جامعة مولاي إسماعيل
UNIVERSITÉ MOULAY ISMAÏL

DEPARTEMENT DE CHIMIE

كلية العلوم
FACULTÉ DES SCIENCES

FILIERE SVTU/S1

MODULE CHIMIE GENERALE

COURS

THERMOCHIMIE/EQUILIBRES CHIMIQUES

Réalisé par :

Pr. Hamid MAGHAT

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2017/2018

SOMMAIRE

CHAPITRE I : THERMOCHIMIE

I- INTRODUCTION……3

II- DEFINITIONS ET CONVENTIONS…….3

III- PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE……6

IV- DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE : L'ENTROPIE « S »…….13

V- TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE : EVOLUTION D'UN SYSTÈME……15

CHAPITRE II : EQUILIBRES CHIMIQUES

I- TRANSFORMATIONS TOTALES ET LIMITEES……..18

II- LOI D'ACTION DE MASSE : LOI DE GULBERG ET WAAGE……..19

III- ASPECT ENERGETIQUE DES EQUILIBRES…….20

IV- LOI DE DEPLACEMENT D'EQUILIBRES CHIMIQUES……..26

THERMOCHIMIE

I- INTRODUCTION

La thermodynamique est l'étude des phénomènes à l'intérieur d'un système et qui sont accompagnés d'échanges d'énergie ou de matière entre le système et le milieu extérieur.

La thermodynamique chimique est l'application des principes de la thermodynamique classique aux réactions chimiques. Elle s'occupe de l'étude des échanges énergétiques ou de matière accompagnant les transformations qui ont lieu au cours des réactions chimiques.

II- Définitions et conventions

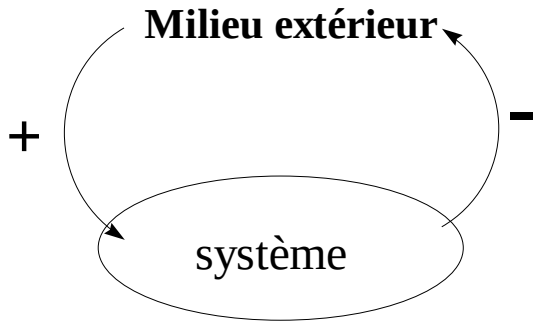
II-1- Système et Milieu extérieur :

Un système thermodynamique est la partie de l'univers faisant l'objet d'une étude thermodynamique. Tout ce qui est extérieur au système s'appelle milieu extérieur (M.E). Un système peut être:

- Ouvert: s'il échange de la matière et de l'énergie avec le M.E
- Fermé: s'il échange de l'énergie mais pas de la matière avec le M.E
- Isolé: s'il n'échange ni matière ni énergie avec le M.E

II-2- Convention de signe

Par convention tout ce qui est reçu par le système (chaleur ou travail) est compté positivement et tout ce qui est fourni par le système est compté négativement.



II-3- Variables d'état et Equation d'état

Un système dans un état est caractérisé par des grandeurs macroscopiques dites variables d'états. Ces variables d'états ne sont pas indépendantes et sont reliées par une équation appelée équation d´état. L'équation d'état la plus simple est celle relative aux gaz parfaits appelée loi de Mariotte : **PV = nRT**

Avec P la pression du gaz, V son volume, T sa température (T(K) = 273 + t (^{0}C)), n le nombre de mole et R la constante des gaz parfaits (R = 0,082 l.atm.K^{-1}.mol^{-1} = 2 Cal.K^{-1}.mol^{-1}= 8,314 J.K $^{-1}$.mol $^{-1}$)

Les variables d'état peuvent être classées en deux groupes:

- Les variables dites *extensives* qui dépendent de la quantité de matière considérée (volume, masse, nombre de mole)
- Les variables dites *intensives* qui ne dépendent pas de la quantité de matière considérée (pression, température).

II-4- Fonction d'état

On appelle fonction d'état, toute fonction de variables d'état. Sa variation lors d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin suivi.

II-5- Etats d'équilibre d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque les variables d'état qui le caractérise sont les même en tout point du système et restent constantes avec le temps.

II-6- Différents types de transformations

Un système subit une transformation lorsqu'au moins une de ses variables d'état qui caractérise son état d'équilibre varie avec le temps.

On distingue plusieurs modes de transformations

- Transformation *isobare* : qui se fait à pression constante **$P = C^{te}$**
- Transformation *isotherme* : qui se fait à température constante **$T = C^{te}$**
- Transformation *isochore* : qui se fait à volume constant **$V = C^{te}$**
- Transformation *adiabatique* : qui se fait sans échange de chaleur **$Q = 0$**
- Transformation réversible : c'est une transformation infiniment lente formée d'une succession d'états d'équilibre.
- Transformation irréversible: c'est une transformation rapide et brutale hors équilibre.

II-7- Echange d'énergie entre le système et le milieu extérieur

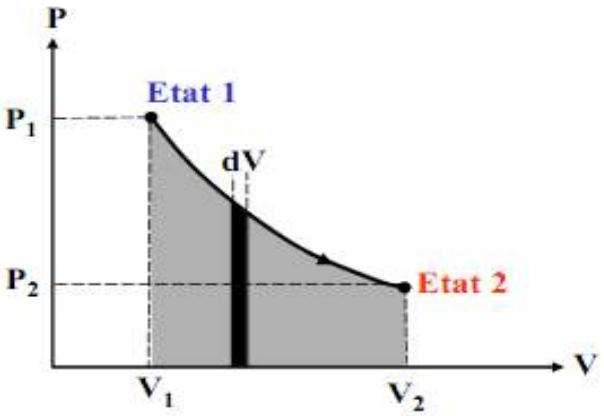
L'énergie échangée entre un système et le milieu extérieur peut être mécanique, thermique, électrique etc. Nous allons nous intéresser par la suite à deux formes d'énergie: l'énergie mécanique ou travail (W) et l'énergie thermique ou chaleur (Q).

- **Travail :** En thermodynamique, le travail lié à une transformation d'un système est défini comme égal au travail des forces extérieures durant cette transformation.

✓ **Travail lors d'une détente réversible d'un gaz :**

Exemple : **détente réversible** isotherme d'un gaz idéal (T = *cte*)

Etat 1 : P_1 ; V_1 ; T
Etat 2 : P_2 ; V_2 ; T
P V = n R T



La valeur absolue du travail correspond à l'aire grisée.

Détente : $P_1 > P_2$; $V_2 > V_1$

$$\delta W_{rév.} = -P \cdot dV$$

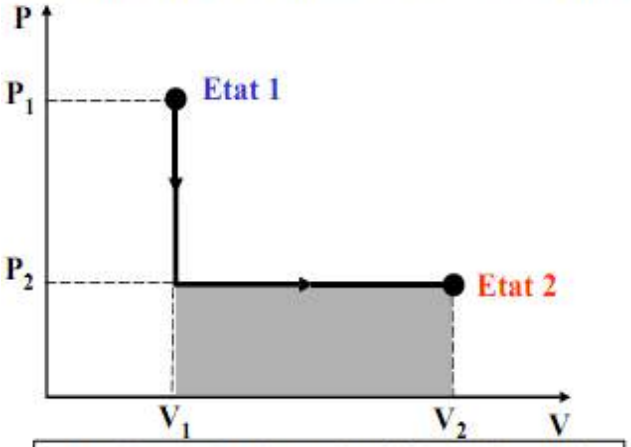
$$W_{rév.1\to2} = -\int_{V_1}^{V_2} P.dV = -\int_{V_1}^{V_2} n\,RT\frac{dV}{V}$$

$$= -n\,RT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -n\,RT\,Ln\frac{V_2}{V_1}$$

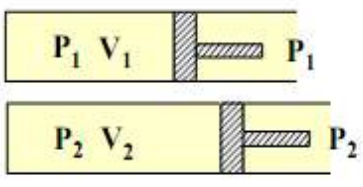
$$\boxed{W_{rév.1\to2} = -n\,RT\,Ln\frac{V_2}{V_1}}$$

✓ **Travail lors d'une détente irréversible d'un gaz**

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$: dès l'instant initial la pression extérieure est égale à P_2 et pendant la transformation le gaz travaille contre cette pression.



La valeur absolue du travail est égale à l'aire grisée.



Etat 1 : P_1, V_1, T
Etat 2 : P_2, V_2, T

PV = nRT

Variation brutale de P : $P_2 < P_1$

$$\delta W_{irrév.1\to2} = -P.dV$$

$$W_{irrév.1\to2} = -\int_{V_1}^{V_2} P_2.dV \quad (P_2 \leftarrow cte)$$

$$\boxed{W_{irrév.1\to2} = -P_2[V_2 - V_1]}$$

à l'état d'équilibre 2 : P_2 = constante

- **Chaleur :** est l'énergie transférée entre deux corps ou systèmes qui n'ont pas la même température.

Exemple :

la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer la température d'une masse M d'un corps de T_1 à T_2 est : $Q= MC(T_2-T_1)= M\ C\ \Delta T$

M : masse C : chaleur massique du corps

➢ *Capacités calorifiques à volume et à pression constantes: Cv et Cp*

La capacité calorifique molaire **C** d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 mole de cette substance pour élever sa température de 1 degré. **C** s'exprime en $J.mol^{-1}K^{-1}$

La relation de proportionnalité entre la chaleur reçue δQ et la variation de température dT est :

Pour 1 mole : $\delta Q = C.dT$ et Pour n moles : $\delta Q = n.C.dT$

La quantité de chaleur échangée est :

à V = cte: $\boxed{Q_v = \int_1^2 n.C_v.dT}$ ($1^{ère}$ loi de joule).

à P = cte: $\boxed{Q_p = \int_1^2 n.C_p.dT}$ ($2^{ème}$ loi de joule).

Pour un gaz parfait: Cp – Cv = nR.

La capacité calorifique molaire C_P ou C_V d'un corps pur change avec la température suivant une loi de la forme : $C = a + b.T + c.T^2 + ...$

III- Le premier principe de la thermodynamique :

➢ *Enoncé du premier principe*

Au cours d'une transformation où le système fermé passe d'un état A à un état B, la variation d'énergie interne est égale à la somme algébrique du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

En thermodynamique, on ne peut pas calculer U. On peut seulement calculer sa variation ΔU.

Enoncé 1: U est une fonction d'état :

dU = δQ + δW $\quad \mathbf{\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \delta Q + \int_1^2 \delta W}$ $\quad \boxed{\mathbf{\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W}}$

ΔU ne dépend que des états initial et final et non du chemin parcouru.

Enoncé 2 : loi de conservation de l'énergie

- Pour un système **isolé (**Q = 0 et W = 0) ➡ **ΔU = 0**, quelque soit la transformation.
- Pour une transformation **cyclique**:

Etat 1 → Etat 2 → Etat 1 ⇒ **ΔU = 0**

- ***Loi de Joule***: L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température : à T constante, $\Delta \mathbf{U = 0}$

II-1- Énergie interne U et enthalpie H

L'énergie interne et l'enthalpie sont des fonctions d'état qui permettent de retrouver les variations d'énergie mises en jeu au cours d'une transformation.

Chaleur échangée au cours de transformations à volume constant (Q_V) ou à pression constante (Q_P)

- **Transformation isochore (V = constant) :**

$$\Delta U_{syst} = Q_V + W = Q_V - \int_{V1}^{V2} P.dV$$

à volume constant $V_1 = V_2$: $dV = 0$ $\Rightarrow \Delta U = Q_V$

La chaleur échangée lors d'une transformation à V=cst : Q_V = variation d'énergie interne ΔU.

- **Transformation isobare (P = Cte) (cas de la plupart des réactions chimiques).**

$$\Delta U_{syst} = Q_P + W = Q_P - \int_{V1}^{V2} P.dV \quad \Delta U_{syst} = U_2 - U_1 = Q_P - P.(V_2 - V_1)$$

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

On définit une nouvelle fonction d'état appelée « Enthalpie » :

$$H = U + P.V \quad \Rightarrow \quad Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante.

$\Delta H < 0$: exothermique et $\Delta H > 0$: endothermique

III-2- Relation entre ΔH et ΔU (ou entre Qp et Qv)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V)$$

Remarque:

- ✓ Pour les réactions chimiques en phases condensées (liquides ou solides), en général :

$$\Delta(PV) = P_2V_2 - P_1.V_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \Delta U \quad \text{ou} \quad Qp = Qv$$

Exemple :

Gaz parfait

$$1C_{sol} + 1O_2(g) \rightarrow 1CO_2(g)$$

$\Delta H = \Delta U + \Delta(P.V) = \Delta U + RT\Delta n$

$\Delta n(gaz) = 1 - 1 = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta H$

III-3- Calcul des enthalpies de réactions: ΔH_R

L'état standard (°) d'un corps pur : c'est l'état physique le plus stable à P= 1 bar et T = constante.

III-3-1- Enthalpie standard de formation : $\Delta H_f°(T)$

L'enthalpie standard de formation d'un composé A est la variation d'enthalpie de la réaction de formation standard, à P = 1 bar, de ce composé à partir de ses éléments corps simples pris dans leur état le plus stable.

$$H_{2(g)} + ½\ O_{2(g)} \longrightarrow 1H_2O(gaz) \qquad \Delta H_f°(298°C) = -\ 242\ kJ/mol$$

Remarque:

- ✓ Par convention, l'enthalpie standard de formation des corps simples (dans leur état normal à 25°C (298K) et sous P = 1 atm) est égal à zéro.

$\Delta H°_f(N_2) = 0.0$ kJ mol^{-1}; $\Delta H°_f(O_2) = 0.0$ kJ mol^{-1}; $\Delta H°_f(C_{grap}) = 0.0$ kJ mol^{-1}; $\Delta H°_f(Fe) = 0.0$ kJ mol^{-1}

- ✓ L'enthalpie standard de formation d'un composé permet de comparer la stabilité de ce composé par rapport à ses éléments corps simples.

Exemple : $P_{O2} = P_{CO2} = 1atm$ T= 298°C

$$C_{graphite} + O_2(g) \xrightarrow{\Delta H_f^\circ = -393 kJ/mol} CO_2(g)$$

$\Delta H_f^0(CO_2) < 0$: la réaction est exothermique, le composé est plus stable que les éléments initiaux.

III-3-2- Enthalpie standard de réaction: $\Delta H°_R$

On peut calculer l'enthalpie standard de la réaction à partir des enthalpies standards molaires de formation.

Loi de HESS :

La variation de l'enthalpie standard d'une réaction est égale à la somme des variations d'enthalpie standard de formation des produits moins la somme des variations d'enthalpie standard de formation des réactifs.

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \,.\, (\Delta H_f^\circ)_p - \sum n_r \,.\, (\Delta H_f^\circ)_r$$

n : Coefficients stœchiométriques

$$\Delta H_f^{\circ} : enthalpies de formation$$

Tous les constituants du système sont dans leur état standard:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$\Delta H°_R = [c\Delta H°_f(C) + d\Delta H°_f(D)] - [a\Delta H°_f(A) + b\Delta H°_f(B)]$

Application du premier principe aux réactions chimiques :

- ✓ Calcul des enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation.

Exemple :

- ➢ formation de $CO_2(g)$

Somme algébrique.

$CO_{(g)} + ½.O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ ΔH_3

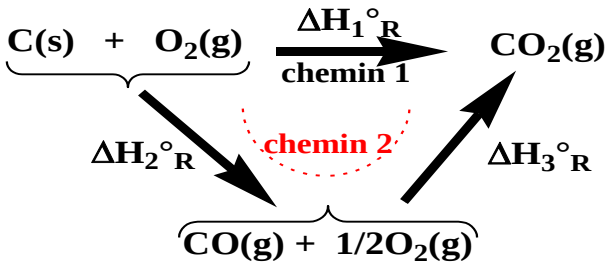
+

$C_s + ½.O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$ ΔH_2

$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$ ΔH_1

(1) = (2) + (3) donc $\mathbf{\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3}$

Ou Selon le cycle suivant qui conduit à la formation de CO_2



Chemin 1 = chemin 2 $\mathbf{\Delta H_1°_R = \Delta H_2°_R + \Delta H_3°_R}$

- ➢ Calculez l'enthalpie de la réaction : $Al_2O_{3\,(s)} + 3SO_{3\,(g)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3\,(s)}$

Connaissant les enthalpies des réactions suivantes:

$2Al + 1{,}5\ O_2 \rightarrow Al_2O_3$ $\Delta H°_f = -1675{,}7$ kJ mol^{-1} (1)

$S + 1{,}5\ O_2 \rightarrow SO_3$ $\Delta H°_f = -395{,}7$ kJ mol^{-1} (2)

$2Al + 3S + 6\ O_2 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$ $\Delta H°_f = -3440{,}9$ kJ mol^{-1} (3)

$\Delta H°_R = \Delta H°_f(Al_2(SO_4)_3) - \Delta H°_f(Al_2O_3) - 3.\ \Delta H°_f(SO_3)$

$\Delta H°_R = -3440{,}9 - 1675{,}7 - 3.(-395{,}7) = -578{,}1$ kJ

III-3-3 L'enthalpie de combustion: $\Delta H°_c$

- Les réactions de combustion: Une mole de réactif réagit avec $O_{2(g)}$ pour produire du $CO_{2(g)}$ et $H_2O_{(l)}$.

$$\mathbf{CH_3OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H°_c = -726\ kJ\ mol^{-1}}$$

L'enthalpie de combustion est toujours négative.

- ✓ Calcul de l'enthalpie de la réaction:

$CH_3CH_2OH_{(l)} + O_2 \rightarrow CH_3COOH_{(l)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H°_R$

(1) : $CH_3CH_2OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H°_c = -1368\ kJ\ mol^{-1}$
(2) : $CH_3COOH_{(l)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H°_c = -874\ kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H°_R = (1) - (2) = \Delta H°_c(CH_3CH_2OH) - \Delta H°_c(CH_3COOH) = -494\ kJ$

NB : Cette relation peut être retrouvée à l'aide d'un cycle.

III-3-4 L'enthalpie d'atomisation

- Les réactions d'atomisation: Une mole de réactif est décomposée en ses atomes constitutifs.

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 4\ H(g)$$

$\Delta H°_a = 1648\ kJ\ mol^{-1} = 4.E_{dissociation}(C\text{-}H)$

- ✓ L'enthalpie d'atomisation est égale à la somme des énergies de dissociation.
- ✓ L'enthalpie d'atomisation est toujours positive.
- ✓ L'énergie de liaison est l'énergie libérée (donc < 0) lors de la formation d'un produit gazeux à partir d'atomes eux mêmes pris à l'état gazeux.

$$\mathbf{E_{liaison} = -\Delta H°_a}$$

- ✓ Une table d'énergies de liaisons permet d'estimer les enthalpies d'atomisation et par la suite les enthalpies de réaction.

Calcul de l'enthalpie de la réaction:

$$\mathbf{C_2H_{6(g)} \longrightarrow C_2H_{4(g)} + H_{2(g)}}$$

$\Delta H°_R = \Delta H°_a(C_2H_6) - \Delta H°_a(C_2H_4) - \Delta H°_a(H_2)$

$= [6.E(C\text{-}H) + E(C\text{-}C)] - [4\ E(C\text{-}H) + E(C{=}C)] - E(H\text{-}H)$

III-3-5- Énergie de liaison :

L'énergie de liaison est l'énergie libérée (donc <0) lors de la formation d'un produit gazeux à partir d'atomes eux-mêmes pris à l'état gazeux (sous P=1atm et T=298K).

$$A_{(g)} + B_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^0_R} A-B_{(g)}$$

$$\Delta H^0_R = E_{A-B} \prec 0$$

Exemple :

$$2H_{(g)} + O_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^0_R} H_2O_{(g)}$$

$$\Delta H^0_R = 2E_{O-H} = 2(-462.75) = -925.5 Kj.mol^{-1}$$

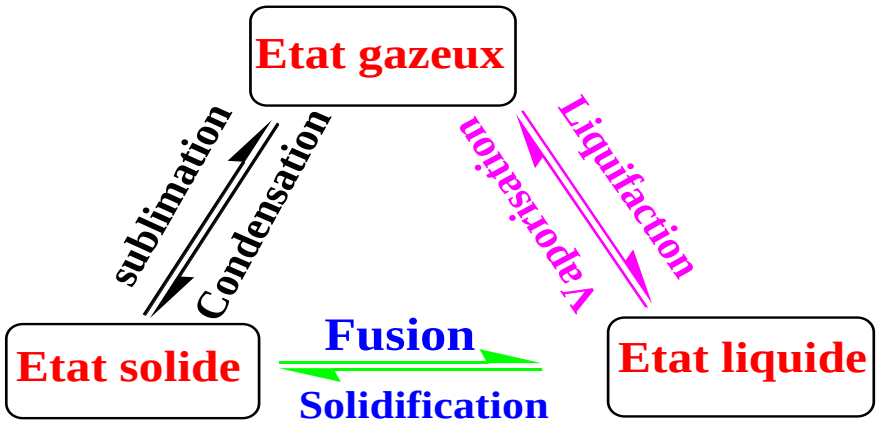
III-3-6- Enthalpie de changement d'état d'un corps

- Chaleur Latente Lp : La quantité de chaleur ΔQ_P (Lp) reçue par un système, à P constante, peut entraîner un changement d'état physique d'un corps, sans changement de température:

Lp : chaleur latente molaire ou enthalpie du changement d'état (en $J.kg^{-1}$ ou en $J.mol^{-1}$)

- ✓ Le changement d'état d'un corps est son passage d'un état physique à un autre: par exemple de l'état solide à l'état liquide ou autres.

Il existe 6 types de transformations.



Remarque :

Les changements de phases mettent en jeu des chaleurs ou des enthalpies (chaleurs latentes)

- ✓ Fusion : $\Delta H_{fus} = L_{fus}$ chaleur latente de fusion.
- ✓ Vaporisation : $\Delta H_{Vap} = L_{Vap}$ chaleur latente de vaporisation.

Exemple:

- ✓ vaporisation de l'eau:

La température d'ébullition de l'eau reste constante à T=100°C pendant toute la durée de la transformation (ébullition).

$$\underset{T=25°C}{H_2O(l)} \xrightarrow{\Delta H_1} \underset{T=100°C}{H_2O(l)} \xrightarrow{Lp} \underset{T=100°C}{H_2O(vapeur)}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + L_P(100°C) = \int_{T1}^{T2} n.c_p.dT + L_P(100°C)$$

III-3-7- Variation de l'enthalpie avec la température : (loi de Kirchhoff)

Calcul de l'enthalpie $\Delta H_R(T)$ *à n'importe quelle température* T_f *connaissant* $\Delta H_R(T_0)$*de la même réaction.*

Relations de Kirchhoff :

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_p \, dT$$

$$\Delta U_R(T) = \Delta U_R(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_v \, dT$$

On remarquera que les capacités calorifiques C_p etC_v peuvent dépendre de la température.

Exemple: **calcul de ΔH_R à 400 K de la réaction suivante P = Cte :**

$$\begin{array}{ccccc} C(s) + O_2(g) & & \longrightarrow & & CO_2(g) \quad \Delta H_R \text{ à } 298\ K \\ \downarrow \Delta H_1 \quad \downarrow \Delta H2 & & & & \uparrow \Delta H_3 \\ C(s) + O_2(g) & & \longrightarrow & & CO_2(g) \quad \Delta H_R \text{ à } 400\ K? \end{array}$$

ΔH_R (298 K) = ΔH_1 + ΔH_R (400 K) +ΔH_2+ ΔH_3
ΔH_R(400K) = ΔH_R (298K) - ΔH_3 - ΔH_2 -ΔH_1
Avec

$$\Delta H_1 = \int_{298}^{400} n.c_p(Cs).dT \qquad \Delta H_2 = \int_{298}^{400} n.c_p(O_2(g).dT \qquad \Delta H_3 = \int_{400}^{298} n.c_p(CO_2(g).dT$$

ΔH_R(400K) = ΔH_R (298K) + (ΔH_3 - (ΔH_2 +ΔH_1))

$$\Delta_R H^0(400) = \Delta_R H^0(298) + \int_{298}^{400} \Delta C_p.dT$$

On montre de même que:

$$\Delta_R U^0(400°C) = \Delta_R U^0(298°C) + \int_{298}^{400} \Delta C_V.dT$$

Avec : $\Delta C_p = C_p$(produits) – C_p(réactifs
$\Delta C_V = C_V$(produits) – C_V(réactifs)

IV- Deuxième principe de la thermodynamique: L'entropie S

➢ Introduction

Le 1er principe ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes; et n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. D'où l'introduction d'une grandeur d'état extensive appelée entropie, notée S, qui détermine l'ordre et le sens d'évolution d'un système.
L'entropie: S est définie comme suit:

- Pour toute transformation réversible à T = Cte :

$$dS = \frac{\partial Qrev}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T1}^{T2} \frac{dQrev}{T}$$

- Pour toute transformation irréversible à T = Cte:

$$dS > \frac{\partial Qirrev}{T} \Rightarrow \Delta S > \int_{T1}^{T2} \frac{dQirrev}{T}$$

S est une fonction d'état, exprimée en JK^{-1}, S est une grandeur extensive, $S = \sum S_i$
L'entropie mesure le désordre du système :

- ✓ si le désordre augmente S augmente et $\Delta S > 0$.
- ✓ si le désordre diminue S diminue et $\Delta S < 0$.

Applications :

1/ Transformation Réversible isotherme d'un gaz parfait

D'après la loi de joule, $\Delta U = 0$.
D'où: $\Delta U = W + Q = 0$
$Q = - W = nRTLn(V_2/V_1)$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = nRLn\frac{V_2}{V_1}$$

2/ Changement d'état d'un corps pur à P = Cte
Lors d'un changement d'état la température reste constante, l'entropie s'exprime en fonction de la chaleur latente.

$$A_{(l)} \rightarrow A_{(g)} \qquad \Delta S = \frac{L_P}{T} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

3/ Variation de l'entropie avec la température à P ou V Ctes
Pour une transformation réversible:

P = cte $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q_p}{T} = \int_1^2 \frac{Cp}{T}.dT$ **V = cte** $\Delta S = \int_1^2 \frac{C_v\, dT}{T}$

4/ Variation d'entropie due à une réaction chimique :
Soit la réaction :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightarrow[\Delta S]{} \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

La variation d'entropie d'une réaction chimique est égale à la différence entre l'entropie des produits et celle des réactifs.$\Delta S = \Sigma_i \nu_i S_i$(produits) - $\Sigma_j \nu_j S_j$(réactifs)

Remarque :
Les entropies des corps simples ne sont pas nulles.

Exemple :

Soit la réaction suivante à 298K

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \xrightarrow{\Delta S^0_f(H_2O_{(l)})} H_2O_{(l)}$$

$$\Delta S^0_f(H_2O_{(l)}) = S^0(H_2O_{(l)}) - S^0(H_{2(g)}) - \frac{1}{2}S^0(O_{2(g)})$$

V- Troisième principe de la thermodynamique : Evolution d'un système

V-1- Enthalpie Libre G et Energie libre F :

ΔS ne permet pas de prévoir la spontanéité d'une transformation, donc pour pouvoir discuter le sens d'une transformation, il est nécessaire d'introduire des nouvelles fonctions thermodynamiques G et F.

- ✓ On définit la fonction enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) G et la fonction énergie libre F: (Unité : J mol^{-1})

A P,T = C^{tes}: G = H – T.S et ΔG = ΔH – T.ΔS
A V,T = C^{tes}: F = U – T.S et ΔF = ΔU – T.ΔS

G et F sont des fonctions d'états, leur variation ΔG et ΔF pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Remarque :

On utilise plus l'enthalpie libre G car les réactions chimiques se font plus souvent à P = C^{te} qu'à V = C^{te}.
La variation d'enthalpie libre ΔG d'une transformation spontanée est toujours négative.

V-2- Critères d'évolution (à P=Cte)

A pression constante, on peut calculer la variation d'enthalpie libre d'une réaction à partir des enthalpies de formation $\Delta G°_f$:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G^o R = \left[c\,\Delta G^o_f(C) + d\,\Delta G^o_f(D)\right] - \left[a\,\Delta G^o_f(A) + b\,\Delta G^o_f(B)\right]$$

de façon plus générale

$$\Delta G^o R = \sum n\,\Delta G^o_f(\text{produits}) - \sum m\,\Delta G^o_f(\text{réactifs})$$

Pour tout corps simple: $\boxed{\Delta G_f^0 = 0}$

- ✓ Si $\Delta G_R > 0$: transformation thermodynamiquement défavorisée.

  Réaction non spontanée.

- ✓ Si $\Delta G_R < 0$: transformation thermodynamiquement favorisée.

  Réaction spontanée.

- ✓ Si $\Delta G_R = 0$: C'est l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

EQUILIBRES CHIMIQUES

I-Transformations totales et limitées

En chimie les réactions peuvent être classées en deux catégories.

I-1- Réaction totale :

Une réaction est dite totale si elle évolue jusqu'à disparition complète d'au moins un des réactifs.

$$\textbf{Réactifs} \longrightarrow \textbf{Produits}$$

Exemples :

$$H_2 + ½\ O_2 \longrightarrow H_2O$$

$$HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$$

I-2- Réaction limitée : Notion d'équilibre stable

Une réaction est limitée ou équilibrée, si aucun des réactifs ne disparait complètement lorsque le système cesse d'évoluer. C'est l'état d'un système dont les variables intensives (Température, Pression et Concentrations des réactifs et des Produits) sont homogènes et restent constantes au cours du temps.

$$\textbf{Réactifs} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \textbf{Produits}$$

La réaction se fait dans le sens direct (1) et inverse (2) avec des vitesses égales. Même si la concentration d'un constituant à l'équilibre est très faible, elle n'est jamais nulle. L'équilibre chimique est un état très dynamique, les réactifs sont transformés continuellement en produits et vice-versa.

Exemple :

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}$$

I-2-1 Coefficient de dissociation

On définit le coefficient de dissociation (ou degré de dissociation) α d'un composé comme étant le rapport entre le nombre de moles dissocié à l'équilibre et le nombre de moles initial de ce même composé avant dissociation.

Pour la réaction de dissociation suivante :

$$\nu A \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} \nu_1 B + \nu_2 C$$

À $t_{initial}$	a	0	0
À $t_{équilibre}$	a - x	$\frac{\nu_1}{\nu}.x$	$\frac{\nu_2}{\nu}.x$
	$a(1-\alpha)$	$\frac{\nu_1}{\nu}.a\alpha$	$\frac{\nu_2}{\nu}.a\alpha$

avec $\alpha = \dfrac{\text{nombre de mole dissocié de A}}{\text{nombre de mole initiale de A}} = \dfrac{x}{a}$ **$0 \leq \alpha \leq 1$**

I-2-2 Etat d'équilibre

- **Définition :**

Dans un système à l'équilibre aucun changement macroscopique ne se produit. Tout semble arrêté sauf qu'au plan moléculaire (microscopique), les molécules sont toujours en mouvement. L'équilibre **est dynamique** parce que les réactifs deviennent des produits et les produits deviennent des réactifs simultanément et **à la même vitesse**. Ce processus se poursuit indéfiniment dans le système.

II-Loi d'action de masse : loi de Guldberg et Waage

Soit l'équilibre suivant :

$$\mathbf{aA + Bb} \underset{\textbf{(2)}}{\overset{\textbf{(1)}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{cC + dD}$$

Deux chimistes Guldberg et Waag ont établis une loi dite loi d'équilibre ou loi d'action de masse.

A l'équilibre, il y a un rapport constant entre la concentration des produits et celle des réactifs dans tout changement chimique.

A l'équilibre les deux réactions se produisent à la même vitesse.

D'après la loi d'action de masse on définit la fonction des concentrations $Q = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ (appelé aussi **quotient réactionnel**) qui évolue spontanément au cours du temps à une température fixe et tend vers une valeur limite

$$Q_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

A l'équilibre $Q_{eq} = K$ **constante d'équilibre**.

Remarque :

- Q peut être exprimé en fonction des concentrations molaires ou des pressions partielles à un instant t hors équilibre.
- La constante d'équilibre ne dépend que de la température du système considéré, en aucun cas de l'état initial du système.
- Les constantes d'équilibre sont des nombres sans unités, parce qu'en réalité elles devraient être exprimées à partir des activités (sans dimension) plutôt qu'à partir des concentrations ou des pressions.

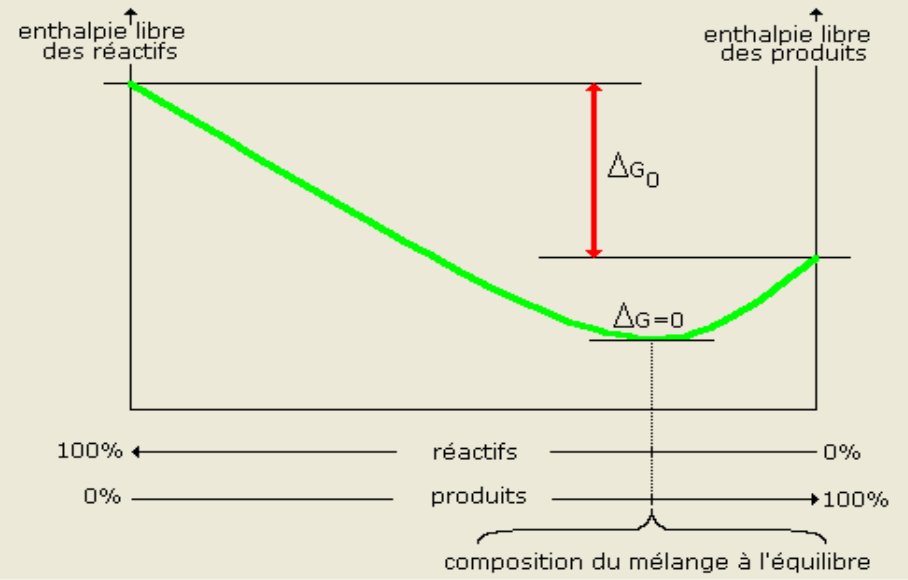
II-1- Prédiction du sens du déplacement de l'équilibre

Q nous renseigne sur l'évolution d'un système chimique, on peut calculer sa valeur à tout instant d'une réaction chimique.
En comparant cette valeur à la constante d'équilibre K de cette réaction, on peut prédire le sens d'évolution de la réaction. Un système chimique évolue tant que $Q \neq K$.

- Si **Q = K** : Le système est à l'équilibre.
- Si **Q<K** : Le système évolue dans le sens de consommation des réactifs et formation des produits **sens (1)**.
- Si **Q>K** : Le système évolue dans le sens de consommation des produits et formation des réactifs **sens (2)**.

III-Aspect énergétique des équilibres

Quand des réactifs sont mis en présence, ils vont réagir ensemble jusqu'à atteindre leur composition d'équilibre, à ce moment le système atteint son minimum d'enthalpie libre.



L'enthalpie libre du système passe par un minimum pour une certaine composition du mélange**.**

III-1- Relation entre l'enthalpie libre et la constante d'équilibre

a) équilibre à T = Cte

Soit la réaction chimique suivante :

$$aA + bB \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

$\Delta G = 0$, le système est en équilibre.
$\Delta G < 0$, le système évolue dans le sens direct (vers les produits) la réaction est dite spontanée (sens 1).
$\Delta G > 0$, le système évolue dans le sens inverse (vers les réactifs) (sens 2).

La variation de l'enthalpie libre molaire partielle des différents composants dans le mélange est donné par :

$$\mathbf{G_i = G_i^o + nRTlnP_i}$$

La variation d'enthalpie libre dans cette réaction est :

$$\Delta G = \sum G(\text{produits}) - \sum G(\text{réactifs}) = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$$

Avec :

$$G_A = G_A^\circ + RTLnP_A^\circ \quad G_B = G_B^\circ + RTLnP_B^\circ$$

$$G_C = G_C^\circ + RTLnP_C^\circ \quad G_D = G_D^\circ + RTLnP_D^\circ$$

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln \frac{P_C{}^c P_D{}^d}{P_A{}^a P_B{}^b}$$

Soit $\Delta \mathbf{G} = \Delta \mathbf{G^0} + \mathbf{RT\ lnK_p}$ ou $K_p = \frac{P_C{}^c P_D{}^d}{P_A{}^a P_B{}^b}$ la constante d'équilibre.

ΔG^0 représente l'enthalpie libre standard de la réaction à partir des réactifs purs et jusqu'au produit pur.

A l'équilibre, $\Delta \mathbf{G = 0}$ et par conséquent : $\Delta \mathbf{G^0 = -RTlnK_p}$
donc

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

b) Variation de la constante d'équilibre avec la température : Loi quantitative de VantHoff

A l'équilibre on a $\Delta G_T^\circ + RTLnk = 0 \quad \rightarrow \quad LnK = \frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}$

$$\Longrightarrow \quad \frac{dLnK}{dT} = \frac{-d(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT})}{dT}$$

$\frac{dLnK}{dT} = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\Delta G_T^\circ}{dT} + \frac{\Delta G_T^\circ}{RT^2}$ Or $\Delta G^0{}_T = \Delta H^0{}_T - T\Delta S^0{}_T$

Donc :

$$\frac{d\left(\Delta G_T^\circ\right)}{dT} = -\Delta S_T^\circ$$

Ce qui donne :

$$\frac{dLnK}{dT} = \frac{\Delta S_T^\circ}{RT} + \frac{\Delta G_T^\circ}{RT^2} = \frac{T\Delta S_T^\circ}{RT^2} + \frac{\Delta G_T^\circ}{RT^2} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}$$

D'où la relation :

$$\boldsymbol{\frac{dLnK}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}} \qquad \textbf{Equation de Van't Hoff}$$

Si $\Delta \mathbf{H^0_T}$est constante dans l'intervalle de température [T_1 – T_2], la relation de VantHoff est utilisée sous sa forme intégrée.

$$\boldsymbol{Ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H_T^\circ}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]}$$

III-2- Interprétation de la relation de Vant-Hoff

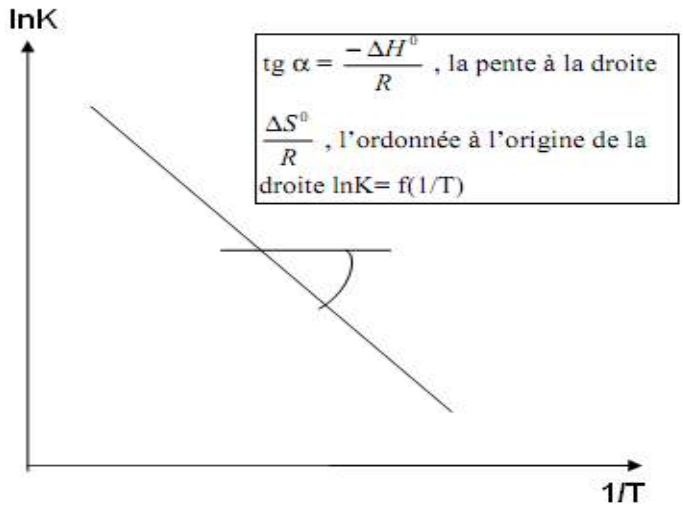
Réaction exothermique : $\Delta H^0 < 0$

$$\frac{d(LnK)}{dT} < 0 \Rightarrow LnK \downarrow \text{lorsque } T \uparrow \text{ donc } K \downarrow \text{ lorsque } T \uparrow$$

Réaction endothermique : $\Delta H^0 > 0$

$$\frac{d(LnK)}{dT} > 0 \Rightarrow LnK \uparrow \text{lorsque } T \uparrow \text{ donc } K \uparrow \text{ lorsque } T \uparrow$$

A partir d'étude expérimentale, on peut déterminer la variation de l'enthalpie standard et de l'entropie standard d'un équilibre.



$$LnK = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

III-3- Expression de la constante d'équilibre :

➢ Constante d'équilibre et constante de vitesse

Soit l'équilibre suivant : $\mathbf{H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)}}$

Réaction directe: $H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI_{(g)}$

Réaction inverse: $2HI_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$

Selon la loi de vitesse, on a pour la réaction directe: $\mathbf{V_{directe} = k_d [H_2][I_2]}$

où k_d est la constante de vitesse de la réaction directe.

Pour la réaction inverse on a: $\mathbf{V_{inverse} = k_i [HI]^2}$

où k_i est la constante de vitesse de la réaction inverse.

A l'équilibre les deux réactions **se déroulent à la même vitesse,**

on a alors : $\mathbf{V_{directe} = V_{inverse}}$ donc $k_d [H_2][I_2] = k_i [HI]^2$

Le rapport des constantes de vitesse donne l'équation suivante:

$$K = \frac{K_d}{K_i} = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

K c'est la constante d'équilibre pour cette réaction.

L'expression de la constante d'équilibre **fait référence** à une équation chimique spécifique :

Réaction direct : **aA + bB⇔cC + dD** $K_{direct} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

Réaction inverse: **cC + dD⇔aA + bB** $K_{inverse} = \frac{[A]^a[B]^b}{[C]^c[D]^d}$

Remarque :

$$K_{direct} = \frac{1}{K_{inverse}}$$

- ✓ **Addition de réactions (réactions couplées)**

Réaction 1 : **aA + bB** $\rightleftharpoons$ **cC + dD** $\qquad K_{c1} = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$

Réaction 2 : **dD + lL** $\rightleftharpoons$ **mM + nN** $\qquad K_{c2} = \dfrac{[M]^m[N]^n}{[D]^d[L]^l}$

Réaction 3 : **aA + bB + lL** $\rightleftharpoons$ **cC + mM + nN** $\qquad K_{c3} = \dfrac{[C]^c[M]^m[N]^n}{[A]^a[B]^b[L]^l}$

Réaction 3 est le couplage des réactions 1 et 2, on a alors :

$$K_{c_3} = K_{c_1} \otimes K_{c_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} * \frac{[M]^m[N]^n}{[D]^d[L]^l} = \frac{[C]^c[M]^m[N]^n}{[A]^a[B]^b[L]^l}$$

III-4- Relation entre Kp et Kc

Equilibre en phase gazeuse :

Dans l'étude des réactions des gaz, il est plus pratique de mesurer les pressions partielles que les concentrations molaires volumiques.

Soit la réaction suivante en phase gaz :

$$\mathbf{aA_{(g)} + bB_{(g)}} \rightleftharpoons \mathbf{cC_{(g)} + dD_{(g)}}$$

La constant d'équilibre en fonction des pressions partielles :

$$K_P = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}$$

L'équation des gaz parfait :

PV = nRT ou $\qquad \mathbf{P = \left[\frac{n}{V}\right] RT = CRT}$

C : Concentration molaire du gaz, son unité est le nombre de moles par litre (mol/l).

L'expression de K_p devient :

$$K_P = \frac{([C]RT)^c([D]RT)^d}{([A]RT)^a([B]RT)^b} = \frac{K_c RT^{(c+d)}}{RT^{(a+b)}} = K_c RT^{\Delta n}$$

où $\Delta n = n_{produits} - n_{réactifs} = (c+d) - (a+b)$

Donc :

$$K_P = K_c RT^{\Delta n}$$

Dans le cas de systèmes homogènes gazeux, la constante d'équilibre, peut être exprimée en fonction :

- **Des fractions molaires :**

On sait que l'expression de la fraction molaire est :

$$\mathbf{X_i} = \frac{\mathbf{P_i}}{\mathbf{P_{totale}}} \qquad \textbf{donc} \boldsymbol{P_i = X_i P_{totale}}$$

d'où $$Kp = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b} (P_{tot})^{\Delta n}$$

$$Kp = K_x (P_{tot})^{\Delta n}$$

Avec $$Kx = \frac{X_C^c X_D^d}{X_A^a X_B^b}$$ et **Δn = (c+d) – (a+b)**

- **Des nombres de moles :**

$$\mathbf{X_i} = \frac{\mathbf{n_i}}{\mathbf{n_{totale}}} K_P = K_X (P_{tot})^{\Delta n} = K_n \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta n}$$

Avec $Kn = \frac{n_C^c . n_D^d}{n_A^a . n_B^b}$ on montre aussi $\boxed{Kn = K_C (V)^{\Delta n}}$

III-5- Cas des équilibres hétérogènes :

Dans le cas d'équilibres hétérogènes (coexistence de plusieurs phases), les solides purs et les liquides purs (solvant) n'apparaissent pas dans l'expression de la constante d'équilibre, car leurs activités est égale à 1.

Exemple :

$$C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,CO_{(g)}$$

$$K_P = \frac{P_{co}^2}{P_{co_2}}$$

L'introduction de carbone solide C(s) supplémentaire dans le mélange réactionnel n'affecte pas l'équilibre. Par contre, une augmentation de la pression partielle de CO_2 déplacera l'équilibre vers la droite.

Remarque :

À l'aide de la constante d'équilibre ($K_{éq}$), il est possible de prévoir la situation qui existera à l'équilibre. Elle caractérise l'état d'équilibre sans indiquer à quelle vitesse cet équilibre sera atteint.

- **Si $K_{éq}$ est grand ($K_{éq}$>1)** : La réaction directe est favorisée en équilibre. Lorsque $K_{éq} > 10^{10}$ on a une réaction complète (totale).
- **Si $K_{éq}$ est petit ($K_{éq}$<1) :** La réaction inverse est favorisé en équilibre. Lorsque $K_{éq} < 10^{-10}$ la réaction n'a pas lieu.
- **Si $K_{éq}$ = 1 :** Les réactions directes et inverses sont également favorisées en équilibre.

IV-Loi de déplacement d'équilibres chimiques

Les facteurs qui peuvent influencer un équilibre chimique sont :La pression, la température ou la composition(concentration).

Principe de LE CHATELIER :

il permet de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre.

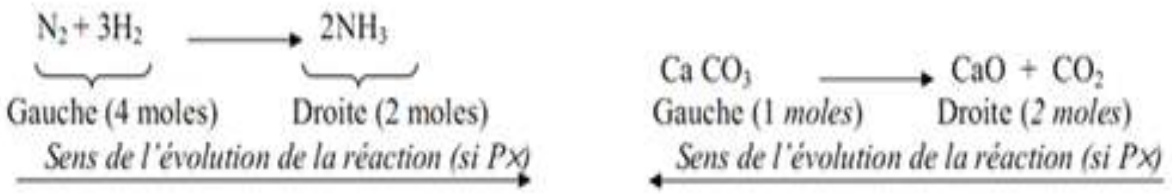
Enoncé : Toute modification d'un des facteurs d'équilibre d'un système provoque le déplacement de cet équilibre dans le sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considère.

C'est la loi générale de **modération** appliquée à la plupart des phénomènes.

IV-1- Influence de la pression :

L'augmentation de la pression d'un système en équilibre conduit cet équilibre à évoluer vers le sens de la diminution du nombre de moles de gaz.

Exemples :



IV-2-Influence de la température :

L'augmentation de la température d'un système en équilibre conduit ce dernier à évoluer dans le sens qui absorbe la chaleur c.à.d le sens endothermique et inversement une diminution de la température conduit à une évolution de l'équilibre dans le sens exothermique.

Exemple :

$$N_{2\,(g)} + 3H_{2(g)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2NH_{3(g)}$$

ΔH_R=-92,2 KJ. Réaction exothermique dans le sens 1.

- Si T augmente la réaction évolue vers la formation de N_2 et H_2, sens endothermique (sens 2).
- Si T diminue la réaction évolue vers la formation de NH_3, sens exothermique (sens 1).

IV-3- Influence de la composition :

L'addition de l'un des réactifs à un système en équilibre conduit ce dernier à évoluer dans le sens à faire disparaitre le réactif c.à.d dans le sens de la formation des produits, de la même manière si on ajoute au système l'un des produits, l'équilibre se déplacera vers la formation des réactifs jusqu'à établissement d'un nouveau équilibre.

➢ *Influence du catalyseur :*

Les catalyseurs abaissent l'énergie d'activation de la réaction directe et inverse en augmentant le nombre de molécules possédant assez d'énergie pour réagir. Les catalyseurs permettent donc d'atteindre l'équilibre plus rapidement **sans le modifier.**