détente.

a) Cas d'une compression.



La pression étant constante

Le travail effectué par la pression extérieure P , pour une transformation infinitésimale est :

$$\delta W = PdV$$

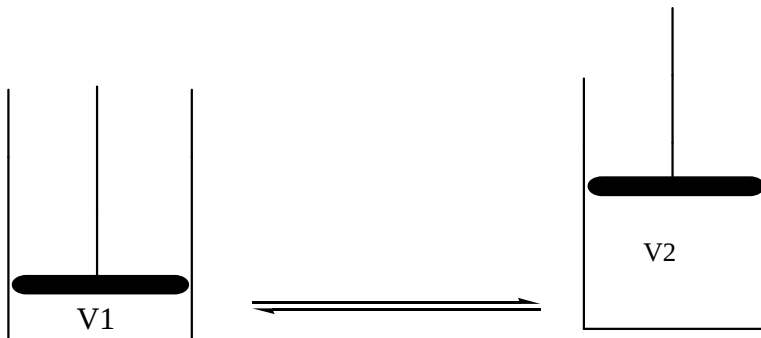
Pour une transformation macroscopique W s'écrit :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P (V_2 - V_1)$$

Ce travail effectué par le milieu extérieur est reçu par le système et puisqu'il est reçu par le système, il doit être selon la convention, positif.

D'où le travail effectué par le système : $W(\text{système}) = W_s = - P (V_2 - V_1)$. Car $V_2 - V_1 < 0$.

b) Cas d'une détente



La pression étant constante

Cette fois $V_2 > V_1$ et $V_2 - V_1 > 0$

$$\delta W = P dV$$

Pour une transformation macroscopique W s'écrit :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P (V_2 - V_1)$$

$$W > 0$$

Seulement, pour le système ce travail est cédé au milieu extérieur, il doit être négatif.

$$W_s = - W = - P (V_2 - V_1).$$

Nous constatons que dans les deux cas, l'expression du travail du système est:

$$W_s = - P (V_2 - V_1).$$

On peut aussi écrire pour une transformation infinitésimale du système

$$\delta W_s = - P dV$$

Dans la suite nous écrirons W au lieu de W_s pour le travail mécanique du système.

• **Capacité calorifique molaire d'un corps pur**

On appelle capacité calorifique molaire d'un corps pur à volume constant C_v (ou C_p à pression constante), l'énergie calorifique nécessaire pour élever la température d'une mole de ce corps de un degré kelvin.

C_p et C_v peuvent dépendre de la température.

- **Exercices d'application :**

I) Calculer R dans les différents systèmes d'unités.

II) Un mélange de gaz est constitué par 0,20g de H_2 ; 0,21g de N_2 et 0,51 g de NH_3 , dans les conditions normales ($P = 1 \text{ atm}$; $T = 273$). Calculer :

1- les fractions molaires des différents constituants,

2- la pression partielle de chaque gaz,

3- le volume total du mélange.

On donne $M_H = 1 \text{ g}$; $M_N = 14 \text{ g}$.

III) Calculer la chaleur nécessaire pour chauffer 2 moles d'eau de 52°C à 75°C .

On donne $C_p = 18 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

IV) Calculer la quantité de chaleur nécessaire pour convertir 1 mole d'eau glace en une mole de vapeur d'eau à 100°C . On donne :

$$C_p(\text{eau glace}) = 9 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_p(\text{eau liquide}) = 18 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ \text{ fusion} = 1440 \text{ cal.mol}^{-1}$$

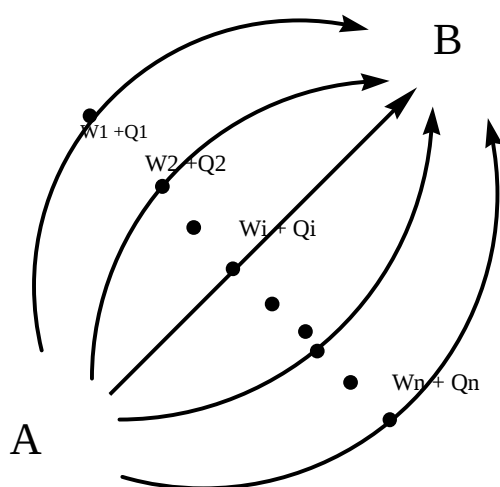
$$\Delta H^\circ \text{ vaporisation} = 9710 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Chapitre II

Le premier principe de la thermodynamique

I) ENONCE

Si l'on considère un système qui peut passer d'un état A à un état B en empruntant différents chemins, le bilan thermodynamique : $W+Q$ échangé entre le système et le milieu extérieur est le même pour tous les chemins suivis.



$W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2 = \dots = W_i + Q_i = \dots = W_n + Q_n = W + Q = \text{Constante}$
Par définition la somme $W+Q$ est égale à la variation de l'énergie interne ΔU du système. Elle ne dépend que de l'état initial A et de l'état final B.

On peut donc écrire :

$$\Delta U = U_B - U_A = W + Q = \text{Constante.}$$

Si la transformation est infinitésimale, l'expression du premier principe s'écrit :

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

- **Cas d'un système à l'état gazeux - Loi de Joule :**

La variation de l'énergie interne d'un système gazeux ne dépend que de sa température.

Donc si $T_B = T_A$ et si le système est gazeux $\Delta U = 0$

II) APPLICATION DU PREMIER PRINCIPE

Chaleur de réaction à volume constant Q_v et chaleur de réaction à pression constante Q_p . Lois de HESS

Soit la réaction :



La chaleur de la réaction Q échangée avec le milieu extérieur dépend des conditions où la réaction s'effectue. Deux cas sont envisageables :

1) Réaction à volume et à température constants

$$dU = \delta Q - PdV \quad V \text{ est constant } d'où PdV = 0$$

La variation de l'énergie interne de l'état initial A à l'état final B s'écrit :

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \Delta U = \int_A^B \delta Q - PdV \quad \text{or } dV = 0$$

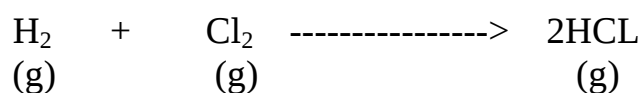
$$\Rightarrow \Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A = \int_A^B \delta Q = Q_V$$

LOI DE HESS

La chaleur de réaction à volume constant et à température constante est égale à la variation de l'énergie interne du système, elle ne dépend que de l'état initial A (Réactifs) et de l'état final B (produits) et non des chemins suivis.

Exemples :

a) Réactions se faisant sans variation du nombre de moles.



b) Réactions se faisant dans des tubes scellés.

c) Réactions entre systèmes condensés.

2) Réactions à pression et à température constantes

De nombreuses réactions se font à pression et à température constantes dans ces cas le travail mécanique est celui dû aux forces de pression extérieur :

On sait que :

$$dU = \delta Q - PdV$$

Pour une transformation macroscopique, on obtient :

$$\int_A^B dU = U_B - U_A = \int_A^B \delta Q - PdV = Q_p + P (V_B - V_A)$$

D'où la chaleur $Q_p = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A)$.

On définit une nouvelle fonction thermodynamique **H** par :

$H = U + PV$ **H est appelée l'enthalpie**, c'est une fonction d'état.

Si la transformation est infinitésimale :

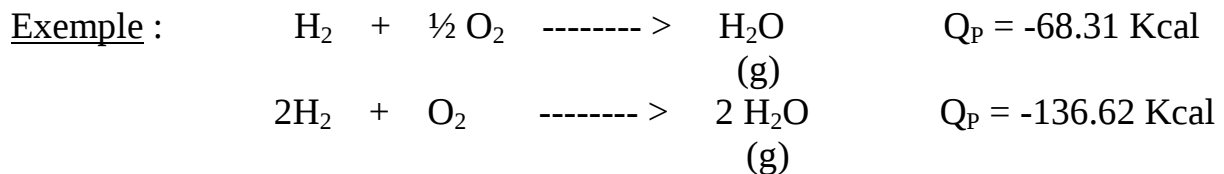
$$dH = dU + PdV \quad \text{à pression constante}$$

$$Q_p = H_B - H_A = \Delta H.$$

LOI DE HESS

La chaleur de réaction à pression et à température constantes Q_p est égale à la variation de l'enthalpie du système, elle ne dépend que de l'état initial A (réactifs) et de l'état final B (produits) et non des chemins suivis.

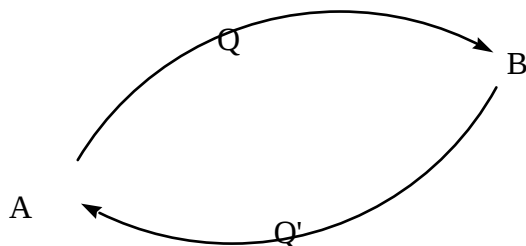
Remarque : Q_v et Q_p sont rapportées aux masses représentées par l'équation stoechiométrique de la réaction, celle-ci supposée complète.



III) Conséquences

Pour établir ce qui suit il suffit de considérer des réactions cycliques.

1) Si la chaleur de réaction est Q quand le système passe de l'état A à l'état B, alors la chaleur de la réaction inverse est égale à $-Q$.



On montre facilement que $Q' = -Q$, en appliquant le premier principe :

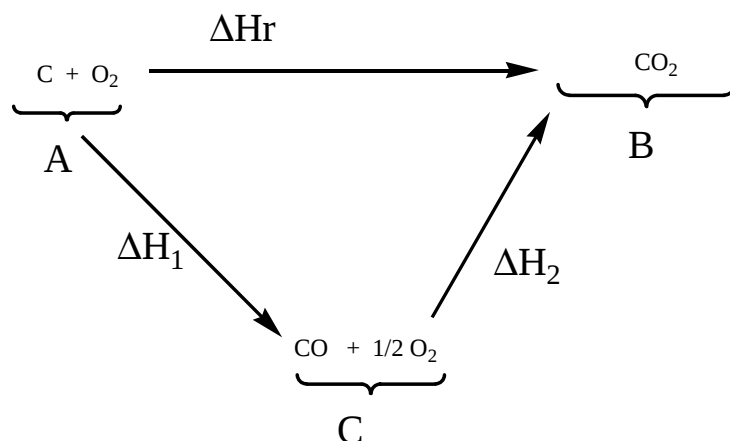
$$\Delta U_A^A = (U_B - U_A) + (U_A - U_B) = Q + Q' = 0$$

$\Rightarrow Q' = -Q$.

2) Si l'équation stoechiométrique d'une réaction R peut être considérée comme la somme de deux équations $R_1 + R_2$ de chaleurs de réactions respectives Q_1 et Q_2 , alors la chaleur de la réaction R, est :

$$Q = Q_1 + Q_2$$

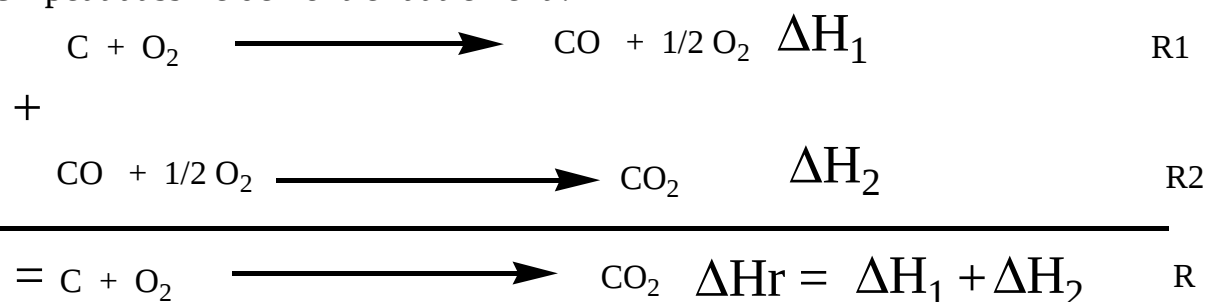
Considérons à (P, T) constantes, le cycle suivant :



On peut passer de l'état A à l'état B en empruntant deux chemins différents : AB ou ACB, d'après le premier principe le bilan thermodynamique est le même pour les deux chemins suivis. On peut donc écrire :

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

On peut aussi le démontrer autrement :

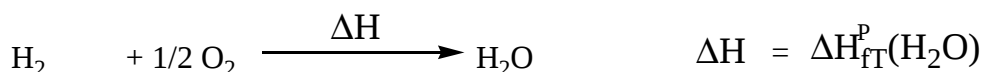
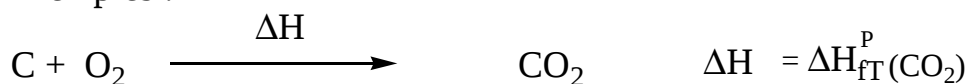


3) Calcul de la chaleur d'une réaction à partir des chaleurs de formation (enthalpies de formation) des produits et des réactifs

a) **Définition** : On appelle chaleur de formation (enthalpies de formation) d'un composé, la variation de l'enthalpie de la réaction chimique qui met en jeu la formation de ce composé, à la température T et sous la pression P, à partir des corps simples qui le constitue. Elle est notée :

$$\Delta H_{fT}^P$$

Exemples :



Si $P = 1\text{atm}$ et si le composé est stable à la température T la chaleur de formation est alors appelée : chaleur standard de formation ou enthalpie standard de formation. Généralement $T = 298\text{ K}$

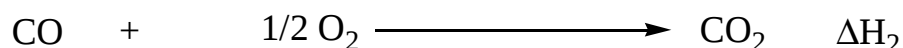
Elle est notée :

$$\Delta H_{f298K}^0$$

b) Par convention tous les corps simples ont une chaleur de formation standard nulle à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous la pression $P = 1 \text{ atm}$

$$\Delta H_{f298K}^0(\text{Tous les corps simples}) = 0$$

Revenons à la chaleur d'une réaction chimique R.
Considérons la réaction suivante :



Nous avons vu au paragraphe 2 que:

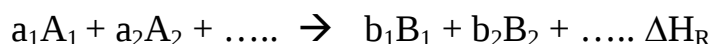
$$\begin{aligned} \Delta H_r &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ \Rightarrow \Delta H_2 &= \Delta H_r - \Delta H_1 \end{aligned}$$

ΔH_r représente la chaleur de formation de CO_2

ΔH_1 représente la chaleur de formation de CO

Il ressort que la chaleur ΔH_2 de la réaction R_2 , est égale à la chaleur de formation du produit moins la chaleur de formation du réactif.

D'une manière générale, pour toute réaction chimique s'effectuant à (P, T) constantes de la forme:



$$\Delta H_R = \sum b_i \Delta H_{fT}^P(B_i) - \sum a_i \Delta H_{fT}^P(A_i)$$

VI) Relation entre la chaleur de réaction à (P, T) constantes : Q_P (ΔH) et la chaleur de réaction à (V, T) constants : Q_V (ΔU)

Nous savons que pour une transformation infinitésimale dH s'écrit:

$$dH = dU + PdV \text{ à } (P, T) \text{ constantes.}$$

D'où pour une transformation macroscopique à (P, T) constantes on peut écrire :

$$\Delta H = \Delta U + P \int dV \quad (1)$$

Cette relation peut être modifiée selon les cas étudiés:

a) Cas des systèmes condensés liquides ou solides

Dans le cas des systèmes condensés solides ou liquides, la variation du volume est négligeable, le terme $P\int dV$ se réduit à zéro. La relation devient :

$$\Delta H = \Delta U \quad \text{ou} \quad Q_P = Q_V$$

b) Cas des systèmes à l'état gazeux

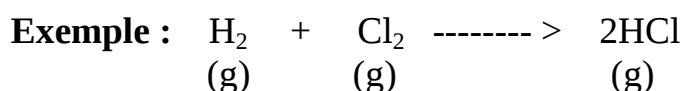
Dans ce cas le terme $P\int dV = P(V_B - V_A)$

V_B et V_A étant respectivement les volumes de l'état final et de l'état initial

En assimilant les gaz, à des gaz parfaits, on peut remplacer PV_B par $n_B RT$ et PV_A par $n_A RT$. La relation (1) devient :

$$\Delta H = \Delta U + P(V_B - V_A) = \Delta U + (n_B - n_A)RT$$

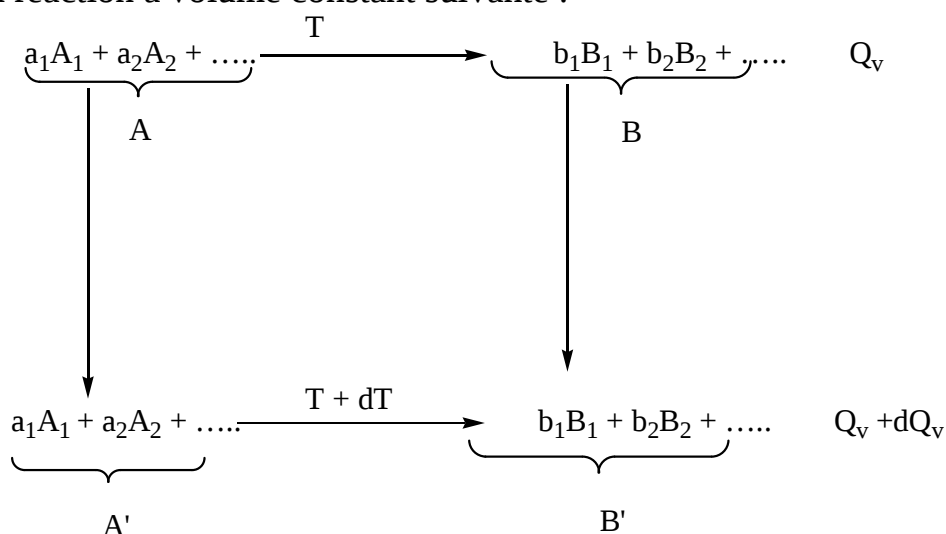
On remarque que si $n_B = n_A$ $\Delta H = \Delta U$. C'est le cas des réactions dont la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs gazeux est égale à la somme des coefficients stœchiométriques des produits gazeux



V) Variation de la chaleur de réaction en fonction de la température

Relations de KIRCHOFF

Soit la réaction à volume constant suivante :



et soient C_f et C_i les sommes des capacités calorifiques molaires respectivement des produits et des réactifs.

On peut passer de l'état A à l'état B' par deux chemins possibles : $A \rightarrow B \rightarrow B'$ ou $A \rightarrow A' \rightarrow B'$.

A B B' : correspond à la réaction chimique à la température T suivie du chauffage des produits de la température T à la température T + dT le bilan thermodynamique : $Q_{A B B'} = Q_V + C_f dT$

A A' B' : correspond au chauffage des réactifs de la température T à la température T + dT, suivi de la réaction chimique à T + dT. Le bilan thermodynamique : $Q_{A A' B'} = C_i dT + Q_V + d Q_V$. D'après le premier principe le bilan thermodynamique est le même pour les deux chemins. On peut donc écrire :

$$Q_{A A' B'} = Q_{A B B'}$$

$$Q_V + C_f dT = C_i dT + Q_V + d Q_V$$

$$\Rightarrow C_f dT = C_i dT + d Q_V$$

$$dQ_V = (C_f - C_i) dT$$

Comme $Q_V = \Delta U$ la relation s'écrit :

$$d(\Delta U) = (C_f - C_i) dT \quad (1)$$

Si la réaction s'effectue à pression constante on démontre de la même manière que la variation de la chaleur de réaction ΔH est :

$$d(\Delta H) = (C_f - C_i) dT \quad (2)$$

Pour une variation macroscopique de la température T_1 à la température T_2 les relations (1) et (2) s'écrivent :

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta H) = \Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

$$\Rightarrow \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

$$\int_{T_1}^{T_2} d(\Delta U) = \Delta U_{T_2} - \Delta U_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

$$\Rightarrow \Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (C_f - C_i) dT$$

Les relations (1) et (2) sont les relations de KIRCHOFF.

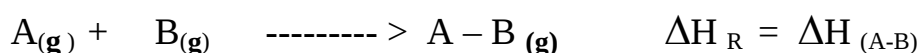
Remarque : Si lors de la variation de la température, l'un des réactifs ou l'un des produits change d'état, l'intervalle de température $[T_1, T_2]$, doit être subdivisé en sous intervalles, afin de tenir compte de la nouvelle valeur de la

capacité calorifique du corps qui a changé d'état et de sa chaleur latente de changement d'état.

VI) Enthalpie de formation de liaison

1) définition :

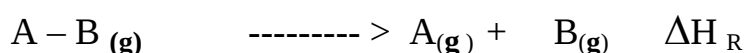
C'est l'énergie libérée au cours de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes A et B à l'état gazeux, pour obtenir aussi, le produit AB à l'état gazeux:



$\Delta H_{(A-B)}$ est la chaleur de formation de la liaison A-B. Puisque c'est une chaleur libérée elle est toujours négative.

2) Enthalpie de dissociation ou Energie de liaison.

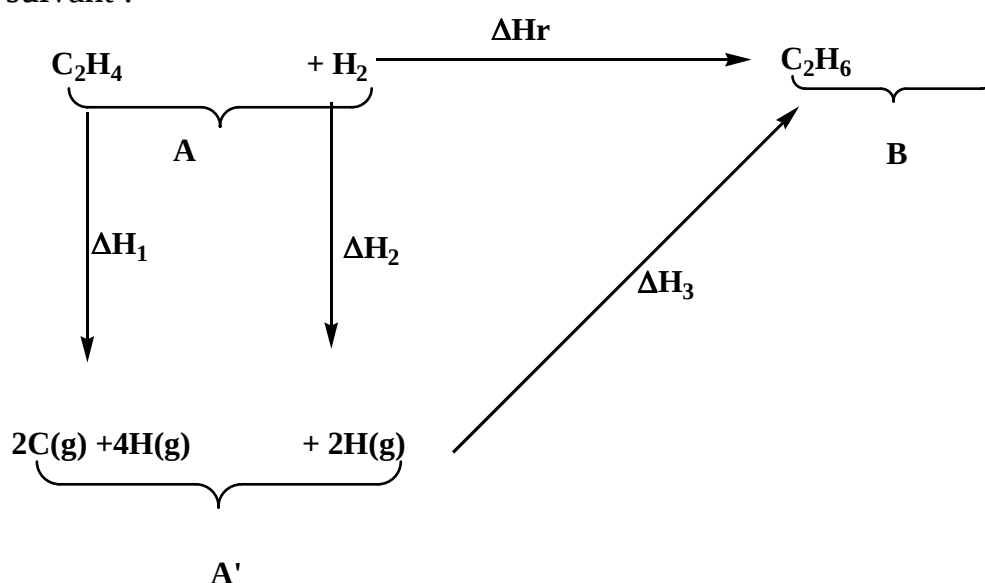
C'est la variation de l'enthalpie de la réaction qui met en jeu la dissociation d'une liaison covalente.



$$\Delta H_R = E_{(A-B)} = -\Delta H_{(A-B)}$$

3) Chaleur d'une réaction à partir des chaleurs de liaisons des produits et des réactifs.

Si les réactifs ne sont pas atomiques et gazeux, il faut envisager des réactions de dissociation et de sublimation, avant de former les liaisons, comme dans le cycle suivant :



avec $\Delta H_1 = -\Delta H_{(C=C)} - 4\Delta H_{(C-H)}$; $\Delta H_2 = -\Delta H_{(H-H)}$; $\Delta H_3 = \Delta H_{(C-C)} + 6\Delta H_{(C-H)}$
D'après le premier principe on peut écrire:

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$\Delta H_r = (\Delta H_{(C-C)} + 6\Delta H_{(C-H)}) - (\Delta H_{(C=C)} + 4\Delta H_{(C-H)} + \Delta H_{(H-H)})$$

On constate que ΔH_r est égale la somme des chaleurs de formation des liaisons des produits moins la somme des chaleurs de formation des réactifs.

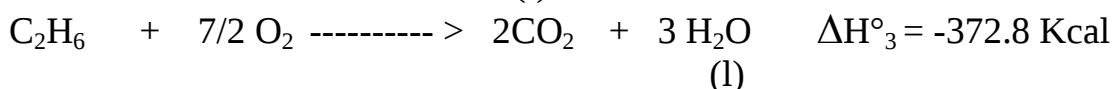
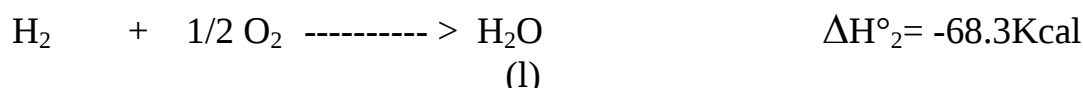
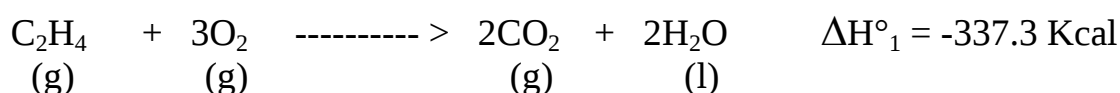
D'une manière générale, si on connaît les chaleurs de liaisons des produits et des réactifs d'une réaction R, la chaleur de celle-ci est donnée par la formule :

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{\text{(liaisons des produits)}} - \sum \Delta H_{\text{(liaisons des réactifs)}}$$

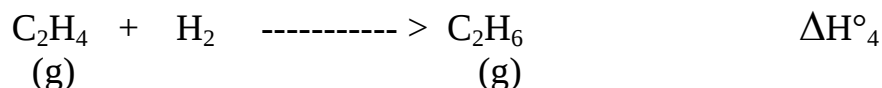
Les produits et les réactifs étant tous à l'état gazeux.

VII) Exercices d'application

I) On donne, dans les conditions standard, les réactions suivantes :

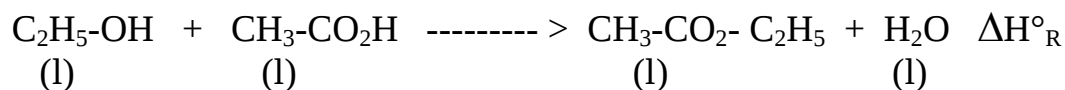


1) Calculer la chaleur standard ΔH°_4 de la réaction suivante :



2) La chaleur de formation de C_2H_4 étant $\Delta H^\circ_5 = 12.7 \text{ Kcal / mole}$, calculer la chaleur de formation de C_2H_6 .

II) Calculer la chaleur de la réaction suivante :



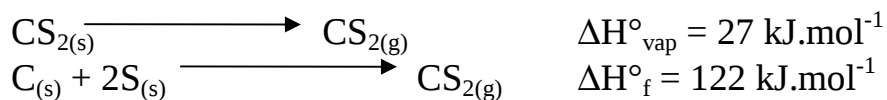
$$\Delta H^\circ_{f298K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}) = -326.66 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H^\circ_{f298K}(\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}) = -208 \text{ Kcal/mole}$$

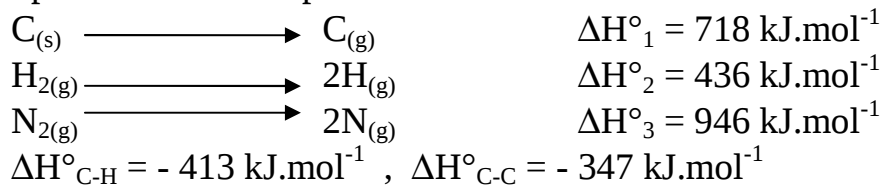
$$\Delta H^\circ_{f298K}(\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5) = -538.50 \text{ Kcal/mole}$$

I - Calculer l'enthalpies de formation de la liaison $\text{C}=\text{S}$ dans $\text{CS}_{2(\text{g})}$ en utilisant les données suivantes :



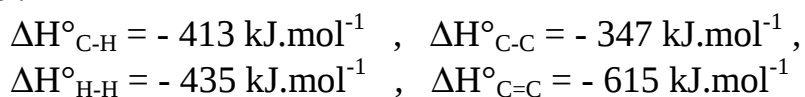


II – On donne $\Delta H^\circ_f (\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}) = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie de formation de la triple liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ à partir des données suivantes :

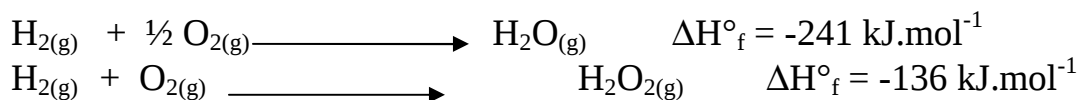


III – Calculer ΔH°_r de la réaction d'hydrogénation du benzène gazeux en cyclohexane gazeux.

On donne :



IV – soient les réactions suivantes :



Calculer les enthalpies de formation des liaisons $\Delta H^\circ_{\text{O-H}}$ et $\Delta H^\circ_{\text{O-O}}$ dans les molécules $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{2(g)}$.

On donne : $\Delta H^\circ_{\text{H-H}} = -435 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{\text{O=O}} = -496 \text{ kJ.mol}^{-1}$

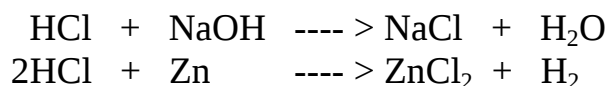
Chapitre III

Second principe de la thermodynamique

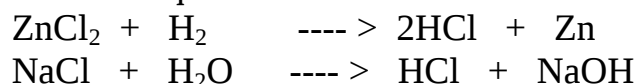
Lorsque nous avons étudié le premier principe, nous nous sommes intéressés uniquement aux échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur, sans nous poser la question ; si la réaction chimique considérée aura réellement lieu ou non, et dans quelles conditions, par exemple, d'après le premier principe :

Si $A \xrightarrow{\quad} B + Q$
Alors $B \xrightarrow{\quad} A - Q$

Or dans la nature la plupart des réactions chimiques se font dans un sens bien déterminé. C'est ainsi par exemple que :



Mais on a jamais remarqué les réactions inverses se réaliser. C'est-à-dire que :



Le premier principe est incapable de prévoir si une réaction chimique peut s'effectuer ou non, et lorsqu'elle aura lieu dans quelles conditions thermodynamiques. C'est pourquoi, et afin de répondre à ces questions nous introduisons une nouvelle fonction thermodynamique appelée **L'ENTROPIE** notée S .

I) Enoncé :

Considérons un système fermé qui évolue de l'état A à l'état B ; supposons que sa température est uniforme en tout point de celui-ci, mais éventuellement variable au cours du temps. Si le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur Q que l'on peut décomposer en éléments δQ , échangés pendant le temps dt durant lequel la température est T , alors L'ENTROPIE S est définie par :

$$A \xrightarrow{\quad} B$$
$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \sigma$$

Si la transformation est **réversible** σ est nulle $\sigma = 0$; mais si la transformation est **irréversible** σ est positive $\sigma > 0$.

$$\Longrightarrow$$

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad \text{Si la transformation est réversible}$$

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} \quad \text{Si la transformation est irréversible}$$

Pour une transformation infinitésimale dS s'écrit:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Remarque :

Si un système peut passer d'un état A à un état B selon deux chemins ; l'un par une transformation réversible et l'autre par une transformation irréversible. La variation de l'entropie est la même pour les deux chemins, **car S est une fonction d'état.**

$$\Delta S_{\text{rév}} = \Delta S_{\text{irrév}} .$$

II) Application du second principe

a- Si la transformation est isotherme, les relations s'écrivent :

Si la transformation est réversible

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

Si la transformation est irréversible

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

$$\Delta S = S_B - S_A > \frac{Q_{\text{irrév}}}{T}$$

b- Cas du système isolé :

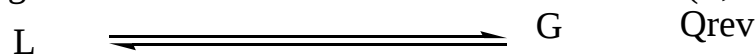
Dans le cas des systèmes isolés la chaleur échangée avec le milieu extérieur est nulle :

Dans ce cas : $\Delta S = 0$ pour les transformations réversibles
 $\Delta S > 0$ pour les transformations irréversibles

Donc pour un système isolé les transformations interdites sont celles pour lesquelles $\Delta S < 0$

c- Variation de l'entropie lors d'un changement d'état d'une mole d'un corps pur

Considérons une mole d'un corps pur qui passe de l'état liquide à l'état gazeux selon une transformation réversible à (T, P) constantes :



La variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_G - S_L = \int_L^G \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T}$$

NB : Les réactions de changement d'état sont des réactions isothermes à pression constante.

$Q_{\text{rév}}$ est appelée la chaleur latente de changement d'état, elle est notée L ou ΔH_{Ψ} . D'une manière générale la variation d'entropie lors d'un changement d'état s'écrit:

$$\Delta S_{\phi} = \frac{\Delta H_{\phi}}{T_{\phi}}$$

T_{Ψ} étant la température de changement d'état

Application :

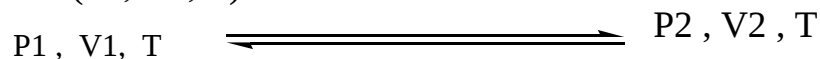
Quelle est la variation de l'entropie de changement d'état d'une mole d'eau sous $P = 1 \text{ atm}$

$$L = 9717 \text{ cal/mole} \quad T = 373 \text{ K}$$

$$\Delta S_{\phi} = \frac{9717}{373} = 26,07 \text{ cal/K/mol}$$

d- Variation de l'entropie lors d'une détente isotherme d'une mole d'un gaz parfait.

Considérons une mole d'un gaz parfait qui passe d'un état (P_1, V_1, T) à un état (P_2, V_2, T) selon une transformation réversible.



D'après la loi de Joule :

$$dU = \delta Q - PdV = 0 \quad \text{car la température est constante} \Rightarrow dQ = PdV$$

Le deuxième principe permet d'écrire :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RdV}{V} = R \log V_2/V_1$$

$$\text{et comme } \frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \log \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

Si l'état 1 est l'état standard, $P_1 = 1 \text{ atm}$ et l'état 2 est à une pression P on obtient:

$$S^P_T = S^0_T - R \log P$$

e- Variation de l'entropie d'une mole d'un corps pur en fonction de la température à pression constante :

Considérons une mole d'un corps pur dont les capacités calorifiques molaires et les différentes chaleurs latentes sont connues. Si on fait varier sa température de T à $T+dT$, le système échange avec le milieu extérieur une quantité de chaleur δQ . La variation de l'entropie pour une transformation infinitésimale s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Comme $\delta Q = C_p dT$

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

Si l'intervalle de température (T_1, T_2) est important c'est-à-dire, que la transformation est macroscopique.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

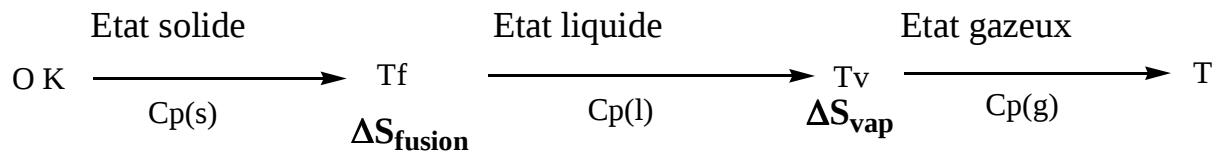
III) Troisième principe de la thermodynamique- principe zéro

Enoncé:

L'entropie des corps purs sous forme de cristaux parfaits est nulle à Zéro degré Kelvin.

Le troisième principe permet donc de déterminer l'entropie absolue des corps dont les différentes capacités calorifiques molaires et les différentes chaleurs latentes de changement d'état sont mesurables.

En effet considérons une mole d'un corps pur qui décrit la transformation suivante :



Avec $C_p(s)$, $C_p(l)$ et $C_p(g)$ les capacités calorifiques molaires respectives de l'état solide de l'état liquide et de l'état gazeux ; ΔS_{fusion} et ΔS_{vap} les variations de l'entropie de changement d'état, respectivement de l'état solide à l'état liquide et de l'état liquide à l'état gazeux.

Appliquons le deuxième principe à cette transformation supposée réversible dans l'intervalle de température (0, T), dans les cas suivants :

a- Le corps est solide à la température T. $T < T_f$

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p(s)}{T} dT \implies S_T = \int_0^T \frac{C_p(s)}{T} dT$$

b- Le corps est liquide à la température $T = T_f$.

Lorsque le corps est à la température de fusion, on doit tenir compte de la variation de l'entropie de changement d'état : ΔS_{fusion} . La formule qui donne l'entropie absolue devient :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta S_{\text{fusion}}$$

c- Le corps est liquide à la température T telle que $T_f < T < T_v$

A l'entropie précédente, on doit ajouter la variation de l'entropie dû au chauffage du corps liquide, de la température de fusion jusqu'à la température T. La formule devient :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta S_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^T \frac{C_p(l)}{T} dT$$

d- Le corps est gazeux à la température $T = T_v$

Dans ce cas on ajoute le terme correspondant à la variation de l'entropie de changement d'état ΔS_v à la formule précédente :

$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta S_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \Delta S_{\text{vap}}$$

e- Le corps est gazeux à une température T supérieure à T_v

Il suffit d'ajouter le terme correspondant au chauffage du corps, en tenant compte de sa nouvelle capacité calorifique molaire $C_p(g)$.

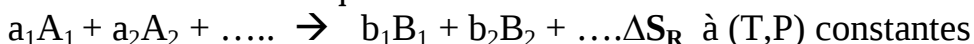
$$S_T = \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \Delta S_{\text{fusion}} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_p(l)}{T} dT + \Delta S_{\text{vap}} + \int_{T_v}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

REMARQUE :

Nous constatons que S augmente si T augmente ; l'entropie de l'état solide d'un corps est inférieure à celle de l'état liquide qui elle aussi, est inférieure à celle de l'état gazeux, ce qui signifie que plus S augmente plus le désordre augmente et inversement.

IV) Variation de l'entropie ΔS_R lors d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique :



L'entropie est une fonction d'état, elle ne dépend que de l'entropie de l'état initial (entropies des réactifs) et de l'entropie de l'état final (entropie des produits). Par conséquent on peut écrire :

$$\Delta S_R = \sum b_i S_T^P (B_i) - \sum a_i S_T^P (A_i)$$

Dans les conditions standard cette relation devient :

$$\Delta S_R^0 = \sum b_i S_T^0 (B_i) - \sum a_i S_T^0 (A_i)$$

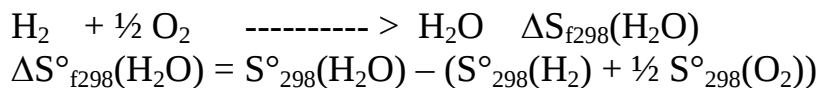
La température T généralement est égale à 298 K

REMARQUE :

Il ne faut pas confondre l'entropie absolue d'un corps et la variation de l'entropie de formation de ce corps.

Exemple :

$S_{298}^0(H_2O) = 16.71 \text{ cal/K/mole}$ alors que $\Delta S_{f298}^0(H_2O)$ est la variation de l'entropie de la réaction chimique qui met en jeu la formation de l'eau à partir des corps simples qui le constituent sous $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$



V) Enthalpie libre : G et énergie libre : F

Définition :

Nous avons vu que si le système est isolé les critères thermodynamiques sont :

$\Delta S = 0$ pour les transformations réversibles

$\Delta S > 0$ pour les transformations irréversibles

Or en chimie les transformations (réactions chimiques) ont lieu dans des systèmes fermés (échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur), dans ces conditions, quelles sont les critères thermodynamiques pour prévoir si la

transformation est possible ou non ? Et si elle est possible, dans quel sens le sera-t-elle?

Les réactions chimiques se font généralement de deux manières ; à pression et à température constantes ou à volume et à température constants.

a) à pression et à température constantes

Le deuxième principe permet d'écrire :

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad \text{Pour les transformations réversibles}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \implies \Delta H - T \Delta S = 0$$

$$\Delta S > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

$$\Delta S > \frac{\Delta H}{T} \implies \Delta H - T \Delta S < 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Pour les transformations irréversibles}$$

on rappelle que $Q_p = \Delta H$ loi de Hess.

On définit ainsi une nouvelle fonction dynamique G appelée enthalpie libre par :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS \quad \text{à } (T, P) \text{ constante}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

D'où $\Delta G = 0$ si la transformation est réversible

$\Delta G < 0$ si la transformation est irréversible

c) A volume et à température constants

D'après la loi de HESS $Q_v = \Delta U$; les relations précédentes deviennent :

$$\Delta U - T \Delta S = 0 \quad \text{si la transformation est réversible}$$

$$\Delta U - T \Delta S < 0 \quad \text{si la transformation est irréversible}$$

On définit également une autre fonction thermodynamique F appelée énergie libre par:

$$F = U - TS \quad \text{et} \quad dF = dU - T dS \quad \text{à } (V, T) \text{ constants}$$

Pour les transformations macroscopiques :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Si on envisage de faire la réaction à volume et à température constants, les critères thermodynamiques sont :

$\Delta F = 0$ si la transformation est réversible
 $\Delta F < 0$ si la transformation est irréversible

En conclusion :

Pour prévoir le sens d'évolution d'un système (ou d'une réaction chimique), il suffit d'examiner son ΔG si on opère à (T, P) constantes, ou son ΔF si on opère à (T, V) constants, c'est ainsi que :

$\Delta G = 0$ ou $\Delta F = 0 \Leftrightarrow$ la transformation est réversible
 $\Delta G < 0$ ou $\Delta F < 0 \Leftrightarrow$ la transformation est irréversible

Remarque :

Le signe de ΔG est tributaire de celui de ΔH et de ΔS on peut avoir les cas suivants :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Signe de ΔH	Signe de ΔS	Signe de ΔG	Conclusion
-	+	-	Réaction spontanée
+	-	+	Réaction impossible
-	-	?	Réaction spontanée à basse température
+	+	?	Réaction spontanée à haute température

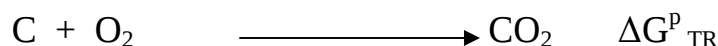
VI) Variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique à partir des enthalpies libres de formation des produits et des réactifs:

a) Enthalpie libre de formation d'un corps pur

On sait que : $G = H - TS$; mais si l'on peut connaître l'entropie absolue d'un corps S^P_T , on ne peut connaître en revanche que son enthalpie de formation ΔH^P_{ft} et par conséquent on ne peut déterminer que son enthalpie libre de formation notée : ΔG^P_{ft}

Par définition **l'enthalpie libre de formation ΔG^P_{ft} correspond à la variation de l'enthalpie libre de la réaction chimique qui met en jeu la formation de ce corps sous la pression P et à la température T à partir des corps simples qui le constituent.**

Exemple :



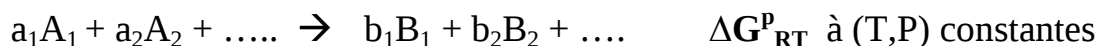
$$\Delta G_R = \Delta G^P_{ft}(CO_2)$$

b) Enthalpie libre standard de formation des corps simples

Par convention l'enthalpie libre standard de formation des corps simples sous la pression $P = 1\text{atm}$ et à la température $T = 298\text{ K}$ est égale à zéro.

$$\Delta G^{\circ}_{f298}(\text{corps simples}) = 0$$

c) Variation de l'enthalpie libre lors d'une réaction chimique R
 Considérons la réaction suivante :



L'enthalpie libre G étant une fonction d'état; sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. On peut donc écrire :

$$\Delta G^p_{RT} = \sum b_i \Delta G^p_{fT} (B_i) - \sum a_i \Delta G^p_{fT} (A_i)$$

VII) Exercices d'application

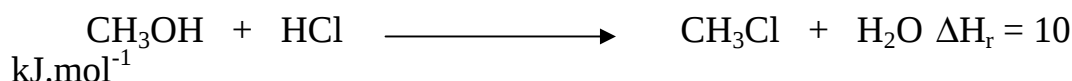
I – Quelle est la variation d'entropie qui accompagne la transformation de deux moles d'ammoniac liquide à -40°C en ammoniac vapeur à 200°C sous la pression d'une atmosphère ?

On donne : $T_{\text{vap}} = 240 \text{ K}$, $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}} = 24 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$C_p(\text{NH}_3)_l = 75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$C_p(\text{NH}_3)_g = (34 + 3.10^{-3} T) \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

II - On considère le système gazeux suivant à 298K :



Calculer la variation d'entropie ΔS° de ce système. En déduire le sens spontané de la réaction.

On donne les entropies absolues des réactifs et des produits :

$$\begin{array}{ll} S^{\circ}_{(\text{CH}_3\text{Cl})} = 234 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} & S^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O})} = 184 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ S^{\circ}_{(\text{CH}_3\text{OH})} = 237 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} & S^{\circ}_{(\text{HCl})} = 186 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \end{array}$$

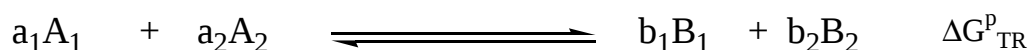
VIII) Données thermodynamiques voir le site web: www.chm.ulaval.ca/

Chapitre IV

Etude des équilibres chimiques

I) Définition

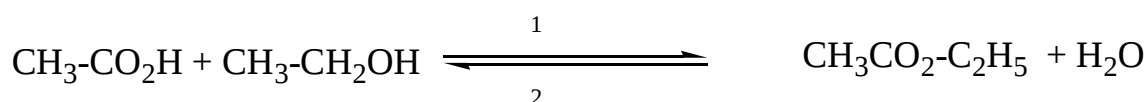
Considérons la réaction suivante :



Il peut exister des conditions de température, de pression et de concentrations pour que ΔG^p_{TR} soit nulle et de ce fait, cette réaction soit possible dans le sens 1 et dans le sens 2. Elle est **incomplète** : Que l'on parte de A_1 et de A_2 ou de B_1 et de B_2 , au bout d'un certain temps, plus au moins long, le système **n'évolue** plus, on trouve les quatre composés A_1 , A_2 , B_1 et B_2 , dans des proportions bien déterminées. On dit que le système a atteint son état **d'équilibre chimique**.

Exemple:

Soit la réaction d'estérification:



Lorsqu'on introduit, à l'état initial, une mole d'acide et une mole d'alcool, après un certain temps, le système n'évolue plus. L'équilibre est atteint, on obtient à l'état final 0.33 mole d'acide 0.33 mole d'alcool 0.66 mole d'ester et 0.66 mole d'eau. Ce même état d'équilibre est obtenu si à l'état initial on introduit une mole d'ester et une mole d'eau.

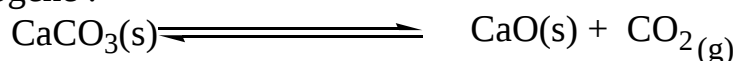
La réaction dans le sens 1 d'estérification est **limitée** par la réaction dans le sens 2 d'hydrolyse.

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

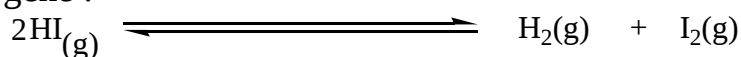
Si l'équilibre est réalisé entre des constituants se trouvant dans la même phase, il est dit **homogène**. Si les constituants se trouvent dans des phases différentes, il est dit **hétérogène**.

Exemples :

Equilibre hétérogène :



Equilibre homogène :



II) Etude expérimentale des équilibres chimiques

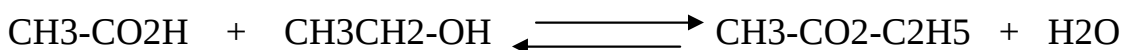
L'étude expérimentale d'un équilibre chimique consiste à déterminer la concentration d'un constituant au cours de l'évolution du système.

Généralement on utilise des méthodes chimiques et des méthodes physiques, la modalité d'application de l'une de ces méthodes dépend étroitement de la réaction étudiée.

a) Méthodes chimiques

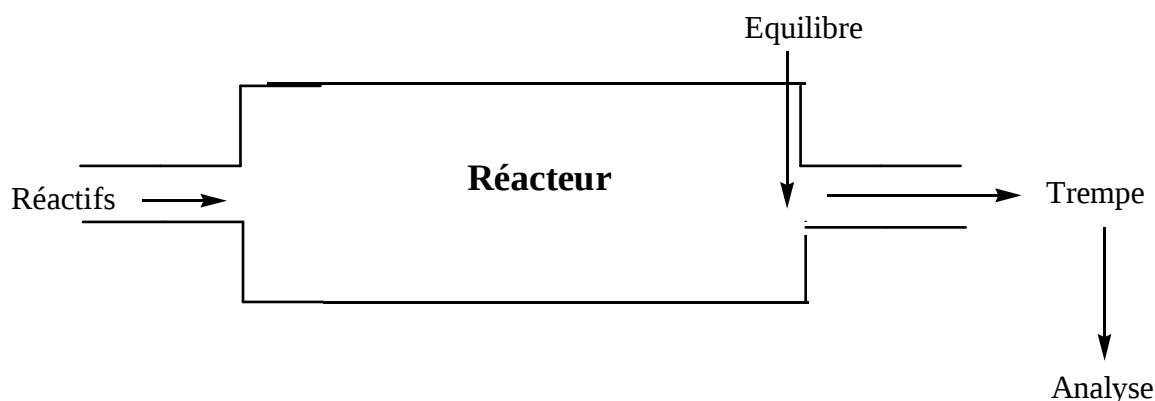
Elles sont basées sur l'analyse quantitative des constituants par des réactifs appropriés. Parmi ces méthodes on distingue **les méthodes statiques** et **les méthodes dynamiques** :

Les méthodes statiques consistent à empêcher l'équilibre de se déplacer au moment de l'étude. Pour se faire on **trempe** le système, c'est-à-dire on le refroidit subitement. Ainsi lors de l'étude de la réaction d'estérification :

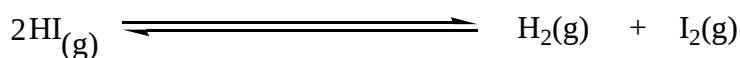


On ajoute, lorsqu'on veut étudier le système, de la glace, avant de doser l'acide acétique par une solution titrée de soude.

Les méthodes dynamiques sont surtout applicables aux systèmes en phase gazeuse, la vitesse d'écoulement dans le réacteur est réglée, de telle manière que l'équilibre puisse avoir lieu avant la sortie. Le système est également trempé puis analysé.



Exemple : Dosage de I_2 par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lors de l'étude de l'équilibre suivant :



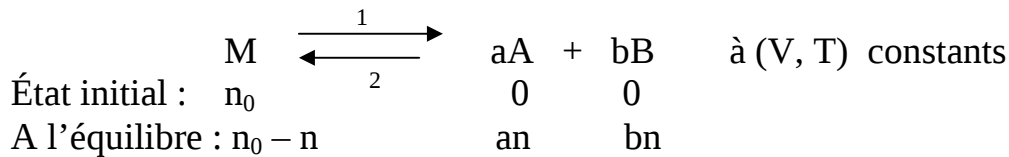
c) Méthodes physiques :

Elles consistent à déterminer, lorsque l'équilibre est atteint, une grandeur physique qui dépend de la concentration d'un ou de plusieurs constituants.

Exemples :

a) Etude de la dissociation par la mesure de la pression :

Soit l'équilibre :



Soit $\sum n_i$ le nombre de moles à l'équilibre :

$$\sum n_i = n_0 - n + an + bn = n_0 + n(a+b-1) \quad \text{et soit } \alpha = n/n_0 \quad \text{le degré de dissociation}$$

$$\Rightarrow n = n_0 \alpha$$

$$\sum n_i = n_0 + n(a+b-1) = n_0 + n_0 \alpha (a+b-1) = n_0(1 + a\alpha + b\alpha - \alpha)$$

Soient P_0 et P les pressions totales respectivement de l'état initial et de l'état d'équilibre.

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V} \quad ; \quad P = \frac{n_0(1 + a\alpha + b\alpha - \alpha) RT}{V}$$

$$\frac{P}{P_0} = 1 + a\alpha + b\alpha - \alpha \implies \alpha = \frac{P - P_0}{P_0(a + b - 1)}$$

La mesure de P_0 et de P par un manomètre permet donc de calculer α d'où les concentrations.

$$[M] = \frac{n_0(1 - \alpha)}{V} \quad [A] = \frac{an_0 \alpha}{V} \quad [B] = \frac{bn_0 \alpha}{V}$$

Exemple : étudier la dissociation de PCl_5 en PCl_3 et Cl_2 par la mesure de pressions.



$$\implies \alpha = \frac{P - P_0}{P_0}$$

$$[\text{PCl}_5] = \frac{n_0(1 - \alpha)}{V} \quad ; \quad [\text{PCl}_3] = \frac{an_0 \alpha}{V} \quad ; \quad [\text{Cl}_2] = \frac{bn_0 \alpha}{V}$$

b) Etude de la dissociation par la mesure de la densité :

La loi de Meyer dans les conditions normales ($P=1\text{atm}$; $T = 273\text{K}$), s'écrit:

$$d = \frac{M}{29} = \frac{m}{29n}$$

M est la masse molaire du corps pur gazeux

m est la masse du gaz, n est son nombre de moles

Pour un mélange de gaz assimilés à des gaz parfaits, de masse **m** on définit la densité du mélange par :

$$d_m = \frac{m}{29n}$$

n, étant le nombre de moles.

Considérons l'équilibre de dissociation précédant :



Soit m_0 la masse du corps gazeux M, introduit initialement dans le réacteur, n_0 le nombre de moles correspondant et $d_0 = m_0/29n_0$ la densité de ce gaz .

A l'équilibre la masse du mélange de ce système est toujours égale à m_0 puisqu'il s'agit tout simplement d'une transformation. Mais le nombre de moles à l'équilibre devient :

$$\sum n_i = n_0 + n(a+b-1) = n_0(1 + a\alpha + b\alpha - \alpha)$$

La densité à l'équilibre d_e s'écrit :

$$d_e = \frac{m}{29n_0(1 + a\alpha + b\alpha - \alpha)}$$

Le rapport d_0/d_e permet de calculer α en fonction de d_0 et d_e

En effet :

$$\frac{d_0}{d_e} = 1 + a\alpha + b - \alpha \implies \alpha = \frac{d_0 - d_e}{d_e (a + b - 1)}$$

Pour chercher α il suffit de mesurer d_0 et d_e par un densimètre, d'où les nombres de moles de chaque constituant à l'équilibre, et par conséquent les concentrations.

Il existe d'autres méthodes physiques qui permettent de déterminer les concentrations, par la mesure d'une grandeur physique liée à la concentration d'un ou de plusieurs constituants. Nous citons par exemples : la mesure de l'indice de réfraction si le système est liquide, la mesure de l'absorbance de certaines bandes caractéristiques en spectroscopie IR ou UV visible.

III) Constantes d'équilibre – Loi d'action de masse

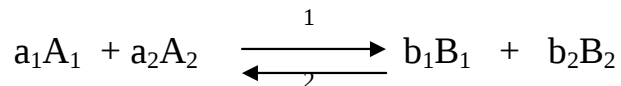
La loi d'action de masse permet d'étudier les équilibres chimiques à une température donnée. Elle s'applique d'une manière rigoureuse aux équilibres en phases homogènes ou en solutions idéales, mais son application n'est que rapprochée quand il s'agit des équilibres en phases hétérogènes, moyennant certaines restrictions.

1/ Système homogène.

Dans ces conditions les constituants du système se trouvent dans la même phase (liquide ou gazeuse).

a) Loi d'action de masse en fonction des concentrations

Soit la réaction chimique à la température T :



et soient : $[A_1], [A_2], [B_1], [B_2]$ les concentrations molaires respectives des réactifs et des produits. La loi d'action de masse relative aux concentrations s'écrit :

$$K_c = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}} = f(T)$$

b) Loi d'action de masse en fonction des pressions partielles

Soient P_{A1}, P_{A2}, P_{B1} et P_{B2} les pressions respectives des réactifs et des produits. La loi d'action de masse relative aux pressions partielles s'écrit :

$$K_p = \frac{(P_{B1})^{b_1} \cdot (P_{B2})^{b_2}}{(P_{A1})^{a_1} \cdot (P_{A2})^{a_2}} = f(T)$$

K_p ne dépend que de la température.

c) Loi d'action de masse en fonction des fractions molaires.

Soient X_{A1}, X_{A2} , et X_{B1}, X_{B2} les fractions molaires des réactifs et des produits. La loi d'action de masse en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_X = \frac{(X_{B1})^{b_1} \cdot (X_{B2})^{b_2}}{(X_{A1})^{a_1} \cdot (X_{A2})^{a_2}} = f(T)$$

K_X ne dépend que de la température.

d) Relation entre les trois constantes K_p, K_c et K_X :

On sait d'après l'équation des gaz parfaits que :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} \implies P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

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

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

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

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

$$P = \frac{\sum n_i RT}{V} \quad \text{et la pression partielle } P_i \text{ relative à un constituant } i \text{ est donnée par}$$

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \quad \text{On sait également que } X_i, \text{ la fraction molaire relative à un constituant } i \text{ est:}$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

$$\implies X_i = \frac{P_i}{P} \quad \implies P_i = X_i P$$

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

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

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

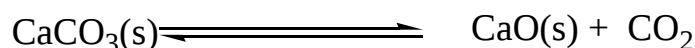
$$\implies \boxed{K_p = K_x P^\Delta = K_c (RT)^\Delta}$$

Remarque :

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

2/ Système hétérogène

Dans le cas où le système est en équilibre hétérogène, la loi d'action de masse s'applique mais à condition de ne considérer que les constituants se trouvant en phase gazeuse ou en solution. Ainsi lors de l'étude de l'équilibre suivant :



La loi d'action de masse s'écrit :

$$K_p = P_{(\text{CO}_2)} \text{ ou } K_c = [\text{CO}_2]$$

Chapitre V

Déplacement de l'équilibre

Il existe des lois qualitatives et des lois quantitatives qui permettent de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre, lorsque celui-ci est soumis à une contrainte extérieure, qui provoque la variation de l'une de ses variables (P, T, C).

A) Lois qualitatives.

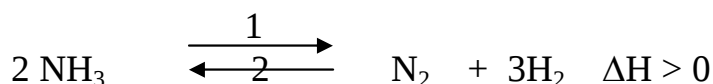
Les lois qualitatives découlent toutes de la loi de modération.

Loi de modération

Chaque fois qu'une action extérieure tend à modifier l'état d'équilibre d'un système, celui-ci évolue spontanément dans le sens qui modère l'effet recherché.

a) Influence de la température. Loi de Vant'Hoff

Soit la réaction :



Le sens 1 correspond à la réaction de dissociation : réaction endothermique.

Le sens 2 correspond à la réaction de synthèse de l'ammoniac : réaction exothermique.

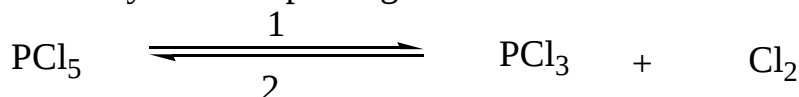
D'après la loi de modération si on chauffe le système, il doit évoluer dans le sens qui absorberait de la chaleur, c'est-à-dire dans le sens 1, où l'on favorise la réaction de dissociation. Par contre si on le refroidit, il doit dégager de la chaleur et par conséquent il doit évoluer dans le sens 2, où l'on favorise la réaction de synthèse.

Enoncé de la loi de Vant'Hoff :

Une élévation de température à pression constante (ou à volume constant), d'un système en équilibre chimique, entraîne une transformation qui, si elle s'effectue à température et à pression constantes ou à (volume et à températures constants), absorberait de la chaleur.

b) Influence de la pression loi de Le chatelier

Soit le système en phase gazeuse suivant :

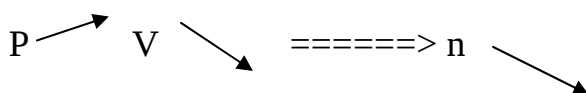


Le système étant gazeux, appliquons l'équation d'état des gaz parfaits :

$PV = nRT$; puisque la température est constante, la variation de la pression de ΔP , induit une variation du volume de ΔV et une variation du nombre de moles de Δn :

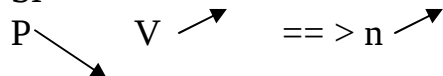
$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) \implies P\Delta V + V\Delta P = RT\Delta n.$$

La variation de ΔV se fait dans le sens qui modère ΔP d'après la loi de modération, donc si ;



L'équilibre doit évoluer dans le sens 2

Si



L'équilibre doit évoluer dans le sens 1

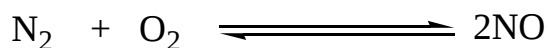
Loi de Lechatelier

Un accroissement à température constante de la pression d'un système en équilibre, entraîne la transformation, qui correspond à une diminution du nombre de moles gazeux et inversement.

Remarque :

Si le nombre de mole gazeux des réactifs est le même que celui des produits gazeux, la variation de la pression n'a aucun effet sur l'équilibre.

Exemple :



$$\Delta = 0$$

c) Influence de la concentration :

A température et à volume constants ; un accroissement de la concentration d'un constituant de l'équilibre, entraîne une transformation dans le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles de ce constituant.

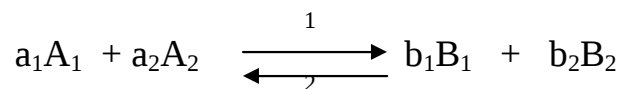
Remarque : L'accroissement de la concentration à (P,T) constantes d'un constituant en général modifie celle des autres c'est pourquoi dans ces conditions la loi de modération doit être contrôlée par la loi d'action de masse. (Cf. paragraphe B).

B) Lois quantitatives de déplacement de l'équilibre

Les prévisions des sens de déplacement de l'équilibre peuvent être quantitatives si l'on modifie l'un des facteurs de l'équilibre (P,T,C), et ce, en appliquant la loi d'action de masse.

a) Influence de la pression à température constante :

considérons l'équilibre suivant :



Nous savons que $K_p = K_x P^\Delta \implies$

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

Etudions l'influence de la pression P sur l'équilibre dans les cas suivants :

$\alpha/$ si $\Delta = 0 \implies P^\Delta = 1$; la pression n'est pas un facteur de l'équilibre. La variation de la pression n'a pas d'effet sur l'équilibre.

$\beta/$ si $\Delta > 0 \implies b_1 + b_2 > a_1 + a_2$

Au moment où l'on fait varier P l'équilibre est rompu. Soit Y l'expression suivante:

$$Y = \frac{(X_{B1})^{b_1} \cdot (X_{B2})^{b_2}}{(X_{A1})^{a_1} \cdot (X_{A2})^{a_2}} P^\Delta$$

Les fractions molaires qui figurent dans Y sont ceux du système juste avant la rupture de l'équilibre.

Si $p \nearrow$ $P^\Delta \nearrow$

Y est supérieure à K_p ; l'équilibre doit évoluer, pour que Y redevienne de nouveau égale à K_p ; par conséquent les fractions molaires des produits doivent diminuer et celles des réactifs doivent augmenter. L'équilibre se déplace dans le sens 2, qui en résulte une diminution du nombre de moles gazeux.

Inversement si :

Si $p \searrow$ $P^\Delta \searrow$

Y est inférieure à K_p ; l'équilibre doit évoluer, de telle manière que Y redevienne égale à K_p ; par conséquent les fractions molaires des produits doivent croître et celles des réactifs doivent diminuer. L'équilibre se déplace dans le sens 1, qui en résulte une augmentation du nombre de moles gazeux.

$\gamma) \Delta < 0 \implies b_1 + b_2 < a_1 + a_2$

Dans ce cas si $p \nearrow$ $P^\Delta \searrow$

Y est inférieur à Kp. D'après le raisonnement suivi au paragraphe précédent, l'équilibre doit se déplacer dans le sens 1.

Inversement si



Y est supérieure à Kp. Dans ce cas, compte tenu de ce qui précède, l'équilibre évolue dans le sens 2, qui en résulte une augmentation du nombre de moles gazeux.

Remarque : La loi d'action de masse et la loi de Lechatelier sont en accord ; puisque dans tous les cas étudiés, si on augmente la pression, l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à une diminution du nombre de moles gazeux, et inversement, si on diminue la pression, l'équilibre se déplace dans le sens correspondant à une augmentation du nombre de moles gazeux.

b) Influence de la concentration

α/ Addition d'un constituant à volume et température constants.

Soient $[A_1]$, $[A_2]$ et $[B_1]$, $[B_2]$ les concentrations molaires des réactifs et des produits.

Nous avons vu que la loi d'action de masse en fonction des concentration Kc s'écrit :

$$K_c = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}} = f(T)$$

L'addition d'un constituant à l'équilibre à (V,T) constants induit l'accroissement de la concentration de ce dernier. Si l'on compare la valeur de

$$Y = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}}$$

avec celle de Kc, au moment où l'équilibre est rompu, on s'aperçoit que la comparaison se fait aisément. Ainsi, si le constituant introduit est par exemple B₁, Y est supérieure à la valeur de Kc. Le système doit évoluer dans le sens 2 pour que Y redevienne égale à Kc.

Remarque : La loi d'action de masse et la loi de modération sont en accord lorsque l'addition d'un constituant se fait à (T,V) constants.

β) Addition d'un constituant à pression et température constantes.

Nous avons vu que :

$$K_p = \frac{(X_{B1})^{b_1} \cdot (X_{B2})^{b_2}}{(X_{A1})^{a_1} \cdot (X_{A2})^{a_2}} P^\Delta$$

Puisque P et P^Δ sont constantes le raisonnement portera sur l'expression de K_x

$$K_x = \frac{(X_{B1})^{b_1} \cdot (X_{B2})^{b_2}}{(X_{A1})^{a_1} \cdot (X_{A2})^{a_2}}$$

Au moment où l'on introduit n_{b1} moles du constituant B_1 à (P,T) constantes, l'équilibre est rompu. Les fractions molaires deviennent :

$$X_{A1} = \frac{n_{A1}}{\sum n_i}; \quad X_{A2} = \frac{n_{A2}}{\sum n_i}; \quad X_{B1} = \frac{n_{B1} + n_{b1}}{\sum n_i}; \quad X_{B2} = \frac{n_{B2}}{\sum n_i}$$

Avec $\sum n_i = n_{A1} + n_{A2} + n_{B1} + n_{b1} + n_{B2}$ le nombre de moles total.

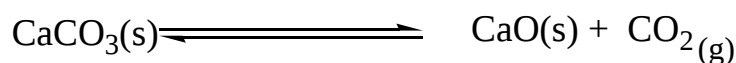
Nous constatons que seule la fraction molaire du constituant ajouté a augmenté et que toutes les autres fractions molaires ont diminué. On ne peut comparer ici facilement la valeur de l'expression Y avec la valeur de K_x , comme il a été fait précédemment.

$$Y = \frac{(X_{B1})^{b_1} \cdot (X_{B2})^{b_2}}{(X_{A1})^{a_1} \cdot (X_{A2})^{a_2}}$$

(Les fractions molaires qui figurent dans l'expression de Y sont celles des constituants, juste après l'addition du constituant B_1)

Pour ce faire, on doit connaître les valeurs des nouvelles fractions molaires et les coefficients stœchiométriques : a_1 ; a_2 ; b_1 et b_2 de la réaction étudiée.

Exercice: Considérons l'équilibre :



Que se passe-t-il si on ajoute du CO_2 à (P,T) constantes ?

Réponse.

D'après la loi de modération l'équilibre doit se déplacer dans le sens 2, ce qui est faux, car l'addition de CO_2 dans ces conditions n'influe pas sur l'équilibre :

En effet $K_p = P_{\text{CO}_2}$ et comme $P_{\text{CO}_2} = P = \text{constante}$. La valeur de $Y = P_{\text{CO}_2}$ est égale à K_p .

La loi d'action de masse et la loi de modération ici ne sont pas en accord.

D'une manière générale lorsque l'addition d'un constituant se fait à (P,T) constantes, la loi de modération doit être contrôlée par la loi d'action de masse.

γ) Addition d'un gaz inerte

L'addition d'un gaz inerte peut se faire de deux manières, soit à volume et à température constants soit à pression et à température constantes.

a) Addition d'un gaz inerte à volume et température constants.

Etant donné que le volume est constant, l'introduction d'un gaz inerte ne modifie pas les concentrations des divers constituants, et par conséquent l'équilibre n'est pas influencé par l'addition des gaz inerte à (V,T) constants

L'addition d'un gaz inerte à (V,T) constants n'a pas d'influence sur l'équilibre.

b) Addition d'un gaz inerte à pression et à température constantes.

L'introduction d'un gaz inerte à pression et à température constantes, dans une phase homogène gazeuse a un effet immédiat, car le volume augmente.

Soient n_i le nombre de mole du constituant i , C_i sa concentration molaire et V le volume de la phase avant l'addition du gaz inerte et soient n'_i le nombre de mole du constituant i ; C'_i sa concentration molaire et V' le volume de la nouvelle phase.

Immédiatement après l'addition du gaz inerte.

On peut écrire :

$$C_i = \frac{n_i}{V} \quad C'_i = \frac{n'_i}{V'} \quad \frac{C'_i}{C_i} = \frac{V}{V'} \implies C'_i = C_i \frac{V}{V'}$$

On constate, après l'introduction du gaz inerte que la concentration est multipliée par le rapport V/V' .

Juste avant l'introduction du gaz inerte l'expression de la loi d'action de masse en fonction des concentrations est:

$$K_c = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}}$$

Après l'addition du gaz inerte, l'équilibre est rompu, toutes les concentrations sont multipliées par V/V' . En remplaçant ces dernières par leur nouvelle valeur dans l'expression de K_c on obtient :

$$Y = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}} \times \frac{(V/V')^{b_1 + b_2}}{(V/V')^{a_1 + a_2}} \implies Y = K_c \times (V/V')^{\Delta}$$

$$V/V' < 1 \iff V'/V > 1$$

Pour la commodité du raisonnement modifions l'expression de Y , en fonction du rapport (V'/V) . Ce qui donne :

$$Y = \frac{[B_1]^{b_1} \cdot [B_2]^{b_2}}{[A_1]^{a_1} \cdot [A_2]^{a_2}} \times \frac{(V'/V)^{a_1 + a_2}}{(V'/V)^{b_1 + b_2}} \implies Y = K_c \times (V'/V)^{(a_1 + a_2) - (b_1 + b_2)}$$

Posons $m = (a_1 + a_2) - (b_1 + b_2)$ D'où $Y = K_c \cdot (V'/V)^m$

Nous pouvons avoir les trois cas suivants :

- $m = 0 \iff (a_1 + a_2) = (b_1 + b_2)$ L'addition d'un gaz inerte n'a pas d'influence sur l'évolution de l'équilibre car $Y = K_c$
- $m > 0 \iff (a_1 + a_2) > (b_1 + b_2)$; $Y > K_c$ le système doit évoluer pour restaurer un nouvel état d'équilibre, les concentrations des réactifs doivent augmenter et celles des produits doivent diminuer. Le déplacement de l'équilibre doit se faire dans le sens 2 qui correspond à une augmentation du nombre de moles gazeux.
- $m < 0 \iff (a_1 + a_2) < (b_1 + b_2)$; $Y < K_c$.

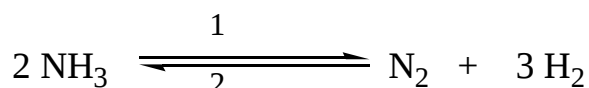
L'équilibre doit donc se déplacer pour que Y devienne égale à K_c

Les concentrations des produits doivent augmenter et celles des réactifs doivent diminuer. Ce qui correspond à un déplacement dans le sens 1. Là aussi l'équilibre se déplace dans le sens correspondant à l'augmentation du nombre de mole gazeux.

Conclusion :

L'addition d'un gaz inerte dans une phase en équilibre chimique n'influe pas sur l'équilibre, si l'opération s'effectue à volume constant. Par contre si l'opération s'effectue à pression constante, elle entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui en résulterait une augmentation du nombre de mole gazeux

Exercice :



Quel effet produirait sur cet équilibre, l'addition de He :

- à (V,T) constant ?
- à (P,T) constantes ?

Réponse : a) aucune influence

b) l'équilibre se déplace dans le sens 1 qui correspond à une augmentation du nombre de mole gazeux

III) Influence de la température

a) cherchons la constante d'équilibre à partir de la variation de l'enthalpie libre d'une réaction en phase homogène.

On sait que $G = H - TS$ $dG = dH - Tds - SdT$

D'autre part $dH = dU + PdV + VdP$ et $dU = \delta Q - PdV$; $\delta Q = TdS$
 En remplaçant dU par sa valeur on trouve :

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

à pression constantes $dG = - SdT$ (1)

à température constante $dG = +VdP$ (2)

et puisque $V = RT/P$ on peut écrire :

$$dG = \frac{RT dP}{P} \quad (3)$$

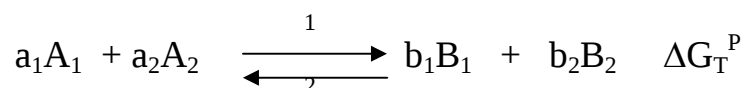
En intégrant (3) dans l'intervalle $[P_1, P_2]$, on obtient :

$$\Delta G = RT \cdot \text{Log}(P_2/P_1) \iff G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + RT \cdot \text{Log}(P_2/P_1) \quad (4)$$

Si $P_1 = 1\text{atm}$ et $P_2 = P$, la relation (4) devient :

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \cdot \text{Log}(P) \quad (5)$$

Appliquons la relation (5) dans le calcul de ΔG d'une réaction chimique en phase gazeuse, en fonction des pressions partielles des produits et des réactifs.
 Considérons l'équilibre suivant :



La variation de l'enthalpie libre de cette réaction ΔG_T^P s'écrit :

$$\Delta G_T^P = [b_1 G_T^\circ(B_1) + b_2 G_T^\circ(B_2)] - [a_1 G_T^\circ(A_1) + a_2 G_T^\circ(A_2)] + RT[b_1 \text{Log}(P_{B1}) + b_2 \text{Log}(P_{B2}) - a_1 \text{Log}(P_{A1}) - a_2 \text{Log}(P_{A2})]$$

$$\boxed{\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \text{Log} \left[\frac{(P_{B1})^{b1} \cdot (P_{B2})^{b2}}{(P_{A1})^{a1} \cdot (P_{A2})^{a2}} \right]}$$

A l'équilibre $\Delta G_T^P = 0$

Les pressions sont alors celles de l'état d'équilibre $\iff$ >

$$0 = \Delta G^\circ_T + RT \log \left[\frac{(P_{B1})^{b1} \cdot (P_{B2})^{b2}}{(P_{a1})^{a1} \cdot (P_{a2})^{a2}} \right]$$

$$\Delta G^\circ_T + RT \cdot \log K_p = 0$$

$$\Delta G^\circ_T = - RT \log K_p \implies \log K_p = - \frac{\Delta G^\circ_T}{RT}$$

b) Cherchons la variation de la constante d'équilibre K_p en fonction de la température :

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

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = - \frac{\Delta G^\circ_T}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d}{dT} (\Delta G^\circ_T)$$

$$\frac{d}{dT} (\Delta G^\circ_T) = - \Delta S^\circ_T$$

$$\implies \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = - \frac{\Delta G^\circ_T}{T^2} - \frac{\Delta S^\circ_T}{T} \quad \text{et puisque } \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = - \frac{(\Delta H^\circ_T - T \Delta S^\circ_T + T \Delta S^\circ_T)}{T^2}$$

$$\frac{\partial \log K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2}$$

A volume constant on démontre de manière analogue que:

$$\frac{\partial \log K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U^\circ_T}{RT^2}$$

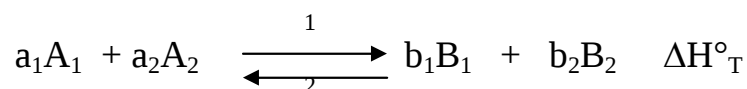
Les relations :

$$\frac{\partial \log K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ_T}{RT^2} ; \quad \frac{\partial \log K_c}{\partial T} = \frac{\Delta U^\circ_T}{RT^2}$$

sont appelées les relations de Vant'Hoff .

c) **Application :**

Considérons l'équilibre à pression constante P:



Soit ΔH°_T la chaleur de cette réaction.

Dans quel sens évolue ce système lorsque la température varie de T_1 à T_2 ?

Si ΔH°_T est supposée constante dans l'intervalle $[T_1, T_2]$, l'intégration de la formule de VANT 'HOFF permet d'écrire :

$$\text{Log } \frac{K_{2p}}{K_{1p}} = \frac{\Delta H^\circ_T}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right)$$

Examinons tous les cas possibles :

α) Si $\Delta H^\circ_T > 0$ et si la température T augmente ; $(T_2 - T_1) > 0$

$$\text{Log } \frac{K_{2p}}{K_{1p}} > 0$$

$$\begin{aligned} & \text{====>} \quad \frac{K_{2p}}{K_{1p}} > 1 \\ & \text{====>} \quad K_{2p} > K_{1p}, \text{ autrement dit la valeur de la constante d'équilibre a} \end{aligned}$$

augmenté lorsqu'on a passé de T_1 à T_2 . Par conséquent les pressions partielles des produits ont augmenté et les pressions partielles des réactifs ont diminué ; l'équilibre s'est donc déplacé dans le sens 1 qui est le sens endothermique ($\Delta H^\circ_T > 0$).

Inversement, si la température diminue

$$\text{Log } \frac{K_{2p}}{K_{1p}} < 0 \text{ puisque } (T_2 - T_1) < 0$$

$$\begin{aligned} & \text{====>} \quad \frac{K_{2p}}{K_{1p}} < 1 \\ & \text{====>} \quad K_{2p} < K_{1p}, \text{ les pressions partielles des produits ont donc} \end{aligned}$$

diminué et les pressions partielles des réactifs ont augmenté, lorsque la température du système a baissé. L'équilibre s'est déplacé dans le sens 2 qui est exothermique.

β) $\Delta H^\circ_T < 0$

Si la température augmente $(T_2 - T_1) > 0$

$$\text{Log } \frac{K_{2p}}{K_{1p}} < 0 \implies \frac{K_{2p}}{K_{1p}} < 1$$

Le raisonnement précédant permet de montrer que l'équilibre a évolué dans le sens 2 qui est ici le sens endothermique.

Si la température diminue $(T_2 - T_1) < 0$, le signe du $\text{Log}(\dots)$ est positif :

$$\text{Log } \frac{K_{2p}}{K_{1p}} > 0 \implies \frac{K_{2p}}{K_{1p}} > 1$$

La valeur de K_p a augmenté. Un raisonnement similaire permet de conclure que l'équilibre a évolué dans le sens 1 qui est le sens exothermique.

En conclusion

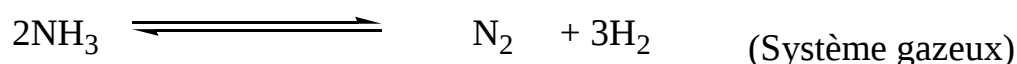
Si on fait varier la température, la loi d'action de masse et la loi de modération s'accordent.

Chapitre VI

Variance d'un système

Règle des phases

Considérons l'équilibre suivant :



L'état d'équilibre de ce système dépend de la pression, de la température et des différentes concentrations. La variance nous permettra de connaître le nombre de facteurs que l'on peut faire varier sans que le système change d'espèce. C'est-à-dire le nombre de facteurs de l'équilibre que l'on peut faire varier en gardant tous les constituants.

I) Notion de phase

Un système homogène constitue une phase unique, si tous ces points sont dans le même état, c'est-à-dire que toutes les propriétés physico-chimiques sont les mêmes en tout point de celui-ci.

Une phase peut être :

- *Une Solution*

Exemple : Solution aqueuse de NaCl ; solution aqueuse de sucre, solution organique...

un liquide pur

Exemple : Eau, benzène, Chloroforme...

- *Un mélange de liquides miscibles*

Exemple : Alcool + eau

Un mélange de deux liquides non miscibles constitue deux phases. Eau + huile

Un corps pur solide

Chaque solide constitue une phase. Un mélange de n corps solides est un mélange de n phases.

* *un Gaz*

Un gaz ne constitue qu'une seule phase, même s'il contient plusieurs corps purs, car les gaz sont miscibles, en toutes proportions.

II) Constituants indépendants

Les constituants sont les corps purs qui dans les différentes phases participent à l'équilibre. Cependant pour atteindre l'état d'équilibre il n'est pas nécessaire parfois, d'utiliser à l'état initial tous les constituants, car il existe des réactions réversibles qui les lient.

Par exemple, lors de l'étude de la réaction d'estérification de l'acide acétique, si on part d'une mole d'alcool et d'une d'acide, ou d'une mole d'ester et d'une mole d'eau, après un certain temps, on obtient à l'état d'équilibre les quatre constituants. Dans ces deux conditions, deux constituants suffisent pour établir un état d'équilibre.

Définition :

Le nombre de constituants indépendants est par définition le plus petit nombre de constituants qui permet d'établir, un état d'équilibre quelconque

Un équilibre est dit quelconque, si on ne peut pas prévoir des relations entre les concentrations, les titres ou les pressions partielles de ses constituants.

D'une manière générale, le nombre de constituants indépendants ; C est donné par la formule :

$$C = n - m - r$$

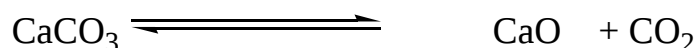
n = Nombre de constituants de l'équilibre

m = Nombre d'équilibres chimiques

r = Nombre de relations entre les concentrations imposées par l'expérimentateur

Exemple :

Quel est le nombre de constituants indépendant du système suivant?



Ici n = 3 ; m = 1 et r = 0 == > C = 2

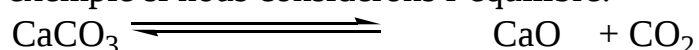
Cela signifie que pour établir un équilibre quelconque, il suffit d'utiliser à l'état initial deux constituants:

(CaCO₃(s), CO₂) ou (CaCO₃(s), CaO(s)) ou (CaO(s), CO₂(g))

III) Variance d'un système – Règles des phases

On appelle variance d'un système d'une espèce donnée, le nombre de facteurs d'équilibre, que l'on peut faire varier d'une manière arbitraire sans que le système change d'espèce.

Le système change d'espèce lorsque l'un de ses constituants disparaît, par exemple si nous considérons l'équilibre:



Si par un moyen quelconque on élimine le CO₂ formée on ne peut plus parler de système en équilibre, puisque ce dernier est rompu.

La variance est donnée par la règle des phases.

Règle des phases :

$V = C + p - \Phi$

C = Nombre de constituants indépendants

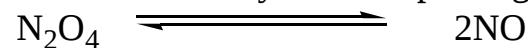
p = Nombre de facteurs physique P et / ou T

Φ = Nombre de phases du système

La règle des phases permet donc de calculer le nombre de facteurs qui gère l'état d'équilibre d'un système, et indirectement elle permet de connaître le nombre d'équations qui détermine son état d'équilibre.

Exemple :

Considérons le système en phase gazeuse:



$$C = 2 - 1 = 1$$

$$V = 1 + 2 - 1 = 2$$

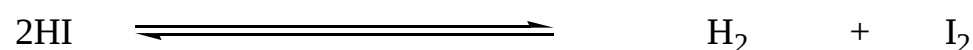
Le système est bivariant ce qui signifie que :

- On peut faire varier deux facteurs de l'équilibre sans qu'il change d'espèce.
- Si on fixe, par exemple, P et T, l'état de l'équilibre est complètement déterminé, en effet :

$$\begin{aligned} P_{\text{NO}_2} + P_{\text{N}_2\text{O}_4} &= P \\ \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} &= K_p = f(T) \end{aligned}$$

Puisque P et T sont connues, K_p ne dépendant que de la température T est alors connue. La résolution de ce système nous donne les différentes pressions partielles. Donc l'état du système à l'équilibre est complètement déterminé.

Autre exemple :



Calculons la variance de ce système

$$C = 3 - 1 = 2$$

$$p = 1 \text{ car } P \text{ n'est pas un facteur de l'équilibre } (\Delta = 0)$$

$$V = 2 + 1 - 1 = 2$$

$v = 2$. Le système est bivariant, pour déterminer sa composition à l'équilibre il faut fixer arbitrairement T, et chercher une relation entre les concentrations (ou les pressions partielles) de deux constituants par exemple. (Ici on ne fixe pas la pression car ce n'est pas un facteur de l'équilibre).

Remarque : S'il s'agit de l'équilibre de dissociation de HI, la variance de ce système devient : $V = 1$ car dans ces conditions, le nombre de relations devient égale à deux : en plus de l'équilibre chimique il y a une relation entre les pressions partielles (ou les concentrations):

$$P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} \iff [\text{H}_2] = [\text{I}_2]$$

Dans ce cas, si on connaît T , l'état du système est complètement déterminé à l'équilibre.

IV) Diagramme d'état d'un corps pur

1) Variables d'état d'un corps pur

Les variables d'état qui définissent l'état d'un corps pur sont la température et la pression. Ainsi l'eau est liquide sous la pression $P = 1\text{atm}$ si la température est comprise entre 273 et 373 °K, elle est gazeuse si la température est supérieure à 373°K.

2) Diagramme d'état d'un corps pur

Le diagramme d'état d'un corps pur permet de connaître l'état de celui-ci, sous différentes pressions et aux différentes températures. Il est obtenu de la manière suivante :

On chauffe, sous différentes pressions, un échantillon du corps étudié, de l'état solide jusqu'à une température T supérieure à sa température d'ébullition.

Pour chaque pression P_i on note la température de fusion commençante (T_{if}) et la température d'ébullition commençante (T_{ieb}). Les points de coordonnées correspondants, $M_{if}(T_{if}, P_i)$ et $M_{ieb}(T_{ieb}, P_i)$ sont reportés dans un repère orthogonal $P = f(T)$:

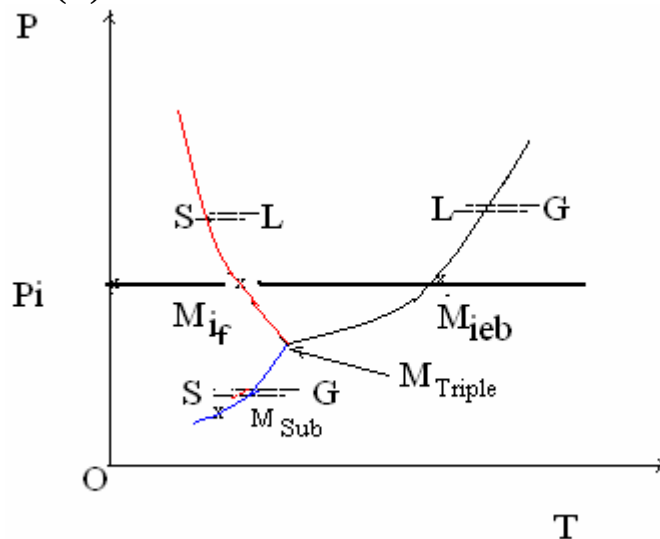


Diagramme d'état d'un corps pur

Le plan est donc divisé en trois zones

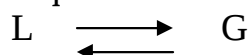
- * L'état solide
- * L'état liquide
- * L'état gazeux

En M_{if} , il y a coexistence de l'état solide et de l'état gazeux. On assiste à l'équilibre $S \rightleftharpoons L$

$$V=1+2-2 = 1.$$

Le système est monovariant. Ce qui signifie que sur toute la branche décrite par M_{i_e} , si on fait varier la pression P , la température T est imposée par le système et inversement.

En $M_{i_{eb}}$, il y a coexistence de l'état liquide et de l'état gazeux. Ces deux états sont en équilibre :

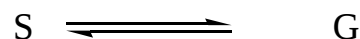


La variance du système est :

$$V = 1+2-2 = 1$$

Ce qui signifie que sur toute la branche décrite par $M_{i_{eb}}$, si on fait varier la pression la température est imposée par le système et inversement.

Au point M_{sub} la phase solide est en équilibre avec la phase gazeuse :



La variance est égale à :

$$V = 1+2-2 = 1$$

Comme précédemment le système étant monovariant, sur toute la branche décrite par M_{sub} , si on fait varier la pression la température est imposée par le système et inversement.

Au point triple M_{triple} il y a trois phases en équilibre :



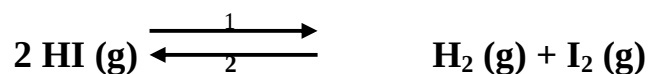
La variance du système est $V = 1 + 2 - 3 = 0$

Le système est invariant, ces trois états ne peuvent exister que sous la pression $P = P_{triple}$ et qu'à la température $T = T_{triple}$.

IV) Exercices d'application

Equilibre homogène

On introduit une mole de HI gazeux à $T_1 = 473$ K dans un volume de 1 litre initialement vide dans lequel il s'établit la réaction suivante:

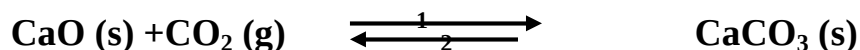


- 1) Calculer la variance de ce système et donner sa signification
- 2) Lorsque l'équilibre est atteint, le nombre de mole de HI est de 0,5.
Calculer K_p .

- 3) A La température d'équilibre $T_2 = 898 \text{ K}$, le nombre de mole de HI devient 0,2 mole. Quel est sans faire de calcul, le sens endothermique de la réaction. Justifier votre réponse.
- 4) Calculer la variation d'enthalpie ΔH°_R de la réaction supposée constante dans l'intervalle $[T_1-T_2]$.

Equilibre hétérogène

On considère l'équilibre suivant :



- 1- Quelle est la variance du système et sa signification ?
- 2- Soient les températures et les pressions d'équilibre suivantes :
 $(T_1 = 944\text{K}, P_1 = 0,0178 \text{ atm})$ et $(T_2 = 984\text{K}, P_2 = 0.043 \text{ atm})$
 Calculer la chaleur de la réaction, supposée constante dans l'intervalle de température $[T_1, T_2]$, dans le sens 1.
- 3- Le sens exothermique de la réaction est-il prévisible sans faire de calcul ? Justifier votre réponse.
- 4- Indiquer, s'il y a lieu, le sens de déplacement de l'équilibre dans les cas suivants :
 - a- Addition d'une petite quantité de CaO (s) à V et T constants ?
 - b- Addition de $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ à P et T constantes ?
 - c- Addition de $\text{CO}_2 \text{ (g)}$ à V et T constants ?
 - d- Addition de N_2 (gaz inerte) à P et T constantes ? Justifier vos ré