Chapitre I

Introduction à la thermodynamique : Définitions et notions générales

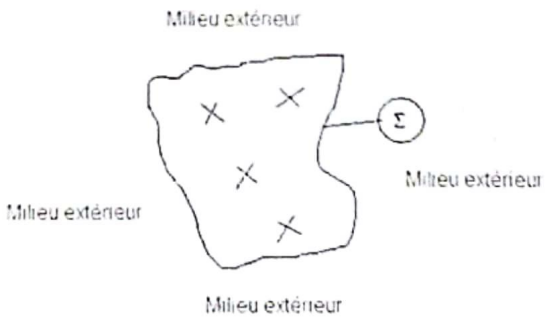
La thermodynamique est une science relativement récente (XIX^{e} siècle). Elle s'intéresse aux échanges d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de transformations de la matière. Comme toute science, elle nécessite un vocabulaire bien précis. Nous avons donc besoin d'introduire quelques notions avant de passer à énoncer ces principes.

1. Système

a- Définition

Un système thermodynamique peut se définir comme l'ensemble de corps délimités par une surface fermée Σ appelée frontière. **La frontière Σ** est en général une surface géométrique imaginaire (fictive) ou réelle. Elle peut être **déformable** ou **indéformable**.

Tout ce qui n'appartient pas le système , on appelle milieu extérieur.



Cette frontière sépare le système de son milieu extérieur et grâce à elle il peut y avoir une communication entre les deux. En effet, selon la nature et les propriétés de la frontière, il peut y avoir un échange de matière et/ou de l'énergie entre le système et son extérieur.

b- Types de système

- **La première classification**

On distingue essentiellement trois types de systèmes selon la nature d'échange avec l'extérieur:

- ✓ **Système ouvert**: s'il échange de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.
- ✓ **Système fermé**: s'il échange uniquement de l'énergie avec l'extérieur.
- ✓ **Système isolé**: si la frontière empêche tout échange avec l'extérieur que ce soit de matière ou d'énergie.

- **La deuxième classification**

Un système peut être **homogène** comme il peut être **hétérogène**. Il est homogène s'il est constitué d'une seule phase et hétérogène s'il est formé de plus d'une phase. Or une phase est par définition toute portion de l'univers qui présente à l'échelle macroscopique les mêmes propriétés en tous ses points (un point veut dire un volume très négligeable). Elle peut être liquide, solide ou bien gazeuse.

Pour étudier un système thermodynamique, il faut avoir une idée sur son état.

c- Etat du système

On désigne par **état du système**, l'ensemble des propriétés qui le caractérisent indépendamment de la forme de sa frontière. La description complète d'un système devrait prendre en compte toutes les propriétés physiques et chimiques du système. Nous avons donc besoin d'un certain nombre de grandeurs qui constituent ce qu'on appelle les **variables d'état**.

2. Variables d'état

Ce sont les variables ou bien les grandeurs généralement indépendantes dont la donnée suffit pour définir l'état macroscopique du système. On distingue les variables d'état extensives et les variables d'état intensives.

a- Variables extensives

Une variable d'état est dite extensive si elle dépend de l'étendu du système (ou bien de l'extension du système). Elle est par conséquent additive lors de la réunion de plusieurs phases de même nature.

Exemple: Volume, masse, nombre de mole.

b- Variables intensives

Une variable est dite intensive si elle est indépendante de l'étendue du système et si elle est définie en chaque point. Ce sont des grandeurs locales.

Exemple: Pression, température, concentration,

Il est à noter que le rapport de deux grandeurs extensives d'un système homogène est une grandeur intensive et c'est ainsi que la concentration molaire C, la masse volumique ρ, la masse molaire M sont des grandeurs intensives.

c- Composition d'un système

Fraction molaire	Soit un constituant i d'un mélange gazeux, sa fraction molaire est notée x_i : $x_i=n_i/n_t$ avec : n_i nombre de moles du constituant i n_t nombre de moles total du mélange
	Soit un constituant i d'un mélange condensé, sa fraction molaire est notée y_i : $y_i=n_i/n_t$
Fraction massique w	Soit un constituant i d'un mélange solide, sa fraction massique est notée w_i : $w_i= m_i/m_t$ avec : m_i masse du constituant i m_t masse totale du mélange
Pression partielle P_i (Pa)	Soit un constituant i d'un mélange gazeux, sa pression partielle est notée P_i : $P_i=x_i . P_t$ **(Loi Dalton)** avec : P_t pression totale du mélange

Concentration molaire C_i ($mol.L^{-1}$)	La concentration molaire du constituant i dans un mélange de volume V est : **$C_i = ni/V$**
Molarité m_i (M)	Cette concentration est surtout utilisée pour les solutions aqueuses d'électrolytes : **$m_i = ni/m_{solvant}$**

Si ces variables qui définissent l'état macroscopique du système ne varient pas au cours du temps et si les propriétés physico-chimiques restent inchangées on dit que **le système est en équilibre**. Il est par contre en évolution si l'une au moins de ces variables varie. On dit que le système a subi une transformation.

3. Transformation

Une transformation est par définition le passage d'un état dit initial auquel correspond une valeur bien déterminée de variables d'état du système à un autre état dit final caractérisé par d'autres valeurs de ces variables d'état.

Pour un système fermé, on peut distinguer:

- **La transformation physique**: elle ne s'accompagne pas d'une variation de la quantité de matière et elle correspond à un changement de la pression, du volume et/ou de la température du système ou à un changement de son état physique. La nature des espèces chimiques présentes ne changent pas.

Exemples: Détente d'un gaz, compression d'un gaz,

- **La transformation chimique**: elle s'accompagne d'un changement de la quantité de matière et elle se fait généralement à pression, à température et à volume constant. La nature des espèces chimiques peut changer par réaction chimique.

Exemples: Neutralisation d'un acide par une base, estérification.....

Les transformations les plus simples sont obtenues en maintenant constante l'une des variables d'état du système. On distingue:

- **Transformation monobare**: si elle est effectuée à pression extérieure constante.
- **Transformation isobare**: si elle est effectuée à pression constante.
- **Transformation isochore**: si elle est effectuée à volume constant.
- **Transformation monotherme**: se elle est effectuée à température extérieure constante.
- **Transformation isotherme**: se elle est effectuée à température constante.
- **Transformation adiabatique**: si elle n'est accompagnée d'aucun transfert de chaleur avec le milieu extérieur.

Toutes ces transformations peuvent se faire de deux manières: soit réversible soit irréversible.

4. Réversibilité thermodynamique

a) Transformation irréversible

Une transformation est qualifiée irréversible si le passage du système de l'état initial à l'état final se fait en une ou plusieurs étapes mais sans retour à l'état initial. Toutes les transformations réelles sont irréversibles. Pour une transformation irréversible seules les variables de l'état initial et de l'état final sont bien définies (Chemin de la transformation est inconnu).

b) Transformation réversible

Une transformation réversible est une transformation théorique, constituée d'une suite continue d'états d'équilibre; telle que, si elle est réalisée en sens opposé, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que le sens direct. Les variables de chaque état intermédiaire sont donc connues puisqu'elles sont très proches les unes des autres. Elle est réalisable dans les deux sens



La réversibilité thermodynamique n'est donc qu'un modèle qui a été proposé pour faciliter le calcul de la variation de ce qu'on appelle **fonction d'état** au cours d'une transformation quelconque.

Remarque : Transformation renversable

Le retour à l'état initial est possible, mais par un chemin qui peut être différent du chemin direct

5. Fonction d'état

Une fonction d'état est par définition toute grandeur extensive thermodynamique X dont la variation notée ΔX ne dépend pas du chemin suivi au cours de la transformation. Elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Donc, les fonctions d'état ont une valeur définie pour chaque état du système et leurs variations sont entièrement définies par l'état initial et l'état final :

$$\Delta X = X_F - X_I$$

Une fonction d'état a toujours les deux propriétés suivantes:

- Sa variation élémentaire notée dX est une différentielle totale exacte:

Si X dépend de x et y et on note X(x,y), sa variation élémentaire s'écrira:

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

- Les dérivées secondes croisées sont égales:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 X}{\partial y \partial x}$$

Exemple:

Soit la grandeur thermodynamique X donnée par la relation suivante :$X = a + bT^2 + c\frac{T}{p}$

Dire si X est une fonction d'état.

6. Equation d'état d'un gaz parfait

Définition d'un gaz parfait : Le gaz parfait est défini comme un ensemble de molécules ponctuelles (de volume négligeable) sans interaction entre elles. C'est un modèle

thermodynamique qui a été proposé pour décrire le comportement des gaz réels à basse pression. En effet, lorsque la pression d'un gaz réel est faible, les molécules seront éloignées les unes des autres ce qui minimise donc leurs interactions.

a) Equation d'état d'un gaz parfait

Il s'agit de la loi des gaz parfaits:

$$PV = nRT$$

P : pression (unité : Pascal noté **Pa** (SI) ; bar noté **bar** ; atmosphère noté **atm** ; millimètre de mercure noté **mmHg**)

1 atm = 1, 013 bar

1 bar = 10^5 Pa = 760 mm Hg

V : volume (Unité : mètre cube noté $\mathbf{m^3}$ (SI); Litres noté **L** et ses dérivés (**mL**).

1 m^3 = 10^3 l = 10^6 ml

T : température (Unité : Kelvin noté **K** (SI); degré Celsius noté °C ou. Par convention, si la température est exprimée en K, elle est notée T et si elle est exprimée en °C, elle est notée Θ sachant que les deux sont reliées par la relation suivante:

$$T(K) = \Theta(°C) + 273{,}15$$

n: nombre de mole (Unité : mole noté **mol** (SI))

R: constante des gaz parfaits, sa valeur est indépendante de la nature du gaz parfait.

- (SI): R = 8, 32 Pa. $m^3.mol^{-1}.K^{-1}$ = 8, 32 $J.mol^{-1}.K^{-1}$
- R =2 cal. mol^{-1}. K^{-1} (1cal=4,18 Joules)
- (Système CGS) R = 0,082 l. atm. mol^{-1}. K^{-1}

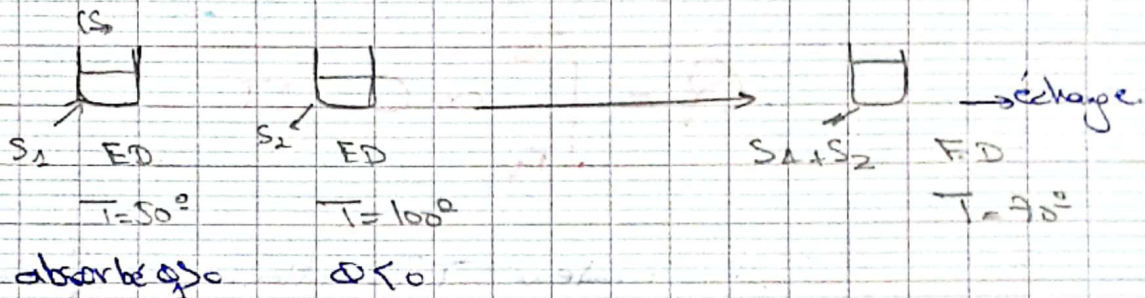
Chap II :

Le premier principe de la Thermo

variable de T ⇒ calcule de la chaleur

I- Notion chaleur et travail:

1_ Chaleur Q:



Lorsque on met en contact S_1 et S_2 de 2 Températures T_1 et T_2 ≠.. Les températures tendent à s'égaliser jusqu'à une température final commune intermédiaire dite température d'équilibre.
On dit que les 2 corps sont en équilibre thermodynamique. Au cours de cette opération il y a un échange d'énergie sous forme de chaleur Q

- (S_1) a absorbé de chaleur Q_1
- (S_2) a perdu = a dégagé de chaleur Q_2.

- La chaleur se manifeste à chaque fois au cours d'une variation de la température ou changement d'un état physique. (à une T fixe)
  ⟶ changement d'un état phy se fait à une T cst.
- La chaleur est une grandeur physique.

a- Calcul de la chaleur au cours d'une variation de la T°

Soit un corps S de température T_1 et masse m
On chauffe ce corps jusqu'à la température T_2

$$\delta Q = \int_{T_1}^{T_2} m\, C\, dT$$

(C : $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, massique)

T_1, T_2 : deux T° initiale et finale. (K)
m : masse (kg)
C : chaleur massique. capacité calorifique massique

- La capacité calorifique est une propriété intersèque.
- Si on donne le nombre de mole. n.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} n\, C\, dT$$

(C : molaire ; capacité calorifique molaire ; $J \cdot mol^{-1} \cdot K$)

Les capacités calorifique généralement dépend de la T, elle s'écrive sous la forme

$$c = a + bT + cT^2 - \dots$$

Si la capacité calorifique est une constante.

$$Q = mC\,\Delta T \qquad \Delta T = (T_2 - T_1)$$

Si le chauffage ou le refroidissement est réalisé à pression constante. (le chauffage est dit isobare)

$P = cte$ isobare

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_p\,dT \qquad C_v \neq C_p$$

$V = cte$ isochore

$$Q_v = \int_{T_1}^{T_2} nC_v\,dT$$

Rque

Pour un même corps $C_v \neq C_p$; $C_v - C_p = R$

b) Calcul de la chaleur au cours d'un changement d'un état physique.

Au cours d'un changement d'état phy. la chaleur est déterminée par la formule suivante

$$Q_1 = n.l$$

l = chaleur latente (J.mol^{-1}) quantité dégagé par mole de substance

Les l sont donnés.

2- Le Travail: W

Le travail est une forme d'énergie qui se manifeste à chaque fois quand un corps subit un déplacement ou une déformation. On distingue deux types de travails électrique et mécanique pour notre étude on va s'intéresser au travail mécanique dû à une déformation. Donc on va étudier les systèmes gazeux.



la variation du volume de gaz étudié est due à une pression extérieure par le fond. Le travail mis en jeu est déterminé par la suivante:

$$\vec{W} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{ext}\, dV$$

J — Pa — m^3

Si $V_2 > V_1 \rightarrow W = -P_{ext}(V_2 - V_1) < 0$

dilatation

- quantité d'énergie dégagée.
- gaz subit une dilatation, il y a une quantité de chaleur dégagée $\Rightarrow W < 0$

Si $V_2 < V_1$

- gaz subit une compression, il y a une absorption de $\Rightarrow W > 0$

a- Cas d'une transformation réversible:

- Soit un gaz parfait qui subit une variation de volume de V_1 à V_2 de manière réversible, déterminer le travail

gaz parfait
$V_1 \longrightarrow V_2$
rév
transformation isotherme $T = cte$

transformation réversible $\Rightarrow P_{ext} = P_{sys}$

$$W_{1\longrightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} -P_{sys}\, dV$$

il s'agit un gaz parfait, $nRT = PV \Rightarrow P_{sys} = \frac{nRT}{V}$

$$W_{1\longrightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{nRT}{V}\, dV$$

$$= -nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$= nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

Rque
Si la transformation est réalisée de manière réversible et isobare.

$$W_{1\longrightarrow 2} = -P_{sys}(V_2 - V_1)$$

Soit un gaz parfait qui subit une transformation de volume de $V_1 \longrightarrow V_2$ d'une manière irréversible.

$$W_{irré} = \int_{V_1}^{V_2} - P_{ext} \, dV.$$

$$W_{irrev} = -P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$\neq$

$$W_{rév} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Pour le même système on trouve de $W_{rév} \neq W_{irrév}$ (1ère condition pour la transformation étudiée : temp., volume, pression)

Le travail n'est pas une f^{ct} d'état.

II - L'énergie interne U : le premier principe de la thermo :

1 - Enoncé :

Le premier principe de la thermodynamique est appelé le principe de conservation du système.

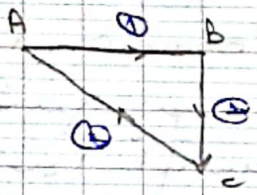
Pour un sys. fermé : il $\exists$ une f^{ct} d'état extensive appelée Energie interne noté U dont la variation ΔU est égale à la Σ du travail et de chaleur échangé entre le sys. et son milieu ext. au cours d'une transf^{tion}

$$\Delta U = W_{éch} + Q_{éch}$$

$$= U_F - U_I$$

Rque :

* U exprimée en Joule.
* Système isolé $\Rightarrow \Delta U = 0$
* Pour une transformation d'un cycle : 1+2+3



$\Delta U_{cyc} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3$ (la variation de l'énergie interne)

$U_f - U_I = 0$.

$W_{cyc} \neq W_1 + W_2 + W_3$.

2- Exemple calcul de ΔU

a- Cas d'un système fermé contenant un gaz parfait au cours d'une transf. isochore

Soit n mole d'un gaz parfait qui subit une transformation isobare. Au cours de cette transf° la temp. varie de $T_1 \longrightarrow T_2$. Calculer ΔU.

{ gaz parfait, n.
Transf° isochore $V = cst$.

$T_1 \longrightarrow T_2$.

D'après le premier principe de la thermo

$\Delta_{sys} U = Q + W$.

$$Q_V = \int_{T_1}^{2} n C_V \, dT = n C_V (T_2 - T_1) \; ; C_V = cte.$$

$$W_{1 \to 2} = 0 = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext} \, dV \Rightarrow (V = cte)$$

$$\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} n \, C_V \, dT$$

b_ Cas d'une transformation isotherme :

Soit un sys contenant un gaz parfait.
Ce système subit une transf. isotherme ($T = cte$) avec une variation de Volume de $V_1 \to V_2$

- g. parfait
- Trt isotherme $T = cte$.
- $V_1 \to V_2$ ($nRT = PV$; nRT : cte ; $P \nearrow$ quand $V \searrow$)

Si trt isoth $\Rightarrow \Delta U = 0$ ($P_1 \to P_2$)

D'après le premier principe de la thermodynamique.

$$\Delta_{sys} U = Q + W = 0. \qquad W = -Q.$$

↗ la 1ère loi de joule

$$\Delta F = \Delta_T \; (T = cte)$$

D'après la 1ère loi de joule l'E. interne ne dépend que la température.

1) Cas d'une transformation isobare:

Soit n mole d'un gaz parfait qui subit une transformation isobare ($P = cte$). Il y a un changement de la température de $T_1 \longrightarrow T_2$ et le volume de $V_1 \longrightarrow V_2$.

Supposons que la réact^{in} est réalisée d'une manière reversible.

Determina ΔU

$P = cte$.
gaz parfait n.
$V_1 \longrightarrow V_2$
$T_1 \longrightarrow T_2$
rever.

D'après le premier principe on a

$$\Delta_{sys} V = W + Q$$

$$W_{1 \longrightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} P_{ext}\, dV = \int_{V_1}^{V_2} -P_{sys}\, dV$$

rév

$$W_{1 \longrightarrow 2} = -P_{sys}(V_2 - V_1). \quad (P = cte)$$

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

$C_p = cte$ $\quad Q_P = n C_p (T_2 - T_1)$.

* Définition de l'enthalpie H

transf°. P = cte.

$$\Delta_{sys} U = U_F - U_I = -P_{sys}(V_2 - V_1) + Q_p$$

$$U_2 - U_1 = -P_{sys} V_2 + P_{sys} V_1 + Q_p$$

(U_2 : F, U_1 : I, $P_{sys} V_2$: F, $P_{sys} V_1$: I)

$$Q_p = (U_2 + P_{sys} V_2) - (U_1 + P_{sys} V_1)$$

$$= H_2 - H_1$$

$$= \Delta H.$$

$$H = U + PV \quad \text{(Joule)}$$

enthalpie

On note $U + PV$ définit une nouvelle f°^{ct} appelée enthalpie.
Cette f°^{ct} est une f°^{ct} d'état présente la chaleur dégagée au cours d'une transf°^{tion} à pression constante.

$$\Delta_{sys} H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p \, dT.$$

1 d- Relation entre Q_V et Q_p :

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + \Delta(PV).$$

2)

$$Q_p = Q_V + \Delta(PV)$$

$$\rightarrow C_p - C_V = R \quad \text{Relation de Mayer}$$

III - Application du 1er principe de la thermo :

Pour notre étude, toute les applications du 1er principe s'articulent autour des réaction physiquechimique.

Grace à ce principe on peut déterminer toute les chaleurs dégagés aucours d'une transfotion physique - chimique.

1°) Grandeur d'une réaction :

a- Avancement d'une réaction : ξ

Soit une réaction chimique dép

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D.$$

réactif produit

L'avancement d'une R° chimique est une grandeur homogène exprimée en mole est déterminée par la formule suivante :

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i} > 0$$

i = Constituant du Sys.

Rque

* l'avancement est toujours (+)
* l'avancement n'est indépendant du constituant
* Pour une transformation élémentaire (partie du sys)

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

* il ∃ des autres grandeurs utilisés pour suivre l'évolution d'une R° chimique c'est le T d'avancement.

$$\tau = \frac{n_i(t \neq 0) - n_i(t=0)}{n_i(t=0)}$$

* Coéf de dissociation α.

$$\alpha = \frac{\text{qtité dissociée}}{\text{qtité initiale}} = \frac{x}{n_0}$$

* Le rendement.

$$R(\%) = \frac{\text{qtité formée}}{\text{qtité initiale}} \times 100$$

b. Grandeur d'une R°:

D'une manière générale à toute f° d'état extens X d'un système on définit une grandeur de réaction

$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P=cte}$ $J.mol^{-1}$

$\Delta_r X = \frac{\Delta X}{\xi}$

pr calc : on définit $\Delta_r U$, $\Delta_r H$.

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{P,T}, \quad \Delta_r H = \left(\frac{dH}{d\xi}\right)_{T,P}$$

Pour un sys contenant un seul constituant

X_{im} : grandeur molaire

pour une mole

Pour un sys contenant n constituant :

$$\Delta_r X = \sum \nu_i X_{im}$$

Rque :

Relation $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$

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

$\Delta H = \Delta U + \Delta(n_{gaz} RT)$

$$\Delta_r H = \frac{\Delta H}{\xi} = \frac{\Delta U}{\xi} + \frac{\Delta(n_g RT)}{\xi}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT\left(\frac{\Delta n_{gaz}}{\xi}\right)$$

$$\Delta_r H = \Delta_r U + RT\,\Delta)_{gaz}$$

c- Etat standard d'une substance chimique:

L'état standard d'une substance chimique est par définition l'état phy le plus stable de cette substance à pression $P = P° = 1$ bar à température donnée (standard = 1 atm)

Δf H° enthalpie à pression standard

Ex

$N_2(g)$ $Fe(s)$, $N_2(g)$

Etat standard de référence (à température donnée) d'une substance chimique est son état phy à pression 1 bar à température 25°C

d- Exple d'enthalpie standard de réaction:

i) enthalpie standard de formation

$\Delta_f H°$ ($J.mol^{-1}$)

C'est la quantité d'énergie (chaleur) dégagée au cours de la formation d'une mole d'un produit à partir des réactifs à l'état standard de référence

$C(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$

$C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$

$C(s) + 4H(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$

R° de formation $\Delta_f H°(CH_4)$

ii) enthalpie standard de combustion: C_xH_y

$\Delta_{comb} H^\circ (C_xH_y)$

$1 C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2(g) \rightleftharpoons x\, CO_2(g) + \frac{y}{2} H_2O(liquide)$

iii) enthalpie standard de dissociation:

$\Delta_{diss} H^\circ (A_xB_y)$

$1\, A_xB_y(g) \rightleftharpoons x\, A(g) + y\, B(g)$

iiii) énergie de liaison: E_{A-B}

$A(g) + B(g) \rightleftharpoons A-B(g)$

iiiii) enthalpie standard d'ionisation:

$\Delta_{ion} H^\circ (A)$

$A(g) \rightleftharpoons A^+(g) + 1e^-$

iiiiii) enthalpie standard d'attachement électronique

$\Delta_{att} H^\circ (A)$

$A(g) + 1e^- \rightleftharpoons A^-(g)$

iii) Enthalpie de vaporisation de H_2O :

$$\Delta_{vap}H°(H_2O)$$

$$H_2O(liq) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

* énergie réticulaire :

$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons xA^+(g) + yB^-(g)$$

cristal ionique — E réticulaire

L'énergie réticulaire présente quantité d'énergie nécessaire pour dissocier une mole d'un cristal ionique A_xB_y en ses ions à l'état gazeux.

Pour déterminer cette énergie, on utilise tjrs le cycle de Born-Haber

5 - détermination des enthalpies : $\Delta_r H$

Pour déterminer les chaleurs dégagées ou au cours des transformation physicochimique à pression constante (enthalpies)

- Détermination expérimentalement : on utilise un Calorimètre : c'est un sys isolant et adiabatique.

$\sum Q_{échangé} = 0$ (bilan thermique)

- Détermination par calcul. (Méthode indirecte).

III) 4 méthodes pour déterminer des enthalpies.

* loi de Hess:

$$\nu_A A + \nu_B B \underset{\Delta_r H_T^\circ}{\rightleftharpoons} \nu_C C + \nu_D D. \quad (T = \text{donnée})$$

$$\Delta_r H^\circ_T = \sum \nu_i \, \Delta_f H^\circ(i)$$

→ données toutes $\Delta_f H^\circ$ de produits et réactifs.

$$\Delta_r H^\circ_T = \nu_D \, \Delta_f H^\circ(D) + \nu_C \, \Delta_f H^\circ(C) - \nu_A \, \Delta_f H^\circ(A) - \nu_B \Delta_f H^\circ B$$

Ex 1:

$$ZnF_2(s) + H_2O(g) \overset{(I)}{\rightleftharpoons} 2\,HF(g) + ZnO(s).$$

$$\Delta_r H^\circ_{298}(I) ?$$

$$\Delta_r H^\circ(I) = 2 \times \Delta_f H^\circ(HF_{(g)}) + \Delta_f H^\circ(Zn_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(ZnF_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ(H_2O_{(g)})$$

$$= 114{,}3 \ kJ.mol^{-1} > 0$$

Rque

si $\Delta^\circ H > 0 \Rightarrow$ on dit que la réaction endo

si $\Delta^\circ H < 0 \Rightarrow$ " " " " " exo

Rque :

- Toute les R° de dissociation sont endothermique

ex : Ionisation
Ionisation réticulaire.

- Toute les R° de combustion sont exothermique

* Cycle de Hess :

Imagine un cycle des transformations (des R°) dont toute les enthalpies de ces transf° sont connus sauf l'enthalpie de réaction étudié.

* Energie de liaison :

Il faut que tous les produits et les réactifs de la R° étudiée sont à l'état gazeux.

$$\Delta_r H°_T = \sum E_{liaison\ formées} - \sum E_{liaison\ dissociés}$$

* Combinaison algébrique :

Donnée : Réaction chimique avec les enthalpies.

a- détermination à une T₂ ΔrH°T₂

Soit une réaction chimique d'éq

$$\nu_A A + \nu_B B \overset{(I)}{\rightleftharpoons} \nu_C C + \nu_D D$$

$\Delta_r H°_{T_1}$ (I) donné

$$\Delta_r H°_{T_2}(I) = \Delta_r H°_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum \nu_i \Delta C_p \, dT$$

$$= \Delta_r H°_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\nu_D C_p(D) + \nu_C C_p(C) - \nu_B C_p(B) - \nu_A C_p(A) \right) dT$$

Loi de Kirchoff.

Cette loi est valable si tout les produits et les réactifs gardent des états phy entre les temp T_1 et T_2.

Rque

Si un réactif ou un produit change d'état phy entre T_1 et T_2. Penser à établir un cycle.

Chapitre III: Deuxième et troisième principe de la thermodynamique

I. Deuxième principe de la thermodynamique

1- Enoncé

Le deuxième principe de la thermodynamique a été introduit en 1854 par un physicien allemand qui s'appelait **Clausius**. Ce principe affirme que tout système est caractérisé par **une entropie S**. Ce principe s'énonce comme suit:

« Pour tout système fermé, il existe une fonction d'état extensive appelée entropie et notée S dont la variation ΔS peut être provoquée soit par un échange de chaleur avec le milieu extérieur soit par les modifications internes au système ».

Pour une transformation réalisée à une température T, la variation de l'entropie ΔS est donnée par la relation suivante:

$$\Delta_{sys}S = \Delta_{ex}S + \Delta_i S$$

Avec :

$\Delta_i S$: Variation de l'entropie liée aux modifications internes au système appelée **entropie créée**:

$\Delta_i S > 0$ transformation irrév.

$\Delta_i S < 0$ transformation impo

$\Delta_i S = 0$ transformation rév.

$\Delta_e S$: Variation d'entropie accompagnant les échanges thermiques avec le milieu extérieur appelée **entropie de transfert**.

$$\Delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

Où δQ est la quantité élémentaire de chaleur échangée par le système à la température T.

Remarque:

- L'entropie S est exprimée en J. mol^{-1} .K^{-1} ou en cal. mol^{-1}. K^{-1}
- Le premier principe de la thermodynamique : principe de conservation d'énergie. Le deuxième principe : principe d'évolution.

2- Exemples de calcul de la variation d'entropie

Pour pouvoir calculer la variation d'entropie au cours d'une transformation, il faut toujours **imaginer** un chemin **réversible**. En effet, la variation d'entropie dans ce cas sera uniquement due au transfert de chaleur entre le système et son milieu extérieur. De plus, il n'y a pas une formule directe qui permet de calculer $\Delta_i S$ donc il faut éviter de passer par un chemin irréversible.

a. Calcul de la variation d'entropie dans le cas d'une transformation isotherme d'un gaz parfait

Considérons la détente ou bien la compression isotherme d'un gaz parfait réalisée d'une manière réversible. D'après la loi de Joules: $\Delta U = 0$.

détente V varie, P.
isotherme T = cte.
gaz parfait
rév, $\Delta_i S = 0$

D'après 2ème pr:

$\Delta_{sys} S = \Delta_{ex} S = \frac{\delta Q}{T}$.

$\Delta U = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W = +P_{sys} dV$.

$\Delta_{ex} S = \frac{+P_{sys}}{T} dV = + \frac{nR}{V} dV$.

$\Delta_{ex} S = \int_{V_1}^{V_2} + \frac{nR}{V} dV$.

b. Calcul de la variation d'entropie dans le cas d'une variation de température d'un corps pur

Définition : Un corps pur est un corps qui n'est constitué que d'un seul type d'espèce chimique. Il peut être simple ou composé. Il possède des propriétés caractéristiques bien définies et invariables telle que le point de fusion, la densité, l'indice de réfraction. Exemple: l'eau, l'ammoniac, le dichlore…, Contre exemple: la boue

Soit n moles d'un corps pur qui subissent une transformation au cours de laquelle sa température varie de T_1 à T_2 sans par contre engendrer un changement de son état physique.

Si cette transformation est effectuée à pression constante et de manière réversible, la variation élémentaire d'entropie qui accompagne cette transformation est donc:

$$\Delta_{sys}S = \Delta_e S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_p}{T} dT$$

c. Calcul de la variation d'entropie dans le cas d'un changement d'état physique d'un corps pur à température constante

Lors d'un changement d'état physique de n moles d'un corps pur à température constante et à pression constante, le système échange de la chaleur avec son milieu extérieur. La variation d'entropie qui accompagne cette transformation est alors donnée par la relation suivante:

$$\Delta_{sys}S = \Delta_e S.$$
$$\Delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{or} \quad \delta Q = nL.$$
$$\Rightarrow \Delta_{sys}S = \frac{nL}{T}.$$

d. Calcul de la variation d'entropie dans le cas d'un changement d'état physique et d'une variation de la température d'un corps pur

Conformément à la chaleur. et pour le calcul de la variation d'entropie qui accompagne une transformation de n moles d'un corps pur conduisant à la variation de sa température et au changement de son état physique. il faut imaginer un cycle.

Exemple : 36 grammes de glace initialement à **-10°C** qui subissent un chauffage à pression **P = 1 atm** jusqu'à **80°C**. Calculons alors la variation d'entropie qui accompagne cette transformation.

On donne: $C_P\,(H_2O,\ sd) = 9$ cal. $mol^{-1}.K^{-1}$; $C_P\,(H_2O,\ lq) = 18$ cal. $mol^{-1}.K^{-1}$

$L_f\,(H_2O) = 1440$ cal. mol^{-1} : $L_v\,(H_2O) = 10{,}5$ cal. mol^{-1}

$H_2O(sd) \longrightarrow H_2O(s) \longrightarrow H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

$T = -10°C$ ΔS_1 $T = 0°C$ ΔS_2 $T = 0°C$ ΔS_3 $T = 80°C$

$\Delta_{sys}S = \Delta_1 S + \Delta_2 S + \Delta_3 S$

$\Delta_1 S = \int_{-10}^{0} \frac{n C_p(H_2O, s)}{T} \rightarrow T.$

$\Delta_2 S = \frac{n L_{fus}}{T}$

$\Delta_3 S = \int_{0}^{80} \frac{n C_p(H_2O, liq)}{T} \rightarrow T.$

⇨ ΔS augmente: ΔS (fus) < ΔS(vap) => passage de l'état solide à l'état liquide à l'état gazeux

3- Entropie du système et désordre

Définition : L'entropie est une fonction thermodynamique qui mesure le désordre dans un système. La création d'entropie correspond à l'accroissement microscopique du désordre : Lorsque la température augmente, l'agitation moléculaire augmente => le désordre augmente et l'entropie augmente.

Pour un composé chimique A : S_A(solide)< S_A(liquide)< S_A(gaz)

II. Troisième principe de la thermodynamique

Contrairement à l'énergie interne U et l'enthalpie H d'un système dont on ne peut calculer que la variation, l'entropie absolue S de n'importe quel corps pur peut être calculée. On peut donc définir une échelle d'entropie. Tout ceci est possible grâce au troisième principe de la thermodynamique qui s'énonce comme suit: Toute les corps pur

$T = 0K$ (Zéro absolue) $S = 0$

En effet, à 0 K, toutes les substances chimiques sont à l'état de cristal parfait caractérisé par un arrangement parfaitement ordonné des molécules.

Ainsi, nous pouvons déterminer l'entropie absolue d'un corps pur à n'importe quelle température.

Exemple d'application : Calculer l'entropie absolue S d'une mole de dioxyde de carbone gazeux à T = 800K sachant qu'à T= 298K, cette entropie vaut 51,1 cal.mol^{-1}.K^{-1}.

On donne: $C_P\ (CO_2, g) = 8{,}16 + 4{,}88\ 10^{-3}\ T$ cal. mol^{-1}.K^{-1}

$$\Delta S(CO_2, g) = \int_{298}^{800} \frac{C_p(CO_2, g)}{T} dT.$$

$$\Delta S(CO_2, g) = S_{800}(CO_2, g) - S_{298}(CO_2, g).$$

$$S_{800}(CO_2) = S_{298}(CO_2) + \int_{298}^{800} \frac{C_p(CO_2, g)}{T} dT.$$

III. Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique

Soit la réaction chimique suivante: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Si la réaction est effectuée dans la condition standard, l'entropie standard de la réaction s'écrit:

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_i^\circ$$

$\Delta_r S^0$ peut être également calculée à partir des entropies standard de formation $\Delta_f S^0$ des substances chimiques mises en jeu au cours de la réaction:

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \Delta_f S_i^\circ$$

L'entropie de réaction $\Delta_r S$ dépend de la température et elle peut être déduite à partir de son homologue calculée à une température T_1 donnée par la relation suivante déduite de **la loi de Kirchoff:**

$$\Delta_r S_{T_2}^\circ(T) = \Delta_r S_{T_1}^\circ(T) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Cette relation est valable si le passage de T_1 à T_2 ne s'accompagne pas d'un changement d'état physique des substances chimiques intervenant dans l'équation bilan de la réaction.

Remarque: Le signe de $\Delta_r S$ est toujours celui de $\sum \nu_{i,g}$

IV. Enthalpie libre G

L'enthalpie libre G est **une fonction d'état extensive** .elle est exprimée en fonction de l'enthalpie H et de l'entropie S par la relation suivante:

$$G = H - TS$$

L'enthalpie libre G d'un système thermodynamique dépend de la température T, de la pression P et du nombre de moles des substances chimiques présentes dans le système. On note G (T, P, n_1, n_2, ..., n_j).

Comme G est une fonction d'état, sa variation élémentaire dG est donc une différentielle totale exacte et elle s'écrit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i$$

IV.1. Expression de dG dans le cas d'un système siège d'une transformation physique

Soit un système thermodynamique siège d'une transformation physique (détente, compression, changement d'état physique...) indépendamment du nombre de substances

chimiques contenues dans ce système, la somme $\sum_{i=1}^{j}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$ est **nulle**. Par conséquent, la variation élémentaire dG aura l'expression suivante:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP$$

IV.2. Expression de dG dans le cas d'un système siège d'une transformation chimique

Dans le cas d'un système siège d'une transformation chimique (réaction chimique), le nombre de moles de substances chimiques n'est plus le même et par conséquent la somme $\sum_{i=1}^{j}\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} dn_i$ **n'est plus nulle**. Par contre, les réactions chimiques sont toujours effectuées à température et à pression constante. Les termes $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP$ sont donc nuls. La variation élémentaire dG s'écrira donc:

$$dG = \sum_{i=1}^{j}\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} dn_i$$

Or dans le cas d'une réaction chimique, on sait que dn_i est reliée à $d\xi$ par la relation suivante:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\vartheta_i}$$

$$dG = \sum_{i=1}^{j}\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}} d\xi\vartheta_i$$

$$\frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^{j}\vartheta_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i\neq j}}$$

On trouve ainsi l'expression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^{j}\vartheta_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$G_{i,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)$ est une grandeur molaire partielle qui est l'enthalpie libre molaire partielle de la substance i encore appelée **potentiel chimique** et noté μ_i.

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$$

Avec μ_i est le potentiel chimique de la substance chimique i.

IV.3- Expression du potentiel chimique

Le potentiel chimique est généralement exprimé par la relation suivante :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

a_i : l'activité de la substance chimique dépend de **son état physique** et de **sa pureté**. Selon ces deux critères, cette activité prend l'expression illustrée dans le tableau ci-dessous :

Substance chimique i	Activité a
Gaz parfait pur	$\frac{P}{P^\circ}$
Gaz dans un mélange de gaz parfaits	$\frac{P_i}{P^\circ}$
Soluté dissout dans un solvant	$\frac{C_i}{C_i^0}$
Solide pur ou liquide pur	1
Solide dans un mélange de solides ou liquide dans un mélange de liquides	x_i

Identification des termes :

- P : pression du gaz parfait = $\frac{nRT}{V}$ (Elle doit être exprimée en bar)
- P^0 : pression standard = 1 bar
- P_i : pression partielle du gaz i = $\frac{n_i RT}{V}$ (Elle doit être exprimée en bar)

N.B : pour un mélange gazeux contenant n gaz parfaits différents, on parle de la pression totale P_T et de la pression partielle P_i. Ces deux pressions sont dépendantes entre elles. En effet, $P_T = \sum P_i$

De plus, $P_i = x_i . P_T$ sachant que x_i : la fraction molaire du gaz parfait i

$$\text{Avec } x_i = \frac{n_i}{n_T} \text{ (sans unité)}$$

n_i : Nombre de mol du gaz parfait i

n_T : Nombre de mol total des gaz parfaits = $\sum n_i$

- C_i : concentration molaire de la substance chimique i = $\frac{n_i}{V}$ (Elle doit être exprimée en mol.L^{-1})
- C_i^0 : concentration molaire standard = 1 mol.L^{-1}

a- Le potentiel chimique d'un gaz parfait

$$\mu_{gaz} = \mu^\circ_{gaz}(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

b- Le potentiel chimique d'un liquide ou solide pur

$$\mu_{corps\ pur} = \mu^\circ$$

c- Le potentiel chimique d'un .

$$\mu(T,P) = \mu^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

d- Le potentiel chimique d'un soluté dans une solution chimique

$$\mu(T,P) = \mu^\circ + RT \ln \frac{C_i}{C_i^\circ}$$

VI.4. Critère d'évolution spontanée d'un système à T et P constantes

Une réaction chimique peut avoir lieu dans un sens ou dans un autre. C'est le signe de $\Delta_r G$ qui permet de prédire le sens d'évolution spontanée de cette réaction:

Si $\Delta_r G > 0$ → La réaction est spontanée (possible) dans le sens inverse

Si $\Delta_r G < 0$ → La réaction est spontanée (possible) dans le sens direct

Si $\Delta_r G = 0$ → pas d'évolution spontanée → Le système est à l'équilibre dynamique

Pour qu'une réaction chimique soit possible d'un point de vue thermodynamique (*i.e* possible dans le sens direct), il faut que son enthalpie libre $\Delta_r G$ soit négative. Dans le cas où cette réaction est réalisée dans les conditions standard, il suffit que son enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ soit négative pour que la réaction puisse se produire.

Dans certains bouquins, on parle de l'affinité chimique A au lieu de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$. L'affinité chimique A et l'enthalpie libre $\Delta_r G$ sont reliées par la relation suivante:

$$A = -\Delta_r G$$

→ Une réaction est donc thermodynamiquement possible si A>0 ou $\Delta_r G$ <0 à T et P constantes

A > 0 → Réaction
A < 0 → Réaction
A = 0 → Eq

IV.5. Exemple de calcul de la variation d'enthalpie libre

a. Cas d'un système siège d'une transformation physique

Considérons la détente ou bien la compression isotherme d'un gaz parfait réalisée d'une manière réversible. On se propose de calculer la variation d'enthalpie libre qui accompagne cette transformation.

On sait que pour toute transformation réalisée d'une manière réversible:

$$dG = VdP - SdT$$

Comme la température T est constante → $dG = VdP$ → $\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP$

Comme le volume V varie au cours d'une détente ou bien une compression, il vaut mieux l'exprimer en fonction de la pression P surtout que la température est constante. Or pour n moles d'un gaz parfait, on sait que:

$$V = \frac{nRT}{P}$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT\, Ln \frac{P_2}{P_1}$$

L'expression de ΔG ainsi obtenue n'est autre que celle du travail mis en jeu au cours de cette transformation.

b. Cas d'un système siège d'une transformation chimique

Les données des tables thermodynamiques permettent le calcul unique de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$.

- **Calcul de $\Delta_r G^0$ à partir du potentiel chimique standard μ^0**

On vient de montrer que l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est reliée au potentiel chimique par:

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \text{ (Relation d'Euler)}$$

L'enthalpie libre standard de réaction à une température T donnée peut être donc déduite à partir du potentiel chimique standard donné à cette même température T de la même façon:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

Cette relation est à utiliser si on nous donne les potentiels chimiques standard des substances chimiques intervenant dans l'équation bilan de la réaction en question.

- **Calcul de $\Delta_r G^0$ à partir de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$**

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à une température T donnée peut être également déduite à partir de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$ calculées à cette même température T comme suit:

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

relation finale Température

c. Calcul de $\Delta_r G^0$ à partir de $\Delta_f G^0$

$\Delta_r G^0$ peut être également calculée à partir de ce qu'on appelle enthalpie libre standard de formation notée $\Delta_f G^0$ de chacune des substances chimiques intervenant dans l'équation bilan de la réaction en question par la relation suivante:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \vartheta_i \, \Delta_f G^\circ_i$$

N.B: $\Delta_f G_i^0$: la variation d'enthalpie libre qui accompagne la formation d'une mole d'une substance chimique i à partir des ses corps simples constitutifs pris dans leur état standard de référence à la pression $P = P^0 = 1$ bar.

Chapitre IV: Équilibres chimiques

I. Introduction

Lorsqu'on met en présence, deux ou plusieurs substances chimiques en maintenant la température et la pression constantes, deux observations sont possibles:

- Le système reste à l'état initial: les substances chimiques ne réagissent pas les unes avec les autres. La composition chimique du système reste donc invariable.
- Le système évolue vers un état final: La nature des substances chimiques va changer ainsi que leur nombre de mole.

Dans le cas où le système évolue, on peut avoir soit disparition totale de l'une ou des toutes les substances chimiques de départ soit coexistence des substances chimiques formées (produits) et des substances chimiques initiales (réactifs). Dans le premier cas, la réaction est dite **totale**. Dans le deuxième cas, on dit que le système est en état **d'équilibre dynamique**.

II. Condition d'équilibre dynamique d'un système chimique

Soit un système fermé siège d'une réaction chimique thermodynamiquement possible ($\Delta_r G < 0$) d'équation bilan:

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

L'enthalpie libre $\Delta_r G$ à une température T quelconque de cette réaction est donnée par la relation:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \Pi$$

Avec : Π est la loi d'action de masse $\Pi = \frac{a_C^\gamma . a_D^\delta}{a_A^\alpha . a_B^\beta}$

On dit que Le système atteint un **état d'équilibre dynamique** si et seulement si son enthalpie libre $\Delta_r G$ s'annule.

Dans ce cas, la loi d'action de masse Π sera égale à une constante qui ne dépend que de la température. Il s'agit de la constante d'équilibre notée K_T^0.

C'est une grandeur sans dimension. Elle est calculée à partir des valeurs des activités des substances chimiques à l'équilibre:

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ_T$$

La constante d'équilibre K_T^0 est dans la plupart des cas calculée à partir de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ à la même température T.

En fait, à l'équilibre dynamique, $\Delta_r G_T = 0$ et $\Pi = K_T^0$, nous aurons ainsi:

$$\Delta_r G_T^0 + RT\, Ln\, K_T^0 = 0 \rightarrow \Delta_r G_T^0 = -RT\, Ln\, K_T^0$$

La constante d'équilibre dynamique est donc égale à:

$$K^\circ_T = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

Cette relation constitue la loi des équilibres encore appelée **Loi de Guldberg et Waage**.

1- Expressions des constantes d'équilibre pour un système homogène

Selon la nature des substances chimiques intervenant dans l'équation bilan des réactions chimiques, la constante d'équilibre peut avoir différentes expressions.

Système	Constante d'équilibre	
mélange des gaz parfaits	K_p est fonction des pressions partielles P_i	$K_P = K_T^0 (P^0)^{\Sigma \upsilon_i}$ Unité $P^{\Sigma \upsilon_i}$
mélange des solutés en solution aqueuse	Kc est fonction des concentrations molaires	$K_C = K_T^0 (C^0)^{\Sigma \upsilon_i}$ Unité $(mol.L^{-1})^{\Sigma \upsilon_i}$

Exemple :

$$N_2O_4\,(g) \rightarrow 2\,NO\,(g) + O_2(g)$$

$$K_P = \frac{P_{O_2} \cdot P_{NO}^2}{P_{N_2O_4}} = \text{bar}^2$$

III. Lois de déplacement des équilibres chimiques

1. Influence de la température: Loi expérimentale de Van't Hoff

Soit un système chimique en état d'équilibre dynamique. Une modification de sa température en maintenant la pression constante (ou le volume constant) peut détruire l'équilibre dynamique et engendrer ainsi un déplacement du système dans un sens ou dans un autre. D'après la **loi de modération (Loi qualitative),** toute augmentation de la température fait évoluer le système dans le sens de la réaction, qui à T et P constantes, est endothermique et toute diminution de la température le fait évoluer dans le sens exothermique.

Quantitativement:

Nous devons nous baser sur une loi dite **Loi expérimentale de Van't Hoff**.

$$\frac{\Delta_r H^\circ_T}{RT^2} = \frac{d\,\mathrm{Ln}\,K^\circ_T}{dT}$$

عام جاي

Selon le cas, $\Delta_r H^0_T$ peut être déduite à partir de son homologue calculé à 298 K soit directement à partir de la loi de Kirchhoff soit à partir d'un cycle qui fait apparaître les éventuels changements d'état physique.

Dans le cas où on nous dit que l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0_T$ est indépendante de la température, l'intégration de la loi expérimentale de Van't Hoff donne:

$$\int_{LnK^0_{T1}}^{LnK^0_{T2}} dLnK^0_T = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0_T}{RT^2}\,dT$$

$$\ln \frac{K^0_{T_2}}{K^0_{T_1}} = \frac{\Delta_r H^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

- Si la réaction est endothermique: $\Delta_r H^0_T > 0$: l'augmentation de la température de T_1 à T_2 fait évoluer le système dans le **sens direct** (sens endothermique). En effet, le terme $\frac{\Delta_r H^0_T}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ est positif et par conséquent $K^0_{T_2} > K^0_{T_1}$.
- Si la réaction est exothermique: $\Delta_r H^0_T < 0$: l'augmentation de la température de T_1 à T_2 fait évoluer le système dans le **sens inverse** (sens endothermique). En effet, le terme $\frac{\Delta_r H^0_T}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ est négatif et par conséquent $K^0_{T_2} < K^0_{T_1}$.

Ainsi, **l'augmentation de la température d'un système en équilibre dynamique le fait toujours évoluer dans le sens endothermique**. En adoptant le même raisonnement, **toute diminution de la température, fait évoluer un système dans le sens exothermique.**

2. Influence de la pression

Pour prédire le sens d'évolution spontané d'un système chimique en état d'équilibre dynamique après modification de sa pression totale en maintenant la température constante, nous allons raisonner de la même manière soit qualitativement soit quantitativement:

Qualitativement:

D'après la loi de modération (Loi expérimentale de le Châtelier), toute augmentation de la pression totale d'un système en état d'équilibre dynamique le fait déplacer dans le sens de diminution du nombre de mole gazeux (sens pour lequel $\sum \upsilon_{i,g}$ est négatif).

Quantitativement:

Nous allons nous servir de la constante d'équilibre fonction des fractions molaires K_x. En effet, cette constante d'équilibre est la seule qui dépend de la pression.

$$K_p = K_x (P_T)^{\sum \upsilon_{i,g}}$$

$$Ln\, K_p = Ln\, K_x (P_T)^{\sum \upsilon_i} = Ln\, K_x + \sum \upsilon_{i,g}\, Ln P_T$$

$$\frac{dLn\,K_p}{dP} = \frac{dLn\,K_x}{dP} + \sum \upsilon_{i,g} \frac{dLnP_T}{dP}$$

Or $\frac{dLn\,K_p}{dP} = 0$ car K_p ne dépend que de la température. On aura donc:

$$\frac{dLn\,K_x}{dP} = \frac{-\sum \upsilon_{i,g}}{P_T}$$

Le sens d'évolution spontané <u>après une augmentation de la pression</u> dépend donc du signe de $\sum \upsilon_{i,g}$:

- Si $\sum \upsilon_{i,g} < 0$, le terme $\frac{dLn\,K_x}{dP}$ est donc positif ➔ K_x est donc une fonction croissante de la pression P ➔ Le système va donc évoluer dans le sens direct (sens de diminution du nombre de mole gazeux)
- Si $\sum \upsilon_{i,g} > 0$, le terme $\frac{dLn\,K_x}{dP}$ est donc négatif ➔ K_x est donc une fonction décroissante de la pression P ➔ Le système va donc évoluer dans le sens inverse (sens de diminution du nombre de mole gazeux)

Ainsi, **toute augmentation de la pression fait évoluer le système dans le sens de diminution du nombre de mole gazeux**. De même, **toute diminution de la pression fait évoluer le système dans le sens d'augmentation du nombre de mole gazeux.**

l'augmentation de la pression déplace l'équilibre vers le sens de diminution de nombre des moles totales des gaz de la système.

3. Influence de la modification de la composition chimique

Pour prévoir le sens d'évolution spontané d'un système fermé <u>siège d'une réaction chimique thermodynamiquement possible</u> et **<u>en état d'équilibre dynamique</u>** suite à la modification de sa composition chimique, on doit comparer Π à la constante d'équilibre K_T^0:

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^0 + RT\,Ln\,\Pi$$

Or $\Delta_r G_T^0 = -RT\,Ln\,K_T^0$ ➔ $\Delta_r G_T = RT\,Ln\,\frac{\Pi}{K_T^0}$

Si on trouve que:

$\Pi < K^\circ_T$ $\quad \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ Sens 1.

$\Pi > K^\circ_T$ $\quad \Delta_r G > 0 \Rightarrow$ Sens 2.

Remarque : la modification de la composition chimique du système peut être réalisée soit à T et V constants soit à T et P constantes.

a. A température et à volume constant

Soit un système chimique siège de la réaction d'équation bilan suivante :

$$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$$

Une fois que l'équilibre dynamique est atteint, la modification de la composition chimique du système par l'addition ou l'extraction d'une substance chimique en maintenant T et V constants peut détruire cet équilibre. En ce qui nous concerne, nous allons nous intéresser à l'effet de l'introduction d'une substance chimique. Or cette substance peut être **un constituant actif** comme elle peut être **un constituant non actif**.

N.B: Un constituant est actif est un constituant participant à la réaction

Selon la nature de la substance chimique, trois cas se présentent :

i. Constituant actif à l'état condensé pur

Les substances chimiques à l'état condensé pur (solides ou liquides purs) sont caractérisées par une activité **a** égale à **l'unité.** Ainsi, quelle que soit la quantité de ces substances, leur activité **a** reste inchangée et par conséquent, l'introduction des substances chimiques à l'état condensé pur à T et V constants **ne perturbe pas l'équilibre dynamique**. Il n'y aura pas une évolution du système.

ii. Constituant actif à l'état gazeux

D'après la loi de modération, toute introduction d'un constituant actif à l'état de gaz parfait à **T et V constants**, à un système en état d'équilibre dynamique le fait déplacer dans le sens de la consommation de ce constituant.

iii. Constituant inactif

La substance inactive peut être un gaz comme elle peut être dans un autre état. **Seule la substance inactive à l'état gazeux peut perturber l'équilibre dynamique puisque son**

addition engendre une augmentation du nombre de mole total gazeux. Cette substance gazeuse est couramment appelée gaz inerte. Si l'addition de ce gaz inerte à un système en état d'équilibre dynamique à température et volume constant ne perturbe pas l'équilibre.

b. A température et à pression constante

i. Constituant actif à l'état condensé pur

L'introduction des substances chimiques à l'état condensé pur à T et P constantes à un système fermé en état d'équilibre dynamique **n'entraine aucune perturbation de cet équilibre.** Il n'y aura pas évolution du système. En effet, les activités de ces substances sont toujours égales à 1.

ii. constituant actif à l'état gazeux

L'addition d'une quantité d'un constituant actif à l'état gazeux à un système fermé en état d'équilibre dynamique en maintenant **T** et **P** constantes, le fait déplacer dans un sens ou dans un autre.

iii. Constituant inactif

L'addition à T et P constantes, d'un gaz inerte à un système fermé en état d'équilibre dynamique, fait toujours évoluer le système dans le sens d'augmentation du nombre de moles gazeux.

IV. Règles des phases : Calcul de la variance d'un système

Un équilibre dynamique chimique dépend de certaines variables d'état intensives appelées facteurs d'équilibre à savoir la température T, la pression totale P et la composition chimique du système (Pressions partielles ou concentrations suivant qu'il s'agisse des substances gazeuses ou dissoutes dans un solvant). Le nombre de ces variables que l'on peut fixer pour atteindre un état d'équilibre dynamique est appelée **variance** et noté **F**.

La définition exacte de cette variance est la suivante:

"La variance F est le nombre de variables intensives indépendantes que l'on peut choisir arbitrairement et simultanément pour définir l'état d'équilibre d'un système sans modifier sa nature."

En d'autres termes, La variance correspond aux degrés de liberté d'un système. C'est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut modifier sans détruire le système

Pour calculer la variance d'un système, on utilise une formule dite de Gibbs. Selon cette formule, la variance V d'un système en équilibre dynamique est donnée par la relation suivante:

$$F = C + a - r - k - \varphi$$

Avec:

C: Le nombre de substances chimiques présentes

k: Le nombre d'équilibres chimiques reliant les substances chimiques présentes

r: Le nombre de relations imposées par l'opérateur

φ: Le nombre de phases dans le système

a: Le nombre de paramètres physiques (T, P)

On peut alors classer les systèmes chimiques par rapport à leur variance:

Si V = 0: le système est invariant.

Si V = 1: le système est monovariant.

Si V = 2: le système est bivariant.

Exercice d'application

Déterminer la variance des systèmes suivants:

$$CaCO_3\,(sd) \rightarrow CaO\,(sd) + CO_2(g)$$

$$H_2(g) + I_2\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(g)$$

$$Fe\,(sd) + H_2O\,(g) \rightarrow FeO\,(sd) + H_2(g)$$