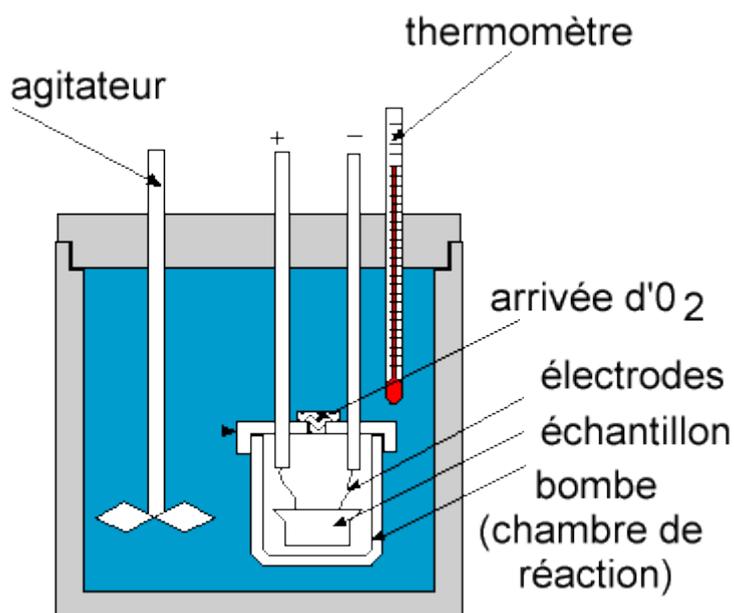


Filière sciences de la matière

COURS DE THERMOCHIMIE

SMP-SMC

Semestre 1



Préparé par :

Moulay Rachid. LAAMARI

Septembre 2016

SOMMAIRE

CHAPITRE I :

INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

- I. INTRODUCTION
- II. LE SYSTEME
- III. LES VARIABLES D'ETAT
- VI. TRANSFORMATION THERMOMECHANIQUE
- V. TRANSFORMATION CHIMIQUE

CHAPITRE II :

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ENERGIE INTERNE ET ENTHALPIE

- I. CONSERVATION DE L'ÉNERGIE
- II. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE
- III. ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR
- IV. ÉNERGIE INTERNE
- V. DETERMINATION DE CHALEUR DE REACTION
- VI. EFFET DE LA TEMPERATURE

CHAPITRE III :

APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE A LA REACTION CHIMIQUE

- I. SPONTANEITE ET PROBABILITE
- II. L'ENTROPIE ET LE DEUXIEME PRINCIPE
- III. ENTROPIE ABSOLUE
- IV. ENTROPIE DE REACTION CHIMIQUE

CHAPITRE IV :

L'ENTHALPIE LIBRE – EQUILIBRE CHIMIQUE

- II. ENTHALPIE LIBRE (FONCTION DE GIBBS)
- III. L'ENTHALPIE LIBRE MOLAIRES – EQUILIBRE
- IV. DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE
- V. VARIANCE

CHAPITRE I :
INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE

I. INTRODUCTION

La thermodynamique est la science des transformations de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique ou chimique. Elle s'intéresse plus particulièrement à la transformation d'un système matériel.

L'étude thermodynamique porte essentiellement sur les caractéristiques de l'état initial (EI) et l'état final (EF) du système qui évolue. Cette étude ne tient pas compte du paramètre de temps (t) ni du chemin suivi au cours d'une transformation donnée. La vitesse d'évolution, le mécanisme de transformation et les étapes intermédiaires par lesquelles passe le système pour arriver à l'état final font l'objet d'une autre branche de la chimie : la cinétique chimique.

II. LE SYSTEME

II.1. Définition générale d'un système

Le système est une portion d'espace qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur (ou environnement). L'ensemble système et milieu extérieur constitue l'univers. On distingue

Un système ouvert peut échanger, avec le milieu extérieur, de l'énergie et de la matière.

Un système fermé peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.

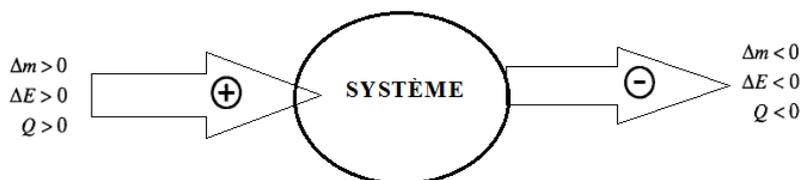
Un système adiabatique (ou thermiquement isolé) ne peut pas échanger d'énergie avec le milieu extérieur.

Un système isolé ne peut échanger ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. Ici aussi une isolation parfaite est impossible en pratique.

II.2. convention de signe

Généralement, On attribue un signe algébrique à la quantité d'énergie ou de matière échangée entre le système et le milieu extérieur afin de préciser le sens de l'échange.

- l'énergie ou la matière **reçue (gagnée)** par le système est comptée **positivement**,
- l'énergie ou la matière **fournie (perdue)** par le système est comptée **négativement**.



III. LES VARIABLES D'ETAT

C'est l'ensemble des valeurs prises par des grandeurs thermodynamiques relatives à l'état macroscopique appelées "**variables d'état**" ou encore "**paramètres d'état**", comme la masse (m), la pression (P), le volume (V), la concentration (C), la densité (d), la température de changement d'état (T_{ce}), etc., qui permettent de définir l'état du système.

Un bon nombre de ces variables d'état sont liées entre elles :

- Soit par des **relations de définition** comme, par exemple, la relation liant la quantité de matière, le volume et la concentration :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M V} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$$

- Soit par des **formules physiques** appelées équations d'état comme, par exemple, l'équation d'état des gaz parfaits : $PV=nRT$

On peut définir complètement un système par un nombre limité de variables d'état : T, P et n, (variables de Gibbs) par exemple.

III.1. Variables extensives, intensives

On distingue deux types de variables d'état :

- **Les variables extensives** sont proportionnelles à la quantité de matière du système masse (m), nombre de moles (n), volume (V), charge électrique (q), etc.

Les variables extensives sont additives. Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.

- Les variables intensives sont des grandeurs indépendantes de la quantité de matière du système : température (T), pression (P), concentration {C_i}, masse volumique (ρ), potentiel redox (E) et toutes les grandeurs molaires V_m, C_p, U_m, S_m...

Une variable intensive est un facteur de qualité. Elle possède la même valeur en n'importe quel point du système.

D'une manière générale, lorsque l'on réunit 2 systèmes S₁ et S₂ en un unique système

S₃, une variable Z peut prendre deux valeurs :

$$Z_3 = Z_2 = Z_1 \Rightarrow Z \text{ est une variable intensive}$$

$$Z_3 = Z_1 + Z_2 \Rightarrow Z \text{ est une variable extensive.}$$

Exemple

Soit 1 litre d'une solution de H₂SO₄ de concentration 0,25 mol.L⁻¹ à 25°C, que l'on ajoute à 2 litres d'une solution H₂SO₄ de concentration 0,1 mol.L⁻¹ à 25°C.



$$V_1=1L$$

$$T_1= 298 K$$

$$n_1 = C_1V_1 = 0,25 \text{ mol}$$

$$m_1 = n_1 \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C_1 = 0,25 \text{ mol. L}^{-1}$$



$$V_2=2L$$

$$T_2= 298 K$$

$$n_2 = C_2V_2 = 0,2 \text{ mol}$$

$$m_2 = n_2 \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C_2 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$$



$$V_3=3L$$

$$T_3= 298 K$$

$$n_3 = n_1 + n_2 = 0,45 \text{ mol}$$

$$m_3 = n_3 \times M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$C_3 = \frac{n_3}{V_3} = 0,15 \text{ mol. L}^{-1}$$

Le système S_3 est obtenu par la réunion de S_1 et S_2 . On constate que le volume V_3 est la somme des deux volumes V_1 et V_2 et que la masse m_3 , est la somme des deux masses m_1 et m_2 . Par contre la température reste invariable. Quant à la concentration C_3 , elle change mais prend une valeur différente de la somme ($C_1 + C_2$).

III.2. Les variables de gibbs (t, p, ..., n)

Ce sont des variables (ou paramètres) physico-chimiques qui définissent l'état du système. Il s'agit d'une part des variables physiques définissant l'état thermodynamique du système étudié :

T : température thermodynamique en kelvin (K)

P : pression en pascal (Pa) ou en bar

V : volume en m^3 ou en litre (L)

et d'autre part des variables chimiques définissant la composition chimique du système étudié (on considérera un système homogène constitué de n constituants A);

x_i : fraction molaire du constituant A_i ; $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

n_i : nombre de moles de A_i ; $\sum x_i = 1$

P_i : pression partielle du constituant A; (pression du constituant gazeux A; seul dans le même volume que celui occupé par le mélange gazeux).

Pour un gaz parfait : $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT$

Aussi $\frac{RT}{V} = \frac{P}{n}$

$P = \frac{n_i}{n} P = x_i P$ avec $P =$ pression totale $= \sum P_i$

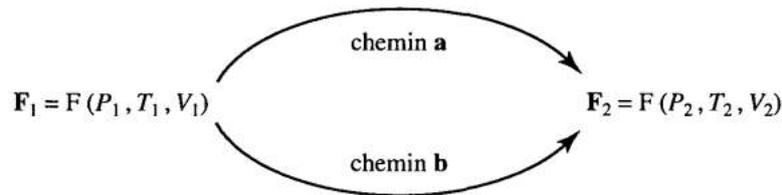
III.3. Fonction d'état

C'est une fonction des variables d'état (T, P, V, ...) qui a une valeur définie pour chaque état du système.

La fonction $F(P, T, V)$ est une fonction d'état si sa valeur correspondant à un état du système dépend uniquement des variables d'état, mais reste indépendante des transformations précédemment subies par le système.

Propriétés d'une fonction d'état

1. Si F_2 prend la même valeur lorsque le système suit le chemin a ou b pour passer de l'état 1 à l'état 2, alors F est une fonction d'état.



2. Soit une fonction d'état $F(x,y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale dF de cette fonction au cours d'une transformation est une différentielle totale exacte :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$ étant la dérivée partielle de F par rapport à x , y étant constant.

3. La variation de F , dF (ou ΔF pour une transformation finie) est indépendante du chemin suivi au cours d'une transformation ; elle est entièrement définie par les valeurs des variables d'état de l'état initial et de l'état final du système :

$$\Delta F = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dF(x, y) = F[\text{état 2}(x, y)] - F[\text{état 1}(x, y)]$$

III.4. Etat standard d'un corps pur

Il est souvent nécessaire de comparer l'état d'un corps pur, défini par des variables d'état, avec celui d'un état standard de ce même corps.

Un état standard est un état physique arbitraire du corps considéré à la température T et sous la pression de référence : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

L'état standard n'étant pas nécessairement l'état le plus stable du corps considéré, il faut préciser son état physique. Ainsi lorsqu'on parle d'état standard de l'eau à la température ambiante (25 °C), on peut entendre :

- Soit H_2O liquide à 25°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$,
- Soit H_2O gaz parfait à 25°C sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$,

Le volume molaire d'un gaz à l'état standard et pour $T = 298,15\text{K}$ est donc :

$$V_m^0 = \frac{RT}{P^\circ} = \frac{8,31 (298,15)}{10^5} = 0,0248 \text{ m}^3 \text{ où } V_m^0 = 24,8 \text{ L}$$

IV. TRANSFORMATION THERMOMÉCANIQUE

Si un système S à l'état S_1 au temps t_1 passe à l'état S_2 au temps t_2 , on dit qu'il a subi **une transformation**. Celle-ci caractérise l'instabilité de l'état initial du système concerné.

Les transformations étudiées en thermodynamique font intervenir, le plus souvent, des échanges **d'énergie thermique Q** et d'énergie **mécanique W**. On parle alors de transformations thermomécaniques. Les plus importantes sont:

- **Isotherme** \Rightarrow transformation à température constante ($T = \text{cte}$)
- **Isobare** \Rightarrow transformation à pression constante ($P = \text{cte}$)
- **Isochore** \Rightarrow transformation à volume constant ($V = \text{cte}$)
- **Adiabatique** \Rightarrow transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur ($Q = 0$).

Une transformation thermomécanique peut être effectuée de manière réversible ou irréversible.

IV.1. Transformation réversible

Une transformation réversible est donc une transformation au cours de laquelle le système doit toujours pouvoir revenir à l'état d'équilibre précédent par une variation infinitésimale d'une variable d'état. C'est donc une transformation réalisable dans les deux sens. Les variables d'état du système doivent, de plus, avoir des valeurs très proches de celle du milieu extérieur à tout moment : une telle transformation suppose donc l'absence de phénomènes dissipatifs (forces de frottement par exemple).

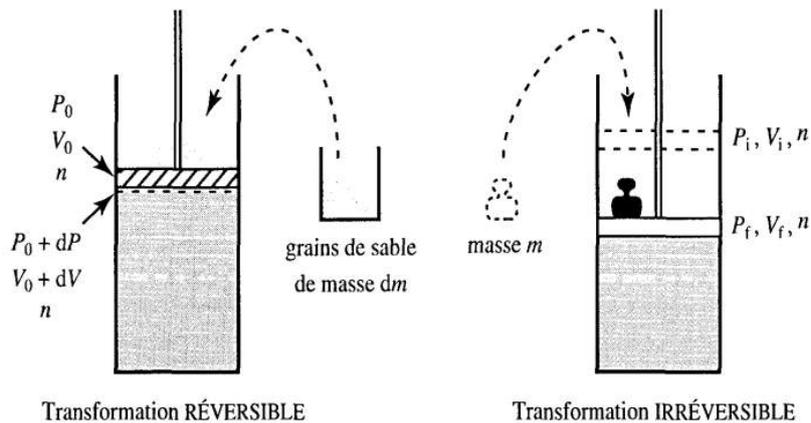
Une transformation réversible est une opération idéale, difficilement réalisable en pratique.

IV.2. Transformation irréversible

Les transformations réelles sont **irréversibles**. Ce sont des transformations pour lesquelles le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en **une (ou plusieurs) étape(s)**, mais **sans retour à l'état initial**. Les différences entre les valeurs prises par les variables d'état des étapes successives sont importantes.

Exemple

Soit n moles d'un gaz parfait comprimé dans un cylindre par un piston sur lequel s'exerce la pression atmosphérique à l'état initial.



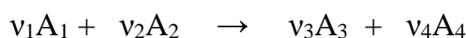
Lorsqu'on ajoute 1 grain de sable de masse dm , la variation des variables d'état est infinitésimale : $P_1 = P_0 + dP$, $V_1 = V_0 + dV$. Les valeurs des variables d'état de deux états successifs sont très proches l'une de l'autre : $P_1 \cong P_0$ et $V_1 \cong V_0$. Si l'on enlève la masse dm , le système retourne à l'état initial : le processus de compression est réversible.

Par contre si l'on met une masse m sur le piston, il se déplace brusquement d'une distance L en une seule étape. Les valeurs des variables d'état sont très différentes pour l'état initial et l'état final. La compression du système gazeux est, dans ce cas, un processus **irréversible**.

V. TRANSFORMATION CHIMIQUE

V.1. La réaction chimique

Une réaction chimique est un réarrangement d'atomes pour former de nouvelles molécules différentes de celles de départ.



Le mélange initial est stœchiométrique si: $\frac{n(A_1)}{v_1} = \frac{n(A_2)}{v_2}$

	$2H_2(g)$	+	$O_2(g)$	\rightarrow	$2H_2O(l)$	
t=0	$n^{\circ}_1=4\text{mol}$		$n^{\circ}_2=2\text{mol}$		0	mélange stœchiométrique
t=0	$n^{\circ}_1=2\text{mol}$		$n^{\circ}_2=2\text{mol}$		0	mélange non stœchiométrique

V.2. Avancement d'une réaction ξ

	$v_1 A_1$	+	$v_2 A_2$	\rightarrow	$v_3 A_3$	+	$v_4 A_4$
t=0	n°_1		n°_2		0		0
t	$n^{\circ}_1 - v_1 \xi$		$n^{\circ}_2 - v_2 \xi$		$v_3 \xi$		$v_4 \xi$

L'avancement de la réaction est désigné par ξ (ksi) et est défini par:

$$A_i \text{ réactif} : \xi = \frac{n_i - n_i^0}{-v_i} \qquad A_i \text{ produit} : \xi = \frac{n_i - n_i^0}{+v_i}$$

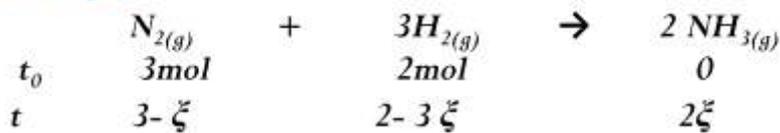
n_i° : nombre de moles initiales de A_i

n_i : nombre de moles de A_i à un état d'avancement considéré.

Chaque état intermédiaire est caractérisé par son avancement ξ en mol.

Pour une réaction totale, l'avancement maximal est atteint lorsqu'il y a disparition totale d'au moins un réactif (réactif limitant).

Exemple 1

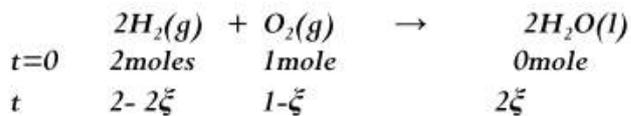


En supposant la réaction totale, calculer l'avancement maximal. En déduire le réactif limitant et en excès.

$$\begin{aligned} 3-\xi_1 &= 0 \rightarrow \xi_1 = 3mol \\ 2-3\xi_2 &= 0 \rightarrow \xi_2 = 2/3mol \\ \xi_2 < \xi_1 &\rightarrow \xi_{max} = \xi_2 = 2/3mol \\ N_2 &:\text{réactif en excès}, H_2:\text{réactif limitant} \end{aligned}$$

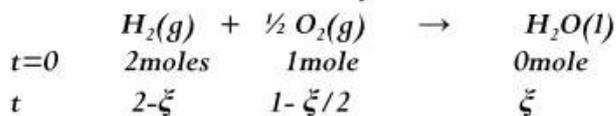
Exemple 2

On se propose de calculer l'avancement lorsque 1mole de H_2 a réagi, à partir d'une réaction écrite de deux manières différentes:



$$\text{Si 1mole de } H_2 \text{ a réagi: } 2\xi = 1 \rightarrow \xi = 1/2mol$$

Considérons la réaction d'équation bilan:



$$\text{Si 1mole de } H_2 \text{ a réagi: } \xi = 1mol$$

On conclue que la valeur de l'avancement de la réaction dépend de la manière d'écrire l'équation bilan.

CHAPITRE II :
PREMIER PRINCIPE DE LA
THERMODYNAMIQUE ENERGIE INTERNE ET
ENTHALPIE

I. CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

Le premier principe de la thermodynamique, encore appelé principe de conservation de l'énergie peut s'exprimer de plusieurs façons. Un premier énoncé est le suivant : L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer.

II. ÉNONCÉ DU PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Si l'on considère que l'échange se fait seulement sous forme de chaleur (Q) et de travail mécanique (W), l'énergie totale échangée au cours de la transformation d'un système, d'un état initial (EI) à un état final (EF), sera égale à leur somme algébrique (Q + W).

L'énergie totale (Q+W) échangée par un système au cours de son passage d'un état initial à un état final est indépendante de la manière dont la transformation est effectuée.

A cette énergie (Q+W) est associée la variation d'une FONCTION D'ETAT.

III. ÉCHANGES D'ÉNERGIE ENTRE LE SYSTÈME ET L'EXTÉRIEUR

III.1. Énergie thermique ou chaleur, Q

Lorsqu'on met en contact deux corps S_1 et S_2 de masses m_1 et m_2 aux températures respectives T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$), leurs températures tendent à s'égaliser jusqu'à une valeur finale commune dite température d'équilibre T_g . Les corps S_1 et S_2 sont alors en équilibre thermique.

La quantité élémentaire de chaleur δQ échangée par chaque corps lorsque la température varie de dT est proportionnelle à sa masse et à la variation élémentaire dT .

La quantité de chaleur δQ_1 gagnée par S_1 vaut : $\delta Q_1 = C_1 m_1 dT_1$

et la quantité de chaleur δQ_2 perdue par S_2 vaut : $\delta Q_2 = C_2 m_2 dT_2$ avec $\delta Q_1 = -\delta Q_2$

C_1 et C_2 sont par définition les chaleurs massiques, la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'une masse de 1 kg du corps considéré. Elle s'exprime en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

On distinguera :

C_p : chaleur massique à pression constante

C_v : chaleur massique à volume constant

La quantité totale de chaleur Q_1 gagnée par S_1 au cours de la transformation s'écrit donc :

$$Q_1 = \int_{T_1}^{T_e} C_1 m_1 dT$$

Et la quantité totale de chaleur Q_2 perdue par S_2 vaut :

$$Q_2 = \int_{T_2}^{T_e} C_2 m_2 dT$$

Chaleur de changement d'état

Pour certaines transformations, le transfert d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'élévation de température. Par exemple, le glace à 0°C passe à l'état d'eau liquide tout en restant à 0°C.

La chaleur mise en jeu par mole du corps pur considéré lors d'un changement d'état physique est, par définition, la chaleur latente notée L. Elle exprime la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour transformer, à pression et température constantes, l'état physique d'une mole du corps pur considéré.

L_{fus} : chaleur latente de fusion (en J. mol⁻¹)

L_{vap} : chaleur latente de vaporisation (en J. mol⁻¹)

L_{sub} : chaleur latente de sublimation (en J. mol⁻¹)

La quantité de chaleur échangée à T et P constantes pour une quantité quelconque de matière s'écrit :

$$Q = n_i L_i$$

avec n_i nombre de moles du corps A_i et L_i, chaleur latente du corps A_i.

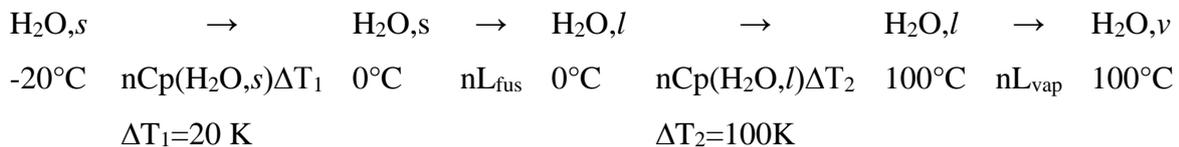
Exemple :

Calculer la chaleur nécessaire pour convertir 100 g de glace à -20°C en vapeur d'eau à 100°C.

On donne : L_{fus}=6,02 KJ.mol⁻¹ à 0 °C; L_{vap}=40.7 KJ.mol⁻¹ à 100°C ;

C_p(H₂O,l)=75.3 J.mol⁻¹.K⁻¹, C_p(H₂O,s)=37,63 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Corrigé



$$Q = nC_p(\text{H}_2\text{O},s)\Delta T_1 + nL_{fus} + nC_p(\text{H}_2\text{O},l)\Delta T_2 + nL_{vap}$$

III.2. ÉNERGIE MÉCANIQUE OU TRAVAIL, W

II.2.1. Définition

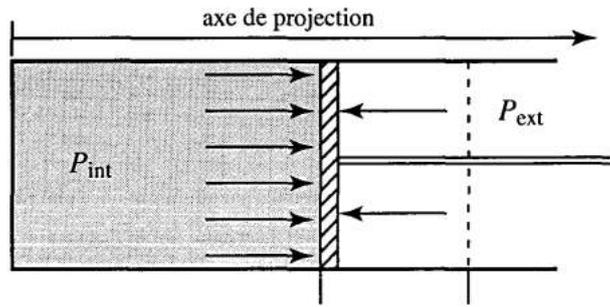
Le travail est, par définition, le produit scalaire du vecteur force par le vecteur déplacement.

Le travail élémentaire échangé correspondant à un déplacement élémentaire δl sera noté δW et non dW, de façon à bien indiquer que δW n'est pas égal à la variation élémentaire d'une fonction d'état: **δW = F . δl**

La force F s'exerçant sur le piston de surface S peut s'exprimer par :

$$\mathbf{F} = -\mathbf{P}_{ext} \mathbf{S} \quad \text{donc} \quad \delta W = -\mathbf{P}_{ext} \mathbf{S} \delta l \quad \Rightarrow \quad \delta W = -P_{ext} dV$$

Considérons un piston infiniment léger de surface S, se déplaçant sans frottements dans un cylindre contenant n moles d'un gaz parfait.



On suppose que le piston subit un petit déplacement dl . (par exemple au cours d'une réaction chimique se produisant avec une variation du nombre de moles gazeuses). Le travail élémentaire échangé s'écrit alors : $\delta W = -P_{ext}dV$

Si $dl > 0$, il y a expansion du gaz et $dV > 0$,

alors $\delta W < 0$: le système fournit du travail contre P_{ext}

Si $dl < 0$, il y a compression du gaz et $dV < 0$

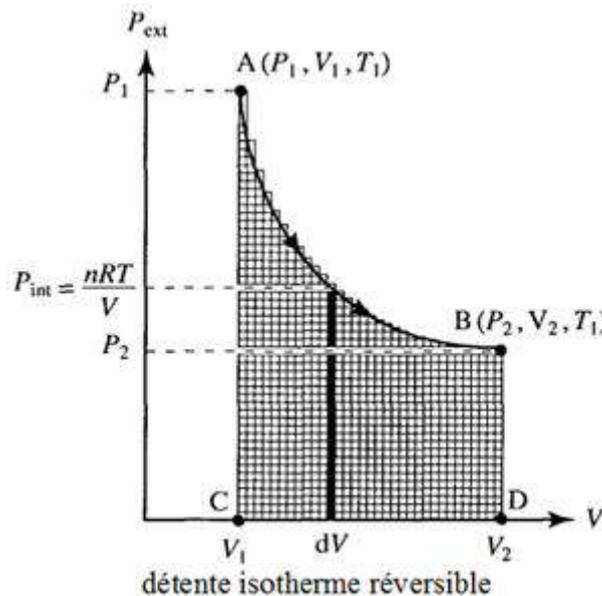
alors $\delta W > 0$: le système reçoit du travail du milieu extérieur

Si $dl = 0$: le piston est à l'équilibre, alors $\delta W = 0$.

II.2.2.. Calcul du travail pour une transformation isotherme

Soit n moles d'un gaz parfait enfermé dans un cylindre à l'état initial P_1, V_1, T_1 . Considérons le passage isotherme de ce système à un état final défini par P_2, V_2, T_2 . Cette transformation peut être effectuée de façon réversible ou irréversible.

a. Expansion (détente) isotherme réversible



La transformation s'effectue à travers une succession d'étapes. La variation des variables P et V entre deux étapes successives est infinitésimale :

$$\delta W_{rév} = -P_{ext}dV = -P_{int}dV \quad (\text{état d'équilibre à tout instant } P_{ext} = -P_{int})$$

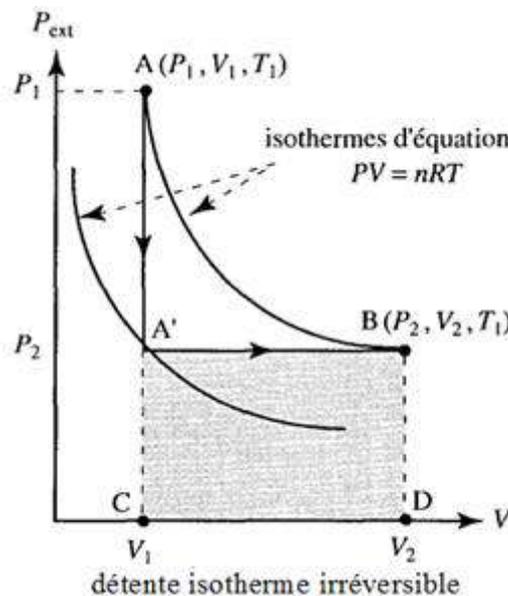
$$W_{rév} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{int} dV \quad \text{avec} \quad P_{int} = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{soit} \quad W_{rév} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} < 0$$

b. Expansion (détente) isotherme irréversible

La transformation s'effectue en deux temps. La pression extérieure passe de P1 à P2 puis l'expansion du gaz s'effectue de façon irréversible (en une seule étape) contre la pression P2 constante. Le travail effectué par le système est égal à l'aire définie par le rectangle A'CDB.

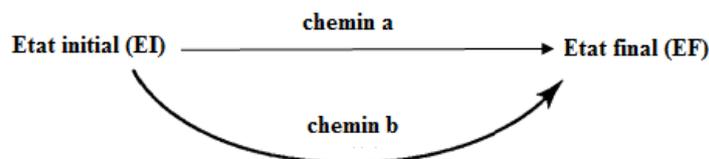


$$\delta W_{irrév} = -P_{ext}dV = -P_2dV$$

D'où: $W_{irrév} = -P_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_2(V_2 - V_1)$

IV. ÉNERGIE INTERNE

Considérons la transformation d'un système fermé d'un état initial (EI) à un état final (EF) en suivant deux chemins différents a et b :



D'après le premier principe, qui affirme que la variation de la quantité d'énergie totale (Q + W) est la même quel que soit le chemin suivi, nous pouvons écrire :

$$(Q_a + W_a) = (Q_b + W_b) = Cte$$

A la somme ($Q + W$) correspond la variation d'une fonction d'état appelée **énergie interne** et notée U . C'est une fonction extensive. Pour une transformation finie, on écrit donc :

$$\Delta U = U_{EF} - U_{EI} = |Q + W|_{EI}^{EF}$$

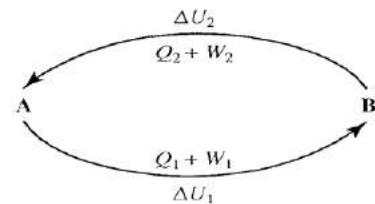
Cette définition de l'énergie interne nous permet de reformuler le premier principe d'une façon générale :

Il existe une fonction d'état appelée énergie interne, U . La variation ΔU de cette énergie au cours d'une transformation est égale à la somme du travail et de la chaleur échangés avec le milieu extérieur.

IV.1. Transformation cyclique

Au cours d'une transformation cyclique, le système revient à l'état initial.

$$\Delta U = U_A - U_A = 0$$



IV.2. Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique, un système ne peut pas échanger de chaleur avec le milieu extérieur ($\delta Q = 0$) :

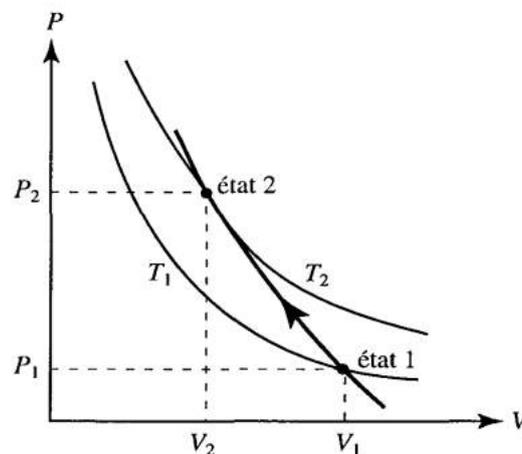
$$dU = \delta Q + \delta W = \delta W = -P_{\text{ext}}dV$$

or $\delta W_{\text{ad}} = nC_v dT$ avec n , nombre total de moles

$$W_{\text{ad}} = nC_v \Delta T = nC_v (T_2 - T_1) \quad \text{si } C_v \text{ conserve une valeur constante dans l'intervalle } \Delta T.$$

Pour une mole d'un gaz parfait

$$W_{\text{ad}} = C_v (T_2 - T_1) = \frac{C_v}{R} (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$



Transformation adiabatique d'un gaz

Dans le cas d'une transformation réversible, nous pouvons écrire :

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

soit
$$C_v dT = -\frac{RT}{V} dV$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

et après intégration

$$\ln T = -\frac{R}{C_v} \ln V + \text{cte}$$

$$\ln \frac{T_1}{T_2} = -\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{R}{C_v}}$$

et finalement

$$TV^{\left(\frac{R}{C_v}\right)} = \text{cte}$$

Posons $T = \frac{PV}{R}$ on obtient $\left(\frac{PV}{R}\right)V^{\frac{R}{C_v}} = \text{cste}$

Et par suite $PV^{\left(\frac{C_v+R}{C_v}\right)} = R\text{cste} = \text{cte}$

$C_v + R = C_p$ **Relation de Mayer**

donc $PV^{\left(\frac{C_p}{C_v}\right)} = \text{cte}$

ainsi $PV^\gamma = \text{cte}$ avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Attention, cette relation n'est valable que pour la **transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait**.

IV.3. Transformation à volume constant

D'après le premier principe, une variation élémentaire dU de U s'écrit :

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

$$\delta W = -P_{ext}dV = 0 \quad \text{car (car } V=\text{cte)}$$

La variation d'énergie interne se réduit donc à la quantité de chaleur échangée :

$$dU = \delta Q$$

$$\Delta U = Q = \int nC_v dT$$

Dans ce cas, l'énergie thermique Q échangée à volume constant ne dépend que de l'état final et l'état initial du système étudié parce que sa variation est déterminée par celle d'une fonction d'état U.

IV.4. Transformation à pression constante : l'enthalpie, fonction d'état

La plupart des transformations sont effectuées à pression constante et le plus souvent sous la pression atmosphérique. Le système peut alors échanger de la chaleur et du travail avec le milieu extérieur.

Pour une transformation élémentaire : $dU = \delta Q + \delta W$

avec : $\delta Q =$ chaleur échangée à P constante

$$\delta W = -P_{ext}dV = -PdV \quad \text{Puisque } P_{ext} = P$$

$$dU = \delta Q - PdV$$

Pour une évolution entre deux états 1 et 2 :

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q - PV_2 + PV_1 \Rightarrow Q = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

$$\text{(EF)} \qquad \text{(EI)}$$

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

La quantité de chaleur échangée sous pression constante est donc égale à la variation d'une nouvelle fonction, définie par : $H = U + PV$

Cette nouvelle fonction, appelée **enthalpie**, est une **fonction d'état** puisqu'elle est définie par des variables qui ne dépendent que de l'état du système (U, P et V).

$$\delta Q = dH = dU + d(PV) = dU + PdV \quad \text{car } P=\text{cte}$$

Et pour une transformation finie : $Q = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Cette relation est générale et peut donc être appliquée aux transformations réversibles comme aux transformations irréversibles.

IV.5. APPLICATION AUX RÉACTIONS CHIMIQUES

IV.5.1 Chaleur de réaction

Soit la réaction chimique :



On supposera le système fermé et la transformation monotherme ($T_{EI} = T_{EF} = T_{ext}$) pour un avancement ξ .

Soit Q la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur (à pression constante ou à volume constant) lors du passage du système chimique de l'état initial à l'état final. On appelle chaleur de réaction la quantité de chaleur élémentaire échangée (consommée ou libérée) par le système chimique considéré, à la température T et pour un avancement élémentaire $d\xi$ de la réaction :

$$Q_{réact} = \left(\frac{\delta Q}{\delta \xi}\right)_T$$

Les réactions chimiques s'effectuent généralement à volume constant ou à pression constante pour une température T donnée.

IV.5.2. Chaleur de réaction a pression constante Q_p

Considérons le système chimique précédent en évolution. Le premier principe nous permet d'écrire, pour un avancement élémentaire $d\xi$:

$$\begin{aligned} dH &= d(U+PV) = dU+d(PV) \\ &= \delta Q + \delta W + PdV + VdP \\ &= \delta Q - PdV + PdV + VdP \end{aligned}$$

Comme $P = P_{\text{ext}} = \text{constante}$, $V dP = 0$.

Alors : **$dH = \delta Q_p$**

Nous pouvons exprimer une variation élémentaire de la fonction enthalpie $H(T,P,\xi)$ comme :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

A T et P constantes :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi = \delta Q_p$$

soit :

$$Q_p = \sum_i \nu_i H_{m,i} = \Delta_r H$$

avec $H_{m,i}$ enthalpie molaire du constituant A_i ; et ν_i ; coefficient stœchiométrique algébrique. Le terme $\Delta_r H$, **enthalpie de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isobare pour un avancement ξ , de la réaction ramené à une mol.

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est :

$$\Delta H_T = Q_p = \xi \cdot \Delta_r H_T$$

$\Delta_r H_T$ est l'enthalpie de réaction à la température T par unité d'avancement (pour $\xi = 1 \text{ mol}$).

IV.5.3. Chaleur de réaction à volume constant Q_v

Considérant toujours la réaction précédente, nous pouvons écrire, d'une part :

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

avec $\delta W = -PdV = 0$ ($V = \text{cte}$)

$$\mathbf{dU = \delta Q_v}$$

et d'autre part, la différentielle de la fonction

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

soit à T et V constants : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi = \delta Q_p$

$$Q_v = \sum_i \nu_i U_{m,i} = \Delta_r U$$

Le terme $\Delta_r U$, **énergie interne de réaction**, représente la quantité de chaleur échangée par le système chimique dans les conditions monotherme et isochore pour un avancement ξ , de la réaction ramené à une mol.

La chaleur échangée par un système réactionnel pour un état d'avancement donné est :

$$\Delta U_T = Q_v = \xi \cdot \Delta_r U_T$$

$\Delta_r U_T$ est l'énergie interne de la réaction à la température T par unité d'avancement (pour $\xi = 1 \text{ mol}$).

Chaleur de réaction à P constante: $Q_p = \xi \cdot \Delta_r H_T$

Chaleur de réaction à V constant: $Q_v = \xi \cdot \Delta_r U_T$

$\Delta_r H_T > 0$ (ou $\Delta_r U_T > 0$) : **réaction endothermique** (la réaction consomme de la chaleur)

$\Delta_r H_T < 0$ (ou $\Delta_r U_T < 0$) : **réaction exothermique** (la réaction libère de la chaleur)

$\Delta_r H_T = 0 = \Delta_r U_T$: **réaction athermique** (pas d'échange de chaleur).

L'expression $Q_p = Q_v + \Delta(\nu_g RT)$ s'écrit dans le cas d'une réaction faisant intervenir des gaz:

$$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T + (\Delta \nu_g) RT \quad \text{avec : } \Delta \nu_g = [\sum \nu_j (\text{produit(g)}) - \sum \nu_i (\text{réactif(g)})]$$

Dans le cas d'un système hétérogène, la variation du volume des phases condensées (solide ou liquide) est très faible devant celui des gaz. Seuls les constituants gazeux interviennent, donc, dans le calcul de $\Delta \nu_g$.

Réactions en phases condensées : Dans le cas où tous les constituants du système sont à l'état solide ou liquide on a : $Q_p = Q_v$

Exemples

$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\Delta \nu_g = 1 - (2+1) = -2$	$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 2RT$
$2\text{Na}(\text{s}) + \text{C}(\text{gr}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	$\Delta \nu_g = 0 - (3/2) = -3/2$	$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T - 3/2 RT$
$\text{C}(\text{gr}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta \nu_g = 1 - 1 = 0$	$\Delta_r H_T = \Delta_r U_T$

Exercice 1

Calculer la chaleur échangée à P cte lorsqu'on fait réagir 4 moles de H_2 et 2 moles de O_2 gazeux pour donner $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ en utilisant l'une ou l'autre des deux façons d'écrire l'équation de la réaction.



Corrigé

on calcul d'abord les avancements des deux réactions :

$$\text{Réaction 1: } \xi_{\text{max}1} = 2\text{mol}$$

$$\text{Réaction 2: } \xi_{\text{max}2} = 4\text{mol}$$

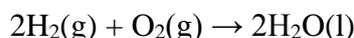
La quantité de chaleur dégagée est:

$$\text{Réaction 1: } Q_p = \xi_1 \cdot \Delta_r H_1 = (2) \cdot (-570,4) = -1140,8\text{kJ}$$

$$\text{Réaction 2: } Q_p = \xi_2 \cdot \Delta_r H_2 = (4) \cdot (-285,2) = -1140,8\text{kJ.}$$

Exercice 2

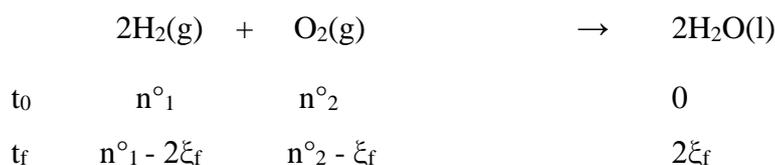
Calculer la chaleur libérée lors de la formation de 1,5kg d'eau liquide à $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{bar}$, selon la réaction:



Calculer la variation de l'énergie interne standard de la réaction $\Delta_r U^\circ_{298\text{K}}$.

On donne: Enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -570,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Corrigé



$$2\xi_f = m/M = 1500/18 \rightarrow \xi_f = 41,66 \text{ mol.}$$

La quantité de Chaleur libérée à pression constante est:

$$Q_p = \xi_f \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} = -23766,7 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{K}} = \Delta_r H^\circ_{298\text{K}} - (\Delta v_g)RT \quad \text{avec} \quad \Delta v_g = 0 - 3 = -3$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{K}} = [-570,4] - [(-3) \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298]$$

$$\Delta_r U^\circ_{298\text{K}} = -563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

IV.5.4. Etat standard

L'étude de l'évolution d'un système réel se fait par comparaison avec un système fictif associé appelé système standard

- Pour un gaz ou un mélange gazeux, l'état standard est celui du gaz parfait « $PV=nRT$ » à la pression $P = 1\text{bar}$ et à la température T .
- Pour un constituant en phase condensée (liquide ou solide), l'état standard est celui du corps pur dans le même état physique à la température T et à $P = 1\text{bar}$.

- L'état standard de référence d'un élément chimique est l'état standard du corps pur simple le plus stable, dans son état physique le plus stable à la température T et P = 1bar. 1bar = 10⁵ Pa (1N/m²) et 1atm = 1.013bar.

Exemples

Etat standard de référence de quelques éléments à T = 25°C:

Gaz: O₂ (g), Cl₂ (g) , H₂ (g)...

Liquides: Br₂ (l), Hg(l)...

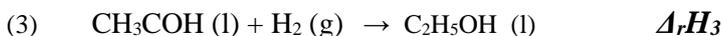
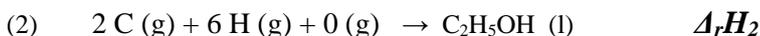
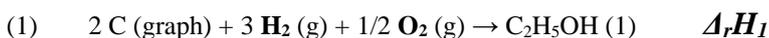
Solides: C(graphite), S(s), Fe(s), Cu(s) ...

IV.5.5. Enthalpies de formation $\Delta_f H_f$

L'enthalpie de formation d'un composé chimique est par définition la variation d'enthalpie associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à pression constante, à partir de ses corps purs simples constitutifs pris dans leur état physique le plus stable dans les conditions de la réaction. Son symbole est: $\Delta_f H_T$ (kJ.mol⁻¹).

Exemple

Chacune des trois réactions suivantes conduit à la formation d'éthanol liquide :

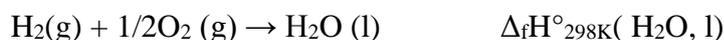
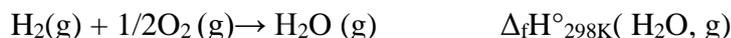


- (4) mais seule la réaction (1) satisfait à la définition de l'enthalpie de formation de l'éthanol : $\Delta_r H_1 = \Delta_f H_T(C_2H_5OH, l) = -277,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (sous P = 1 bar à 298 K)

IV.5.6. Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_T$

C'est l'enthalpie de formation d'une mole d'une substance chimique dans un état standard à partir des corps purs simples pris dans leur état standard de référence.

Exemples (à 298 K et P = 1bar)



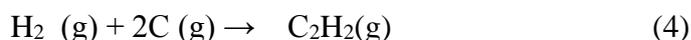
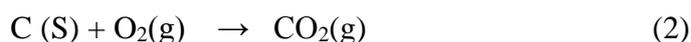
L'enthalpie de formation des corps simples dans leur état standard de référence à une température T, est égale à zéro.

Exemple

$\Delta_f H^\circ_T(O_2, g) = 0$ quelque soit T.

Exercice 3

Les réactions suivantes sont-elles des réactions standard de formation à 25°C?



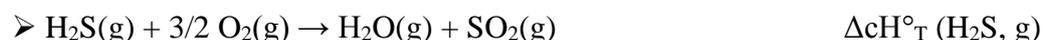
Corrigé

- (1) non, car H (g) et O (g) ne sont pas les états stables pour les éléments hydrogène et oxygène à P=1bar et T = 298K.
- (2) oui, en précisant le carbone à l'état graphite qui est la variété la plus stable à P=1bar et T = 298K.
- (3) non, car CO n'est pas un corps simple, c'est un corps composé.
- (4) non, car l'état atomique et gazeux du carbone n'est pas l'état le plus stable à P=1bar et T = 298K.

IV.5.7. Réaction standard de combustion:

La combustion est une réaction d'oxydation exothermique ($Q < 0$) d'un combustible par un comburant (dioxygène O_2 pur ou air), (Déclenchée par une étincelle donnant l'énergie d'activation).

Exemple de réactions

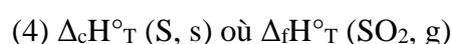
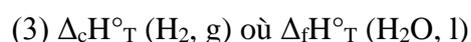
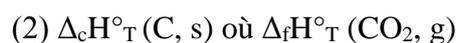


Exercice 4

Que représentent les enthalpies standard des réactions suivantes?

- (1) $2\text{C}_2\text{H}_2\text{(g)} + 5\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 4\text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
- (2) $\text{C(S)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$
- (3) $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O(l)}$
- (4) $\text{S(S)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{SO}_2\text{(g)}$

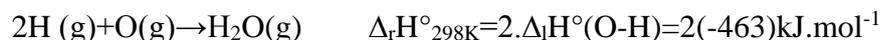
Corrigé



IV.5.8. Enthalpie standard de liaison ou Energie de Liaison

C'est la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de liaisons à partir des atomes isolés à l'état gazeux, sous une pression de 1bar à la température T.

Exemples



$\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}$ est négative car la formation d'une liaison est toujours exothermique.

On définit *l'énergie de dissociation* d'une liaison chimique comme étant l'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison : $\Delta_{\text{diss}}\text{H}^{\circ} = -\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}$ Unité: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

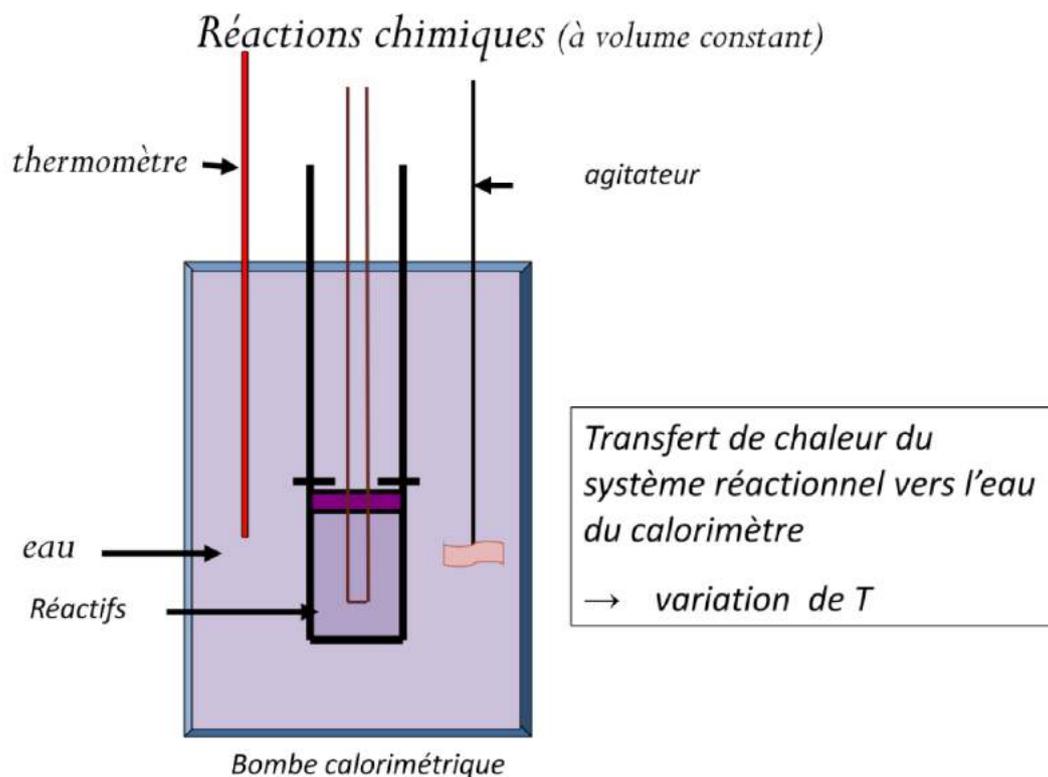
V. DETERMINATION DE CHALEUR DE REACTION

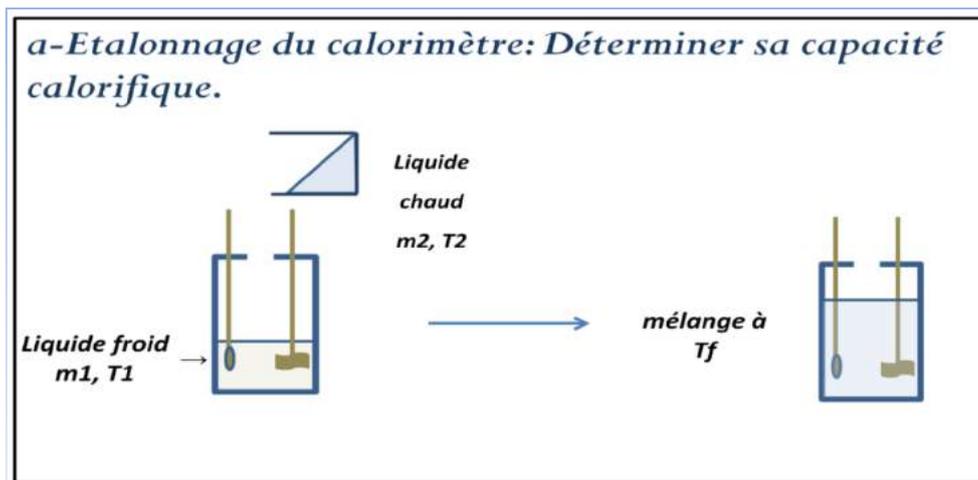
V. 1. Méthode expérimentale: Calorimétrie

Les chaleurs de réactions sont souvent déterminées expérimentalement par des mesures calorimétriques à P constante ou à V constant (à V = cte on a une bombe calorimétrique)

Calorimètre : C' est un récipient thermiquement isolé de l'extérieur. La chaleur produite par la réaction sert à élever la température du système.

La mesure de chaleur de réaction par calorimétrie s'applique aux réactions rapides, totales, uniques et exothermiques.

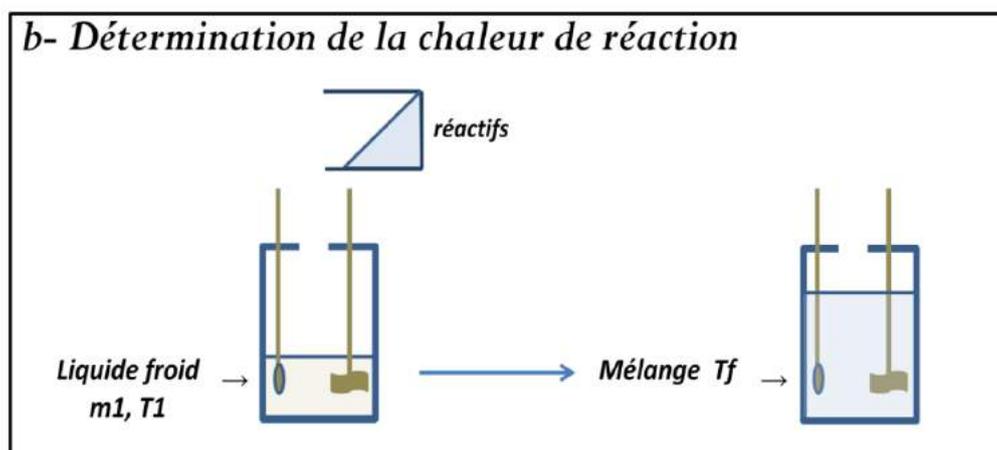




Paroi adiabatique $\rightarrow \Sigma Q_i = 0$ (pertes de chaleur négligeables)

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) + (C_{cal})(T_f - T_1) = 0$$

C_{cal} : Capacité calorifique du calorimètre



Paroi adiabatique $\rightarrow \Sigma Q_i = 0$

Si la quantité de chaleur absorbée par les produits de réaction est négligeable, on a:

$$Q_{\text{Syst.réact}} + m_1 c_1 (T_f - T_1) + (C_{cal})(T_f - T_1) = 0$$

$Q_{\text{Syst.réact}}$: quantité de chaleur dégagée par le système réactionnel.

Réaction à P cte: $Q_{\text{Syst.réact}} = \Delta H = \xi \Delta_r H$

Réaction à V cte: $Q_{\text{Syst.réact}} = \Delta U = \xi \Delta_r U$.

V.2. Méthodes indirectes utilisant la loi de Hess

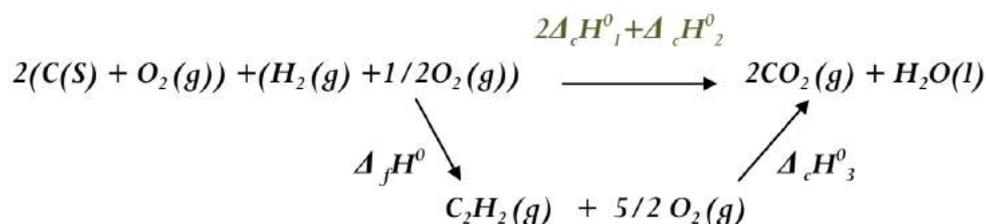
V.2.1. Cycle de transformations (Diagramme de Hess)

Loi de Hess : La chaleur d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système chimique. Elle est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires.

L'enthalpie standard d'une réaction est la combinaison linéaire des enthalpies standards des réactions qui la constituent.

Exemple

Déterminer de l'enthalpie standard de formation de l'acétylène gazeux en utilisant les chaleurs de combustions de C(s) , H₂ (g) et de C₂H₂(g):



On a alors: $2 \Delta_c H^\circ_1 + \Delta_c H^\circ_2 = \Delta_f H^\circ + \Delta_c H^\circ_3$.

D'où : $\Delta_f H^\circ = 2 \Delta_c H^\circ_1 + \Delta_c H^\circ_2 - \Delta_c H^\circ_3$

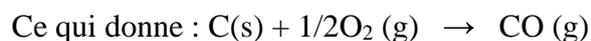
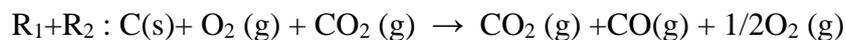
V.2.2. Combinaison de réactions

Exemple

Trouver l'enthalpie standard de la réaction suivante:



en utilisant les réactions suivantes:

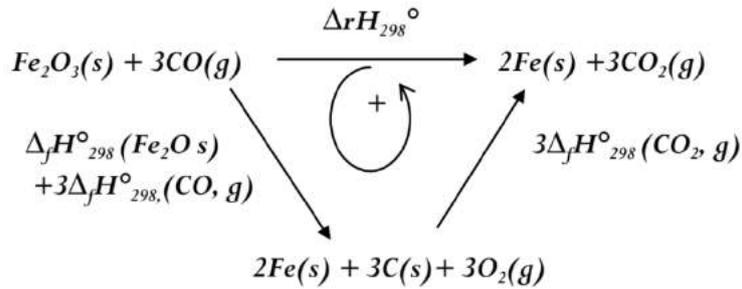


Alors :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_1 + \Delta_r H^\circ_2 = - 393,5 + 283 = - 110,5 \text{ kJ}$$

V.2.3. Utilisation des enthalpies standards de formation

On peut déterminer les enthalpies de réaction en utilisant les enthalpies standards de formation.



$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}, \text{g}) + \Delta_r H_{298}^\circ - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}, \text{s}) = 0$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}(\text{s})) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}(\text{g}))$$

On déduit que :

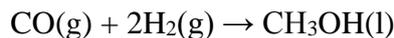
$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ(\text{produits}) - \sum v_j \Delta_f H^\circ(\text{réactifs})$$

Cette expression peut être utilisée sans faire le cycle de transformations.

V.2.4. Utilisation des enthalpies standard de combustion

$$\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_c H^\circ(\text{réactifs}) - \sum v_j \Delta_c H^\circ(\text{produits})$$

Exemple:

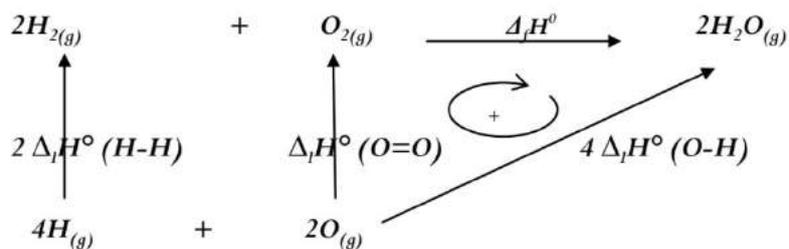


$$\Delta_r H^\circ = \Delta_c H^\circ(\text{CO}, \text{g}) + 2 \Delta_c H^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l})$$

V.2.5. Utilisation des énergies de liaison

a- Dans le cas d'une réaction ne faisant intervenir que des corps à l'état gazeux, l'enthalpie de réaction est donnée par l'expression:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_l H^\circ(\text{rompues}) - \sum \Delta_l H^\circ(\text{formées}) \text{ (produits et réactifs gazeux)}$$

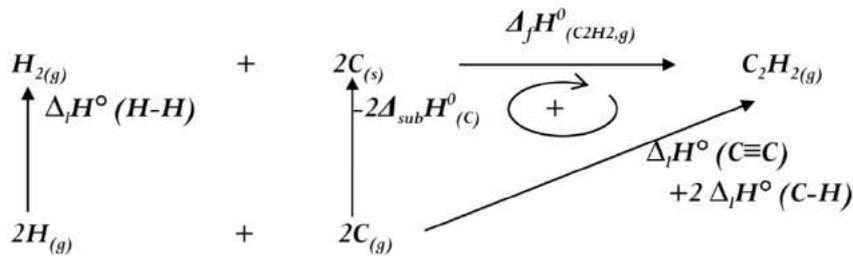


En appliquant la loi de Hess:

$$2\Delta_l H^\circ(\text{H-H}) + \Delta_l H^\circ(\text{O=O}) + \Delta_r H^\circ - 4 \Delta_l H^\circ(\text{O-H}) = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_l H^\circ(\text{O-H}) - 2\Delta_l H^\circ(\text{H-H}) - \Delta_l H^\circ(\text{O=O})$$

b-Si l'un des constituants se présente à l'état solide ou liquide, il faut tenir compte de sa transformation en gaz.



$$-2\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C}) + \Delta_f H^\circ(\text{H-H}) + \Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) = 0$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H^\circ(\text{C}\equiv\text{C}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{C-H}) - \Delta_f H^\circ(\text{H-H}) + 2\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C})$$

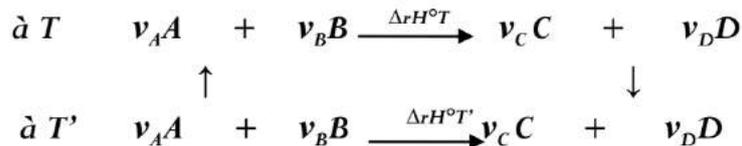
L'énergie d'une liaison dépend de son environnement dans la molécule, et varie légèrement d'une molécule à l'autre.

Les valeurs des enthalpies de liaison, données par les tables thermodynamiques, sont des valeurs moyennes sur plusieurs molécules. Par conséquent, le calcul des enthalpies de réactions $\Delta_r H^\circ$ à partir des énergies de liaisons donnent des résultats moins précis que ceux déterminés à partir des enthalpies de formation ou de combustions. Celles-ci sont, souvent, déterminées expérimentalement et pour une substance donnée.

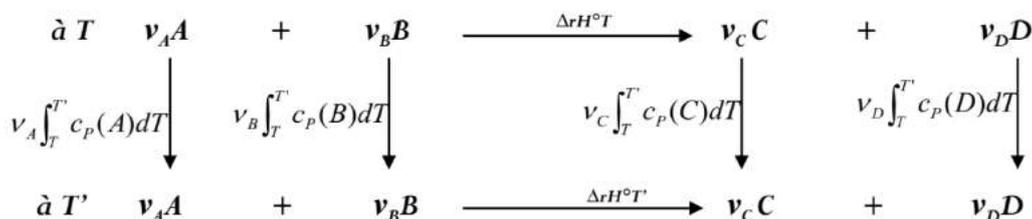
VI. EFFET DE LA TEMPERATURE

L'enthalpie d'une réaction est définie pour une température donnée T. On peut déterminer la valeur de l'enthalpie de cette réaction à une autre température T' par la construction d'un *diagramme de Hess*.

Soit les réactions aux températures T et T' :



On suppose que $C_p(A)$, $C_p(B)$, $C_p(C)$ et $C_p(D)$ sont les chaleurs molaires à pression constante des constituants.



Si les chaleurs molaires sont indépendantes de la température, l'expression de $\Delta_r H^\circ T$ sera:

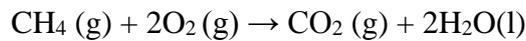
$$\Delta_r H^\circ T = \Delta_r H^\circ T' + [[\nu_C C_p(C) + \nu_D C_p(D)] - [\nu_A C_p(A) + \nu_B C_p(B)]](T - T')$$

$$\Sigma \nu_j c_p(\text{produit}_j) \quad \Sigma \nu_i c_p(\text{réactif}_i)$$

$$\Delta_r H^\circ T = \Delta_r H^\circ T' + \Delta_r C_p \Delta T$$

C'est la loi de KIRCHHOFF (sans changement d'état physique des constituants).

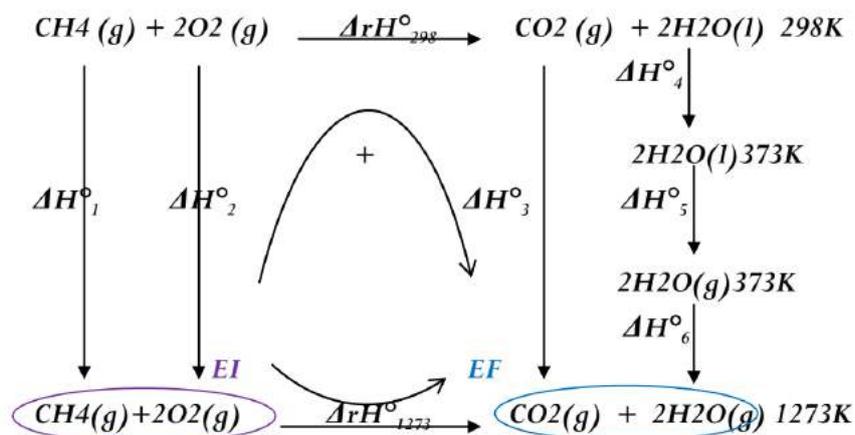
L'enthalpie molaire de combustion de méthane à 25°C et P = 1bar est égale à -212,8 kcal. Calculer l'enthalpie molaire de combustion du méthane à P = 1bar et à T= 1273 K.



On donne les chaleurs molaires (supposées constantes entre 298 et 1273K) des corps suivants:

élément	CH ₄ , g	O ₂ , g	CO ₂ , g	H ₂ O,g	H ₂ O, l
Cp (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)	13,2	7,6	11,2	9,2	18,0

$$\Delta_v H_{373}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 9,7 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$



$$\Delta_r H_{1273}^0 = -(\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0) + \Delta_r H_{298}^0 + (\Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + \Delta H_5^0 + \Delta H_6^0)$$

$$\Delta H_1^0 = \int_{298}^{1273} C_{p(\text{CH}_4(\text{g}))} dT \quad \Delta H_2^0 = 2 \int_{298}^{1273} C_{p(\text{O}_2(\text{g}))} dT \quad \Delta H_3^0 = \int_{298}^{1273} C_{p(\text{CO}_2(\text{g}))} dT$$

$$\Delta H_4^0 = 2 \int_{298}^{373} C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))} dT \quad \Delta H_5^0 = 2 \Delta_{\text{vap}} H_{373}^0(\text{H}_2\text{O}) \quad \Delta H_6^0 = 2 \int_{373}^{1273} C_{p(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))} dT$$

CHAPITRE III :
APPLICATION DU DEUXIEME PRINCIPE DE
LA THERMODYNAMIQUE A LA REACTION
CHIMIQUE

Le premier principe de la thermodynamique exige la constance de l'énergie totale d'un système isolé, mais ne permet pas de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système.

I. SPONTANEITE ET PROBABILITE

I-1- Transformation spontanée

C'est une transformation qui a lieu sans intervention extérieure (en particulier, sans apport d'énergie). Elle a une tendance naturelle à se produire et ne peut se faire que dans un sens (sens unique).

L'état initial n'est pas un état d'équilibre. Une transformation spontanée se fait vers l'état le plus probable que puisse prendre le système.

Elle peut être rapide ou lente. C'est une transformation irréversible.

La transformation inverse est non spontanée c'est-à-dire qu'elle est impossible sans intervention du milieu extérieur.

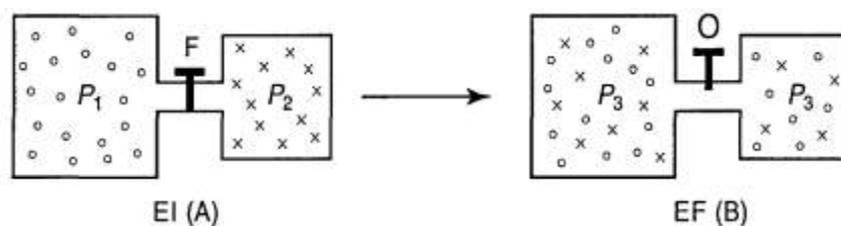
I-2- spontanéité et désordre

On peut remarquer que les états les plus probables sont les états les plus désordonnés.

Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre.

Exemple 1

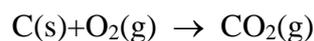
Lorsque l'on met en communication deux récipients contenant chacun un gaz différent, le mélange des deux gaz est spontané.



D'après le premier principe, la transformation $B \rightarrow A$ est possible. Mais en réalité on n'observe jamais la séparation de ces deux gaz sans intervention extérieure.

Exemple 2

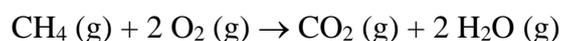
Il en est de même pour les systèmes chimiques. Un mélange carbone-oxygène conduit spontanément au dioxyde de carbone à 100°C :



La réaction inverse, bien qu'elle soit concevable d'après le premier principe, n'est jamais spontanée sans intervention extérieure.

Exemple 3

Le gaz naturel CH_4 donne une réaction de combustion spontanée dans l'air :



La réaction inverse n'est pas spontanée. Si c'était le cas, on pourrait produire un combustible à partir de produits abondants et bon marché et il n'y aurait donc plus de crise d'énergie. On peut généraliser ces constatations sans prolonger la liste des exemples :

Les transformations spontanées (ou naturelles) ne sont pas renversables dans les conditions où elles se produisent.

II. L'ENTROPIE ET LE DEUXIEME PRINCIPE

II-1- Entropie

Il existe une fonction d'état S appelée entropie, qui lors d'une transformation au sein d'un système et le milieu extérieur traduit le sens de l'évolution (ordre → désordre).

La variation de cette entropie entre deux états A et B est formulée par:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{Unité de S: } J.K^{-1}.mol^{-1}$$

II-2- Enoncé du deuxième principe

Au cours d'une transformation spontanée, l'entropie de l'univers (système + milieu extérieur), ne peut pas diminuer. Elle reste constante si la transformation est réversible. Elle augmente si la transformation est irréversible.

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$$

L'entropie est une mesure du désordre du système :

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

Comme les transformations naturelles (spontanées), ne se font jamais dans des conditions réversibles, l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter.

Transformations naturelles (irréversibles) → $\Delta S_{univ} \geq 0$

Contrairement à l'énergie, l'entropie ne se conserve pas, elle se crée si la transformation est irréversible: $\Delta S_{univ} = \Delta_i S \geq 0$.

Au cours d'une transformation du système de l'état 1 à l'état 2,

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = (S_2 - S_1) + \Delta S_{ext} = \Delta_i S \geq 0$$

L'entropie créée au cours d'une transformation irréversible $\Delta_i S$ peut s'exprimer par:

$$\Delta_i S = \frac{Q_{rev}}{T} - \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Où Q_{rev} est la chaleur échangée au cours de la transformation supposée réversible, et Q_{irrev} la chaleur échangée au cours de la transformation réelle irréversible.

Condition de spontanéité : $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} \geq 0$

Transformation réversible

La détente (expansion) isotherme réversible d'un gaz parfait constitue un exemple illustratif simple. Sachant que $\Delta U = f(T)$ (d'après la loi de Joule) :

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0$$
$$Q_{rev} = -W_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

La variation d'entropie du système qui accompagne l'expansion du gaz s'écrit donc :

$$\Delta S_{sys} = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

La transformation étant réversible, le travail fourni par le système sera égal au travail reçu par le milieu extérieur. Par conséquent la chaleur reçue par le système est égale à la chaleur cédée par le milieu extérieur :

$$Q_{ext} = -Q_{sys} = -Q_{rev} = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

D'où :

$$\Delta S_{ext} = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Et

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S_{univ} = 0$$

L'augmentation de l'entropie du système est égale à la diminution de l'entropie du milieu extérieur, par conséquent l'entropie de l'univers reste constante. ***Il y a conservation de l'entropie de l'univers au cours d'une transformation réversible.***

Exercice d'application

Calculer la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait au cours d'une détente réversible et isotherme, la pression passant de P_1 à P_2 (application numérique pour $n = 0,5$ mol, $P_2 = P_1 / 4$). Le résultat est-il en accord avec le second principe ?

Corrigé

La variation d'entropie du système vaut : $\Delta S_{sys} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Pour un gaz parfait : $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$

$$\Delta S_{sys} = nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = 0,5R \ln 4 = 5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

La détente étant réversible : $\Delta S_{ext} = -\frac{Q_{rev}}{T} = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = -nR \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$

D'où : $\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = 0$ en accord avec le second principe.

Transformation irréversible

Considérons cette fois-ci la détente isotherme et irréversible d'un gaz parfait. La variation d'entropie du système au cours de cette transformation irréversible sera la même que celle de la transformation réversible évoluant du même état initial au même état final :

$$\Delta S_{ext} = -\frac{Q_{rev}}{T} = -\frac{W_{rev}}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$

Puisque la transformation est isotherme, on a aussi :

$$\Delta U = Q_{rev} + W_{rev} = 0$$

$$Q_{\text{irr\u00e9v}} = -W_{\text{irr\u00e9v}} = P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Et donc pour le milieu ext\u00e9rieur :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q_{\text{irr\u00e9v}}}{T} = \frac{W_{\text{irr\u00e9v}}}{T} = -\frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} < 0$$

Sachant que : $|W_{\text{r\u00e9v}}| > |W_{\text{irr\u00e9v}}|$ et $Q_{\text{r\u00e9v}} > Q_{\text{irr\u00e9v}}$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = \frac{Q_{\text{r\u00e9v}} - Q_{\text{irr\u00e9v}}}{T} = \frac{|W_{\text{r\u00e9v}}| - |W_{\text{irr\u00e9v}}|}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \frac{P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)}{T} > 0$$

On retrouve donc l'affirmation du second principe selon lequel il y a cr\u00e9ation d'entropie pour une transformation irr\u00e9versible : $\Delta S_{\text{univ}} > 0$.

III. ENTROPIE ABSOLUE

Contrairement \u00e0 l'\u00e9nergie interne et l'enthalpie, qui ne peuvent \u00eatre d\u00e9finies que d'une fa\u00e7on relative, l'entropie d'un corps pur peut \u00eatre calcul\u00e9e de fa\u00e7on absolue.

L'origine est choisie sur la base de la signification physique de l'entropie: \u00c0 0 K, tous les corps purs sont \u00e0 l'\u00e9tat solide sous une forme cristalline parfaitement ordonn\u00e9e.

A la temp\u00e9rature du z\u00e9ro absolu ($T = 0$ K), l'entropie de tout corps pur sous forme d'un cristal parfait est nulle.

III-1-Variation de l'entropie avec la temp\u00e9rature

Cas d'\u00e9chauffement sans changement d'\u00e9tat

L'\u00e9l\u00e9vation de la temp\u00e9rature provoque l'augmentation de l'agitation thermique des mol\u00e9cules, et donc, l'augmentation du d\u00e9sordre. Par cons\u00e9quent, l'entropie augmente:

Si $T \uparrow \rightarrow$ d\u00e9sordre $\uparrow \rightarrow S \uparrow \rightarrow \Delta S > 0$

Si l'augmentation de la temp\u00e9rature se fait \u00e0 pression constante, la chaleur \u00e9chang\u00e9e sera:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Et la variation d'entropie sera:

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

(dans le cas de $V = \text{Cte}$, on remplace C_p par C_v)

Cas de changement d'\u00e9tat (\u00e0 la temp\u00e9rature du changement d'\u00e9tat)

Le changement d'\u00e9tat est accompagn\u00e9 d'une variation de l'entropie, puisque le d\u00e9sordre augmente dans le sens: Solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz.

$$\text{Fusion: } S \rightarrow L \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}}$$

$$\text{Ebullition: } L \rightarrow G \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta_{eb}H}{T_{eb}}$$

$$\text{Sublimation: } S \rightarrow G \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta_{sub}H}{T_{sub}}$$

$\Delta H_{fus}, \Delta H_{eb}$ et ΔH_{sub} sont les chaleurs latentes de changement d'état.

T_{fus}, T_{eb} et T_{sub} sont les températures de fusion, d'ébullition et de sublimation respectivement.

III-2-Calcul de l'entropie absolue

L'entropie absolue d'un corps pur à une température quelconque est calculée en tenant compte des termes dus à l'échauffement et des termes dus aux changements d'état:

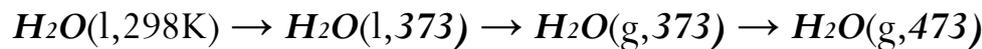
$$S_A^\circ(T_1) = S_A^\circ(0K) + \int_0^{T_k} \frac{C_p(A_{E1}, T)}{T} dT + \frac{\Delta_k H^\circ}{T_k} + \int_{T_k}^{T_1} \frac{C_p(A_{E2}, T)}{T} dT$$

Avec: $S_A^\circ(0K)=0$

k: transition de phase = changement d'état (fusion, vaporisation...).

E_1, E_2 : différents états physiques.

Exemple: $S_{473, H_2O(g)}$



$$S_{H_2O(g)}^\circ(473) = S_{H_2O(l)}^\circ(298) + \int_0^{373} \frac{C_p(H_2O, l)}{T} dT + \frac{\Delta_{eb}H^\circ}{373} + \int_{373}^{473} \frac{C_p(H_2O, g)}{T} dT$$

IV. ENTROPIE DE REACTION CHIMIQUE

IV-1-Calcul de l'entropie standard d'une réaction



$$\text{On a: } \Delta_r S^\circ_T = (v_c S^\circ_T(C) + v_d S^\circ_T(D)) - (v_a S^\circ_T(A) + v_b S^\circ_T(B))$$

$$\Delta_r S^\bullet_T = \sum v_i S^\bullet_i T (\text{produits}) - \sum v_j S^\bullet_j T (\text{réactifs})$$

Attention:

Même les corps simples ont une entropie S° non nulle (à $T > 0$ K).

$$S^\circ_{298}(Al, s) = 28,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S^\circ_{298}(O_2, g) = 205,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

IV-2- Prévion du signe de $\Delta_r S^\bullet_T$

On peut prévoir d'une façon qualitative le signe de l'entropie standard de réaction sachant que le désordre augmente lors du passage de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux.

Exemple :



Dans cette réaction, 4 moles de gaz (réactifs) → 2 moles de gaz (produits), le désordre diminue car le nombre de moles de gaz diminue, et donc $\Delta_r S < 0$



La variation du nombre de moles de gaz est nulle, ce qui correspond à une variation très faible d'entropie.

IV-3- Conditions de température pour qu'une réaction soit spontanée

La réaction peut avoir lieu spontanément si : $\Delta_r S^\circ + \Delta_{\text{ext}} S^\circ > 0$

$$\bullet \Delta_r S^\circ = \sum v_i S^\circ_i (\text{produits}) - \sum v_j S^\circ_j (\text{réactifs}) \text{ (calculée à } 298\text{K)}$$

$$\bullet \Delta_{\text{ext}} S^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T} \quad \text{avec } (\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i (\text{produits}) - \sum v_j \Delta_f H^\circ_j (\text{réactifs}))$$

La variation de l'entropie de l'extérieur $\Delta_{\text{ext}} S^\circ$ est liée au transfert de chaleur entre le système et l'extérieur.

$$\text{On a} \quad \Delta_r S^\circ + \Delta_{\text{ext}} S^\circ > 0$$

$$\text{Donc} \quad \Delta_r S^\circ - \frac{\Delta_r H^\circ}{T} > 0$$

$$\text{alors} \quad \Delta_r S^\circ > \frac{\Delta_r H^\circ}{T}$$

IV-4-Entropie standard de formation $\Delta_f S^\circ_T$

C'est la variation d'entropie standard qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

IV-5-Variation de l'entropie de réaction en fonction de la température :

Cas sans changement d'état

$$\text{A pression constante :} \quad dS = \frac{C_p dT}{T}$$

$$\text{A } P=1\text{atm} \quad \Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

Par intégration en considérant les C_p constantes on obtient :

$$\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ_{T_0} + \Delta C_p \ln \frac{T}{T_0}$$

On fait très souvent l'approximation de négliger la variation de S avec T .

Cas avec changement d'état

Dans ce cas il y'aura des termes supplémentaires dus aux variations d'entropie accompagnant les changements d'état physique.

CHAPITRE IV :
L'ENTHALPIE LIBRE – EQUILIBRE
CHIMIQUE

I. L'enthalpie libre (Fonction de Gibbs)

La condition de spontanéité $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$, peut s'écrire sous la forme :

$$T\Delta S_{\text{syst}} - \Delta H_{\text{syst}} > 0$$

ou

$$\Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}} < 0$$

On pose :

$$\Delta G = \Delta H_{\text{syst}} - T\Delta S_{\text{syst}}$$

Alors pour une transformation spontanée on a : $\Delta G < 0$.

On définit alors une fonction d'état appelée enthalpie libre ou fonction de Gibbs:

$$G = H - TS$$

Au cours d'une transformation spontanée à pression et température constantes, l'enthalpie libre d'un système diminue. Lorsque G atteint une valeur minimale, le système sera à un état d'équilibre.

I-1- Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ_T$

Peut être calculée à partir des deux expressions :

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T\Delta_r S^\circ_T$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum v_i \Delta_f G^\circ_T (\text{produits } i) - \sum v_j \Delta_f G^\circ_T (\text{réactifs } j)$$

$\Delta_f G^\circ_T$: C'est la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'un composé à partir de ses constituants pris dans leur état standard de référence.

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T\Delta_f S^\circ_T$$

$\Delta_f G^\circ_T$ d'un corps pur dans son état standard de référence est nulle à toute température.

I-2-Critères d'évolution d'un système chimique (à P=Cte et T=Cte)

Si $\Delta_r G > 0$: Réaction thermodynamiquement défavorisée (n'est pas possible) Réaction non spontanée.

Si $\Delta_r G < 0$: Réaction thermodynamiquement favorisée(possible) Réaction spontanée

Si $\Delta_r G = 0$: Système à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

VI. L'enthalpie libre molaire – Equilibre

II-1-variation de l'enthalpie libre molaire avec la pression

La pression du système peut subir des variations qui ont un effet sur les gaz uniquement

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S$$

$$dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

or $\delta W = - P.dV$ et $\delta Q = T.dS$ pour un processus réversible

soit : $dU = \delta Q - P.dV = T.dS - P.dV$; $dG = V.dP - S.dT$

Pour une transformation isotherme, on peut écrire : $dG = V.dP$

Pour une variation finie de la pression de P1 à P2:

$$G_T^{P2} - G_T^{P1} = \int_{P1}^{P2} V dP = \int_{P1}^{P2} nRT \frac{dP}{P}$$

Pour n moles de gaz parfait :

$$G_T^{P2} - G_T^{P1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si on choisit $P_1 = 1 \text{ bar}$ (état standard), Pour une mole d'un gaz pur, l'enthalpie libre molaire à la pression P:

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \ln P$$

Pour une mole d'un gaz i dans un mélange, l'enthalpie libre molaire est fonction de la pression partielle P_i :

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \ln P_i$$

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

La relation applicable dans le cas de gaz parfaits, peut être généralisée aux systèmes quelconques avec ou sans phases condensées.

$$G_T^P(i) = G_T^\circ(i) + RT \ln a_i$$

a_i est l'activité du constituant i.

II-2- Equilibre chimique

II-2-1 Définition

Un système chimique est en état d'équilibre lorsqu'il est le siège d'une réaction inversible, une réaction qui n'est pas totale (réaction limitée).

L'établissement de l'équilibre nécessite la coexistence de tous les constituants, produits et réactifs à une température, une pression et avec des compositions uniformes et constantes dans le temps.

II-2-2- Loi d'action de masse

Considérons une réaction chimique en solution: $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

A l'équilibre, les concentrations des constituants vérifient la relation :

$$K_c = \frac{[C]^{\nu_C} \times [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} \times [B]^{\nu_B}}$$

K_c est la constante d'équilibre relative aux concentrations.

$[A]$ est la concentration molaire du constituant A

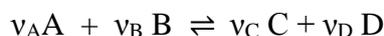
Dans le cas où les constituants sont à l'état gazeux, on utilise la constante d'équilibre relative aux pressions partielles.

$$K_p = \frac{P_C^{\nu_C} \times P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} \times P_B^{\nu_B}}$$

L'équation qui traduit la loi d'action de masse peut être généralisée aux systèmes hétérogènes en utilisant les activités :

$$K = \frac{a_C^{v_C} \times a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \times a_B^{v_B}}$$

II-3- Relation entre la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de réaction



$$\Delta_r G(T) = \sum v_i G_i(\text{produits}) - \sum v_j G_j(\text{réactifs})$$

$$\Delta_r G_T = v_C [G^\circ_T(C) + RT \ln(a_C)] + v_D [G^\circ_T(D) + RT \ln(a_D)] - v_A [G^\circ_T(A) + RT \ln(a_A)] - v_B [G^\circ_T(B) + RT \ln(a_B)]$$

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \frac{a_C^{v_C} \times a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \times a_B^{v_B}}$$

On pose :

$$Q_R = \frac{a_C^{v_C} \times a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \times a_B^{v_B}}$$

C'est le quotient réactionnel.

Si les constituants sont gazeux, les activités sont les pressions partielles à un instant donné.

$$Q_R = \frac{P_C^{v_C} \times P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} \times P_B^{v_B}}$$

Le système évolue jusqu'à atteindre l'équilibre. A l'équilibre les pressions partielles sont constantes, et Q_R atteint une valeur fixe qui est la valeur de la constante d'équilibre.

II-4-Critère de réaction spontanée :

On a :

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_R$$

1° Cas $\Delta_r G_T < 0 \leftrightarrow Q_R < K$ la réaction a lieu dans le sens 1

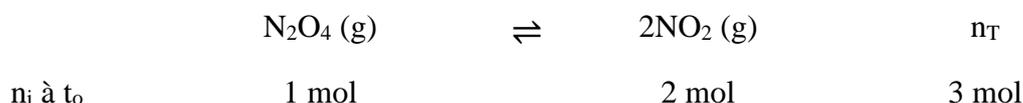
2° Cas $\Delta_r G_T > 0 \leftrightarrow Q_R > K$ la réaction a lieu dans le sens 2.

3° Cas $\Delta_r G_T = 0 \leftrightarrow Q_R = K$ le système est à l'équilibre $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K$

Alors
$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Exemple :

on donne pour l'équilibre suivant réalisé sous une pression de 1 bar : $K_{P, 403K} = 0.147$.



x_i à t_0	1/3	2/3
P_i	1/3 P_T	2/3 P_T

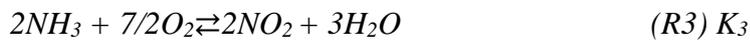
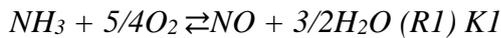
$$Q_R = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{4}{3} > K_P \text{ le système n'est pas en équilibre } \Rightarrow \text{il va évoluer dans le } \underline{\text{sens 2}}$$

II-5-Expression de la constante d'équilibre

Soient les équilibres réalisés en phase gazeuse :

$\frac{1}{2} I_2(g) + \frac{1}{2} H_2(g) \rightleftharpoons HI(g)$	$K_{P_1} = \frac{P_{HI}}{P_{I_2}^{1/2} \times P_{H_2}^{1/2}}$
$HI(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2(g) + \frac{1}{2} H_2(g)$	$K_{P_2} = \frac{P_{I_2}^{1/2} \times P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}} = \frac{1}{K_{P_1}}$
$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$	$K_{P_3} = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \times P_{I_2}} = K_{P_1}^2$
$HI(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2(g) + \frac{1}{2} H_2(g)$	$K_{P_4} = \frac{P_{H_2} \times P_{I_2}}{P_{HI}^2} = \frac{1}{K_{P_1}^2}$

Equilibres simultanés



$$(R3) = 2(R1) - 2(R2) \rightarrow K_3 = (K_1/K_2)^2$$

$$\Delta_r G_3^\circ = 2\Delta_r G_1^\circ - 2\Delta_r G_2^\circ$$

$$-RT \cdot \ln K_3 = 2(-RT \cdot \ln K_1) - 2(-RT \cdot \ln K_2)$$

$$\ln K_3 = 2\ln K_1 - 2\ln K_2 \rightarrow K_3 = (K_1/K_2)^2$$

I-6-Relation entre Kc et Kp

$$\text{Concentration molaire : } [A] = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT}$$

$$K_c = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}$$

$$\text{Pour un gaz parfait} \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta_r v}$$

$$\text{avec} \quad \Delta_r v = (v_D + v_C) - (v_A + v_B)$$

II-7-Relation liant la constante d'équilibre K_p au coefficient de dissociation α et la pression totale P_T

Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissociées}}{\text{nombre de moles initial}}$$

Soit la réaction suivante :

	$CO_2(g)$	\rightleftharpoons	$CO(g)$	$+ 1/2O_2(g)$	n_{total}
t_o	n_o		0	0	n_o
t_{eq}	$n_o(1-\alpha)$		αn_o	$\alpha n_o/2$	$n_o(1+\alpha/2)$
$x_i \text{ à } t_{eq}$	$(1-\alpha)/(1+\alpha/2)$		$\alpha/(1+\alpha/2)$	$(\alpha/2)/(1+\alpha/2)$	1
$P_i \text{ à } t_{eq}$	$2P.(1-\alpha)/(2+\alpha)$		$2P. \alpha/(2+\alpha)$	$P. \alpha/(2+\alpha)$	P

$$K_p = \frac{P_{CO} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = \frac{\alpha^{3/2} \times P^{1/2}}{(2 + \alpha)^2(1 - \alpha)}$$

III- Déplacement de l'équilibre

Perturbation d'un système en équilibre et prévision de son évolution.

III-1-Principe de Le Chatelier

Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui s'oppose à cette modification. C'est la loi de modération.

(Facteurs d'équilibre: variables intensives T , P et les x_i (ou P_i) définissant l'état du système à l'équilibre).

On étudiera l'effet d'une perturbation du système en équilibre par modification d'un facteur d'équilibre et prévision de son évolution.

- Effet de T à P cte
- Effet de P à T cte
- Effet de la composition (x_i ou P_i) à T et V ctes
à T et P ctes.

III-2-Variation de K_p avec T : Influence de la Température - Loi de Vant'Hoff

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \right) + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

En dérivant par rapport à T , en supposant que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constantes c'est-à-dire indépendantes de la température :

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \right) \quad \text{Loi de Vant'Hoff}$$

$$d(\ln K_p) = \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \right) dT$$

Cette relation permet de prévoir facilement l'influence de T sur un équilibre. RT^2 est un terme obligatoirement positif

- Si $\Delta_r H^\circ < 0 \rightarrow$ **Réaction exothermique** : $\ln K_p$ et dT sont de signes contraires : Si T augmente $\rightarrow \ln K_p$ diminue \rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens endothermique).
- Si $\Delta_r H^\circ > 0 \rightarrow$ **Réaction endothermique** : $\ln K_p$ et dT sont de même signes: Si T augmente $\rightarrow \ln K_p$ augmente \rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens endothermique).

Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique.

Inversement, un abaissement de température favorise le sens correspondant à la réaction exothermique.

Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

Prévision quantitative

Forme intégrée de la Loi de Vant'Hoff

Isobare de Vant'Hoff

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Isochore de Vant'Hoff

$$\ln K_c(T_2) - \ln K_c(T_1) = \frac{\Delta_r U^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

III-3- Influence de la pression

On suppose que tous les constituants du système sont à l'état gazeux:

$$K_p = \frac{P_c^{v_c} \times P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} \times P_B^{v_B}} = \frac{(x_c P_c)^{v_c} \times (x_D P_D)^{v_D}}{(x_A P_A)^{v_A} \times (x_B P_B)^{v_B}} = \frac{(x_c)^{v_c} \times (x_D)^{v_D}}{(x_A)^{v_A} \times (x_B)^{v_B}} P^{(v_c+v_D)-(v_A+v_B)}$$

$P = P_A + P_B + P_C + P_D$: pression totale du système à l'équilibre.

Les x_i sont les fractions molaires des constituants du système.

$$K_p = K_x \times (P)^{\Delta v(g)}$$

$$K_x = \frac{x_c^{v_c} \times x_D^{v_D}}{x_A^{v_A} \times x_B^{v_B}}$$

A T cte K_p est constante,

➤ si $\Delta v(g) > 0$

si P augmente , $P^{\Delta v(g)}$ augmente $\rightarrow K_x$ doit diminuer \rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens (2):sens de diminution du nombre de moles gazeuses.

➤ Si $\Delta v(g) < 0$

si P augmente ; $P^{\Delta v(g)}$ diminue $\rightarrow K_x$ doit augmenter \rightarrow l'équilibre se déplace dans le sens (1): sens où n(g) diminue .

□ Si P augmente, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeuses.

□ Si P diminue, l'équilibre se déplace dans le sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses.

□ Si au cours de la réaction le nombre de moles gazeuses ne varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre (dans ce cas P n'est pas un facteur d'équilibre).

III-4- Influence du volume à T cte

Si on augmente le volume du système à l'équilibre, sa pression diminue, le système devenu hors d'équilibre va évoluer dans le sens d'augmentation du nombre de moles gazeuses \rightarrow On a un effet inverse de la pression.

$$K_p = K_n \times \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta v(g)}$$

III-5- Influence de la composition

1- Ajout à T et V constants (d'une façon isotherme et isochore)

a - Ajout d'un constituant actif gazeux

Si l'on augmente la quantité d'un constituant actif gazeux à T et V constants, l'équilibre se déplace dans le sens de sa consommation.

Inversement si l'on réduit (diminue) la quantité d'un constituant à T et V constants, l'équilibre se déplace, dans le sens de sa formation.

Remarque: Quantité du constituant: sa pression partielle, sa concentration ou sa fraction molaire (c'est une variable intensive).

b - Ajout d'un constituant actif solide ou liquide à T et V ctes

Pas d'effet sur l'équilibre.

c- Ajout d'un constituant actif soluté à T et V ctes

L'ajout isotherme isochore d'un soluté actif déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation.

d - Ajout d'un constituant inactif gazeux à T et V ctes (gaz inerte chimiquement vis à vis des constituants)

Pas d'effet sur l'équilibre. Car, si le volume est constant, les pressions partielles des constituants ne varient pas.

$$K_p = K_n \times \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta v(g)}$$

2- Ajout à T et P constantes (d'une façon isotherme et isobare)

a –Ajout d'un constituant actif gazeux à T et P ctes

Pas de prévision générale du sens de déplacement d'équilibre. Il faut calculer le nouveau quotient réactionnel Q_R et comparer avec K_p .

Exercice 2

Ajout de H_2 ou N_2 à T et P ctes: $P = 1 \text{ atm}$ $K_p = 0,852$ à $T = 453 \text{ K}$,

	$NH_3(g)$	$\rightleftharpoons 1/2 N_2 (g) + 3/2 H_2 (g)$	
t0	1mol	0	0
t _{éq}	0,371mol	0,315mol	0,944mol
t' ₀	0,371mol	0,315mol	0,944 + 5mol
t'' ₀	0,371mol	0,315+ 6mol	0,944mol
			$n_T = 1,63 \text{ mol}$
			$n_T = 6,63 \text{ mol}$
			$n_T = 7,63 \text{ mol}$

$Q_R (\text{à } t'_0) = 3,31 > K_p \rightarrow$ L'équilibre se déplace dans le sens 2

$Q_R (\text{à } t''_0) = 0,81 < K_p \rightarrow$ L'équilibre se déplace dans le sens 1

Le sens de déplacement de l'équilibre dépend $\Delta_r v(g)$, des v_i et de la quantité ajoutée.

b –Ajout d'un constituant inactif gazeux (inactif = passif = inerte)

A T constante, l'introduction d'un gaz inerte à pression constante peut modifier l'état d'équilibre car elle fait diminuer les pressions partielles et si $\Delta v(g) \neq 0$, l'équilibre se déplace dans le sens où le nombre de moles gazeuses augmente.

$$K_p = K_n \times \left(\frac{RT}{V} \right)^{\Delta v(g)}$$

IV. Variance

L'état d'un système chimique à l'équilibre est déterminé par la connaissance des variables intensives T, P et les x_i (ou P_i ou $[i]$) dont dépend l'équilibre : **Ce sont les facteurs d'équilibre.**

Il existe entre ces variables des relations (telle : $P = \sum P_i$).

Il serait donc, suffisant, pour décrire l'état de l'équilibre, de connaître uniquement les paramètres indépendants.

Définition

La variance d'un système chimique à l'équilibre est le nombre de paramètres intensifs indépendants nécessaires pour décrire parfaitement l'état du système à l'équilibre.

C'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer arbitrairement et indépendamment sans rompre l'équilibre.

Variance : $V = F - R$

F : est le nombre de facteurs d'équilibre: T, P_T et les variables intensives de composition du système ([A_i], x_i ou P_i)

R : est le nombre de relations reliant ces facteurs.

Exemple



Calcul de V dans le cas général: on considère le cas d'un mélange quelconque de constituants.

$$F: P_T, T, P_{\text{NH}_3\text{(g)}}, P_{\text{H}_2\text{S(g)}} \rightarrow F = 4$$

$$R: K_p = f(T) \text{ et } P_T = P_{\text{NH}_3\text{(g)}} + P_{\text{H}_2\text{S(g)}} \rightarrow R = 2$$

$$V = 4 - 2 = 2 \quad \text{systeme bivariant.}$$

Commentaire de la valeur trouvée :

On peut choisir arbitrairement et indépendamment 2 facteurs sans détruire l'équilibre. Il suffit de connaître 2 facteurs pour déterminer l'état du système.

Exemple de cas particulier

On considère le système constitué initialement de NH₄SH(s) seul.

	NH₄SH(s)	⇌	NH₃(g) +	H₂S (g)	
t ₀	n ₀		0	0	
t _{eq}	n ₀ -ξ		ξ	ξ	2ξ
P _i	-		P _T /2	P _T /2	

$$F: P_T, T, P_{\text{NH}_3\text{(g)}}, P_{\text{H}_2\text{S(g)}} \rightarrow F = 4$$

$$R: K_p, P = \sum P_i \text{ et } P_{\text{NH}_3} = P_{\text{H}_2\text{S}} \rightarrow R = 3$$

$$V = 4 - 3 = 1 \quad \text{systeme monovariant.}$$

Exemple : Un autre cas particulier

Dans le cas où l'on fixe l'un des facteurs d'équilibre, celui-ci n'intervient plus dans le calcul de la variance. On réalise, à T = 403K, l'équilibre suivant :



Calculer la variance de ce système à l'équilibre.

$$F: P(\text{PCl}_5), P(\text{PCl}_3), P(\text{Cl}_2), P_T$$

$$R: K_p = f(T), P_T = \sum P_i$$

$$V = 4 - 2 = 2 \quad \text{systeme bivariant}$$

La variance peut être donnée par la règle des phases de Gibbs selon l'expression:

$$V = C + p - \phi \text{ avec } C = N - r - m$$

C : est le nombre de constituants indépendants.

N : est le nombre de constituants en présence.

r : est le nombre d'équations chimiques indépendantes.

m : est le nombre de relations imposées par l'expérimentateur.

p : est le nombre de facteurs physiques (variables intensives) T et P ($p=2$), mais il arrive que la pression ne soit pas un facteur d'équilibre (si $\Delta_r v(g) = 0$).

ϕ : est le nombre de phases présentes dans le système.

Une phase est une partie homogène d'un système.

Un mélange de plusieurs gaz : 1 phase.

Chaque solide : 1 phase.

Deux liquides miscibles: 1 phase

Deux liquides non miscibles: 2 phases.

Exemple



Calcul de la Variance dans le cas général : mélange quelconque des constituants :

$$V = N - r - m + p - \phi$$

$$N = 3$$

$$r = 1 \text{ (1 équation de réaction)}$$

$$m = 0 \text{ (pas de condition imposée)}$$

$$p = 2 \text{ (T et P car } \Delta_r v(g) \neq 0)$$

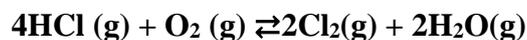
$$\phi = 2 \text{ (mélange de 2 gaz + 1 solide)}$$

$$V = 3 - 1 + 2 - 2 = 2 \quad \text{ système bivariant}$$

Cas particulier

L'expérimentateur peut imposer une relation supplémentaire entre les facteurs d'équilibre.

Exemple



L'équilibre est réalisé à partir d'un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène et de dioxygène.

$$V = (4 - 1 - 2) + 2 - 1 = 2$$

On considère le même système que précédemment :



On calcule V dans le cas général: mélange quelconque de tous les constituants:

$$V = N - r - m + p - \phi$$

$$N = 3$$

$$r = 1 \text{ (1 équation)}$$

$$m = 0 \text{ (pas de condition imposée : cas général)}$$

$$p = 2 \text{ (T et P : } \Delta v(g) \neq 0 \text{)}$$

$$\phi = 1 \text{ (mélange de gaz)}$$

$$V = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$$

Le système est trivariant: Ce qui signifie que l'on peut choisir trois facteurs d'équilibre au maximum sans détruire l'équilibre.

Exercice d'application

La déshydratation par la chaleur de l'hydroxyde de calcium conduit à l'équilibre suivant:



- Quelle est la variance du système à l'équilibre?
- Quel est l'effet de la pression totale sur l'équilibre?
- On fixe, pour ce système, la température et la pression. Que se passe-t-il:
 - Lorsque la pression imposée est inférieure à la pression d'équilibre?
 - Lorsqu'elle lui est supérieure?

Corrigé

$$a) V = N - r - m + p - \phi$$

$$N = 3$$

$$r = 1 \text{ (1 équation)}$$

$$m = 0 \text{ (pas de condition imposée)}$$

$$p = 2 \text{ (T et P)}$$

$$\phi = 3 \text{ (2 solides et un gaz)}$$

$$V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1 \text{ le système est monovariant}$$

b) $\Delta v(g) \neq 0$, donc, la pression totale est un facteur d'équilibre c'est-à-dire que sa variation a une influence sur l'équilibre.

Si P augmente, on favorise le sens 2 (sens de diminution du nombre de moles de gaz $n(g) \downarrow$).

Si P diminue, on favorise le sens 1 (sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz $n(g) \uparrow$).

c) $V=1 \rightarrow$ On ne peut choisir qu'un seul facteur: **T ou P.**

On choisit T: le système imposera sa pression d'équilibre car $K_{pT} = P_{\text{H}_2\text{O}} = P$ (pression totale).

Si on impose au système non seulement un facteur, mais deux facteurs T et P, l'équilibre sera rompu (détruit): au moins un constituant disparaîtra.

*Si l'on impose au système une pression $P_1 > P$ → l'équilibre se déplace (totalement) dans le sens de diminution du nombre de moles de gaz : sens 2, jusqu'à épuisement de **CaO(s)** ou de **H₂O(g)**

*Si on impose une pression $P_2 < P$ → l'équilibre se déplace (totalement) dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz : sens1, jusqu'à la disparition totale de **Ca(OH)₂(s)**.