

UNIVERSITÉ DE SAN PEDRO



Année 2024 - 2025

FORMATION CONTINUE/MP

COURS
DE THERMODYNAMIQUE DE LA
TRANSFORMATION CHIMIQUE

24 H CM/TD

Dr. DIOMANDE Sékou.

**Maître-Assistant CAMES en Chimie Théorique
et Modélisation Moléculaire**
Sekou.diomande@usp.edu.ci

Dr DIOMANDE Sékou

PARTIE 1

PREMIER PRINCIPE ET APPLICATIONS AUX REACTIONS CHIMIQUES (THERMOCHEMIE)

PARTIE 2

DEUXIEME PRINCIPE ET APPILCATIONS

PARTIE-1

PLAN DU COURS

CHAPITRE 1 :

VOCABULAIRE ET NOTIONS DE BASE DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE 2 :

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMO- DYNAMIQUE : FONCTIONS U et H

VOCABULAIRE ET NOTIONS DE BASE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. OBJETS DE LA THERMODYNAMIQUE

- Historiquement, la Thermodynamique chimique ou Thermochimie s'intéresse aux phénomènes thermiques et aux bilans qui accompagnent les réactions chimiques (processus chimiques ou physico-chimiques).
- Elle s'intéresse exclusivement aux paramètres physiques caractéristiques de l'état de la matière : pression, volume, température, conductivité électrique, production de chaleur ou de travail, changements de nature chimique, etc.
- Appliquée à l'étude des processus chimiques et physico-chimiques, la thermodynamique permet de savoir :
 - si une transformation envisagée est possible,
 - quel est l'état d'équilibre final d'un système donné,
 - le bilan d'énergie et de matière qui accompagne une transformation.

NB : La thermochimie ne s'intéresse pas aux mécanismes réactionnels élémentaires qui président les transformations, ni à la vitesse à laquelle les systèmes évoluent.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-1. Système thermodynamique

- Le système est la partie limitée de la matière que l'on étudie ou l'on observe,
- Par opposition, l'ensemble des parties non étudiées de la matière composant l'entourage du système constitue le milieu extérieur.
- Le système et son milieu extérieur sont séparés par une surface (paroi) fermée qui peut être réelle ou fictive.
- Le système peut être le siège de transformations physico-chimiques ou bien évoluer sous l'action de paramètres extérieurs (Température, Pression,).

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-1. Système thermodynamique

- Selon la nature de la **paroi** qui sépare le **système** et son **milieu extérieur**, on distingue quatre sortes de systèmes :

Nature du système	Echange avec le milieu extérieur			Exemples
	Energie		Matière	
	Travail	Chaleur		
OUVERT	oui	oui	oui	Cellule vivante, feu
FERME	oui	oui	non	Réacteur clos
ISOLE	non	non	non	Univers
ADIABATIQUE	oui	non	non	Système dans un vase Dewar

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-2. Description qualitative du système physico-chimique

- Le **système physico-chimique** est constitué d'un ou de plusieurs corps (**constituants physicochimiques**) qui forment une ou plusieurs **phase(s) distincte(s)**.
- Un tel système est déterminé par le **nombre des espèces chimiques** (**corps simples ou composés**) qu'il renferme, et le **nombre des phases** dans lesquelles ces espèces se trouvent.
- Une phase est une portion homogène de **matière**, de **fluide** (**liquide ou gaz**) ou de **solide**.
- On distingue trois phases :
 - la phase gazeuse (**constituée uniquement de gaz**),
 - la phase liquide (**milieu liquide**),
 - la phase solide (**constituée uniquement de solides**).

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-2. Description qualitative du système physico-chimique

- Un système est **homogène** lorsqu'il est constitué d'une seule phase (mélanges de gaz ne réagissant pas les uns sur les autres, mélanges de liquides miscibles).
- Un système **hétérogène** est constitué de plusieurs phases (mélange de **liquides non miscibles**, mélange eau/glace).
- Un **constituant physicochimique** est une **espèce chimique** dans une phase donnée .
- En général, on note la formule de l'**espèce chimique** avec, en **indice**, la phase à laquelle il appartient.

Exemples : $\text{Zn}_{(l)}$, $\text{Zn}_{(s)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(aq)}$, etc...

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-3. Description de l'état d'un système

- Définir l'état d'un système, c'est être capable de préciser à chaque instant la valeur numérique de chacune des grandeurs macroscopiques le caractérisant.

Exemples : Pression (P), Volume (V), Nombre de moles (n), Quantité d'électricité (q), Densité (d), Masse volumique (ρ), Viscosité (η), Température (T), Indice de réfraction (n'),.....

- Les grandeurs macroscopiques caractéristiques du système sont appelées variables thermodynamiques ou variables d'état ou encore paramètres d'état.
- Les variables d'état décrivent l'état du système et leur nombre doit être tel qu'il permette de calculer n'importe quelle propriété du système à partir d'elles-mêmes.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-3. Description de l'état d'un système

- Parmi ces variables ou grandeurs d'état, on distingue :
 - Les **grandeurs intensives** : leurs valeurs sont indépendantes de la quantité de matière du système étudié.

Exemples : Température (**T**), Pression (**P**), Concentration (**c**)

Les **grandeurs intensives** sont **non additives**.

- Les **grandeurs extensives** : leurs valeurs sont proportionnelles à la quantité de matière du système étudié.

Exemples : Masse (**m**), Volume (**V**), Energie (**E**), Nombre de moles (**n**)

Les **grandeurs extensives** sont **additives**.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-3. Description de l'état d'un système

- Certaines **variables d'état** sont reliées par une ou plusieurs équation(s) d'état de la forme : $f(T, P, V, n, ...) = 0$.
- Dans le cas d'un **gaz parfait**, les **variables d'états** **P**, **T**, **V** et **n** sont liées par l'équation :

$$f(T, P, V, n) = 0 \quad \text{ou} \quad P.V = n.R.T$$

Remarque :

La **description complète** de l'état d'un système devrait en principe tenir compte de **toutes les propriétés physiques et chimiques**, et le **nombre de grandeurs macroscopiques** serait considérable. Cependant, on est amené à ne garder que les grandeurs dont l'influence n'est pas négligeable. Ce sont en général **n, V, P et T**.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-4. Etat d'équilibre thermodynamique d'un système

- Un système est en équilibre thermodynamique s'il reste identique à lui-même au cours du temps lorsque les actions ou contraintes extérieures ne varient pas et qu'il n'y a aucun transfert entre le système et son milieu extérieur.
- Les variables d'état ont alors des valeurs définies et invariables avec le temps. Il existe donc à la fois un équilibre thermique ($T = \text{cste}$), mécanique ($P = \text{cste}$) et chimique ($n = \text{cste}$).

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-4-1. Propriétés des gaz parfaits

- Un gaz parfait est un gaz idéal. C'est un gaz dilué constitué d'un ensemble de molécules ou d'atomes identiques sans interactions entre eux. Il est soumis à une agitation perpétuelle aléatoire.
- Pour un gaz parfait, l'équation d'état s'écrit :

$$P.V = n.R.T$$

P : Pression en **Pa**

V : Volume en **m³**

R : Constante des gaz parfaits (**R = 8,314 J.K⁻¹ mole⁻¹**)

T : Température en **K**

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-4-2. Propriétés des gaz réels : Gaz de Van der Waals

- Le gaz réel, pour des pressions élevées, s'écarte notablement du gaz parfait du fait des interactions non négligeables.
- Dans le cas du modèle de Van der Waals, son équation d'état s'écrit :

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a et **b** sont des constantes positives caractéristiques du gaz.

a traduit l'existence des interactions intermoléculaires,

b traduit le volume propre ou covolume de la molécule gazeuse.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-4-3. Echelle de la température absolue (T)

- L'échelle absolue permet de rendre compte du comportement de la matière à la fois au niveau microscopique (vitesse, énergie des atomes ou molécules...) et au niveau macroscopique (pression, volume.....).
- La plus petite valeur de température est le zéro absolu qu'on note 0 K c'est-à-dire zéro degré Kelvin (soit - 273,15 °C).
A 0 K, un corps est dépourvu d'énergie thermique (agitation minimale des atomes).
- Le kelvin (K) est la fraction ($\frac{1}{273,16}$) de la température thermodynamique du point triple de l'eau (état d'équilibre entre les phases solide, liquide et vapeur).

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-4-3. Echelle de la température absolue (T)

- Le point triple de l'eau constitue un repère plus précis que le point de fusion de la glace qui est à 273,15 K.
- L'unité de température de l'échelle absolue a été déterminée de telle façon que :

$$T (K) = T (°C) + 273,15$$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-4-4. Unités de pression

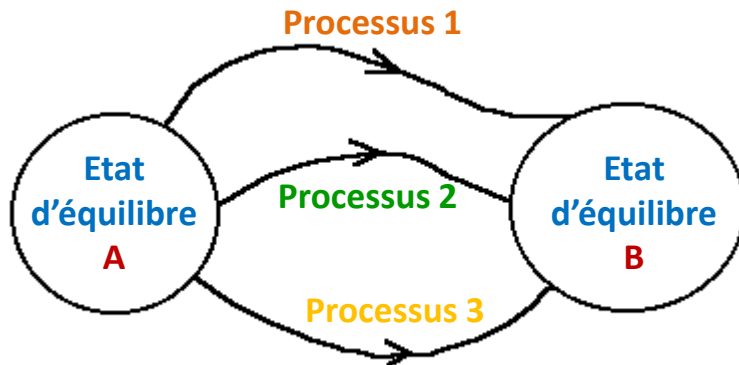
- Dans le **Système International (SI)** la pression s'exprime en **N.m⁻²** ou **Pascal (Pa)** (**1 N.m⁻² = 1 Pa**).
- Autres unités de pression :
atm ; bar ; mmHg ; torr ; dyne.cm⁻²
- Quelques correspondances entre les unités de pression
1 atm = 1,01325 bar (1 atm ≈ 1 bar)
1 bar = 10⁵ Pa
1 atm = 1,01325.10⁵ Pa
1 atm = 760 torr = 760 mmHg (1 torr = 1 mmHg)
1 atm = 1,01325.10⁶ dyne.cm⁻²

NB : Invention du baromètre par Torricelli

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-5. Fonctions d'état

- L'état d'un système étant représenté par les variables d'état choisies, toutes les autres grandeurs ayant une valeur qui dépend de celles-ci, sont appelées *fonctions d'état*.
- Une *fonction d'état* X est une grandeur d'état dont la variation $X_B - X_A$ au cours d'une transformation donnée est indépendante de la nature de cette transformation. Autrement, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas «du chemin suivi».



$$\begin{aligned}\Delta X &= (X_B - X_A)_1 \\ &= (X_B - X_A)_2 \\ &= (X_B - X_A)_3\end{aligned}$$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-5. Fonctions d'état

- Mathématiquement, **une fonction F** est une fonction d'état si **sa différentielle dF est une différentielle totale exacte**.
- Soit la fonction $F = f(x, y, z)$; sa différentielle s'écrit :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

- Lorsque **les dérivées croisées d'une différentielle sont égales**, on dit qu'elle est une **différentielle totale exacte (dte)**.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial z} \right)_y$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial z \partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial z} \right)_x$$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-5. Fonctions d'état

- La notion de différentielle **exacte** ou **inexacte** est très importante en chimie, en effet :
 - si la différentielle **dF** est **exacte**, l'intégrale dépend **uniquement des bornes et non du chemin suivi** pour aller de l'état d'équilibre 1 à l'état d'équilibre 2 :

$$\int_{F_1}^{F_2} dF = F_2 - F_1 = \Delta F$$

- si la différentielle **dF** est **inexacte**, l'intégrale dépend des **bornes**, mais aussi du **chemin suivi** pour aller de l'état d'équilibre 1 à l'état d'équilibre 2 :

$$\int_{F_1}^{F_2} dF \neq F_2 - F_1$$

Dr DIOMANDE Sékou

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-5. Fonctions d'état

- La variation d'une fonction d'état au cours d'une évolution naturelle sera la même qu'au cours d'une transformation fictive si les états initiaux et finaux sont les mêmes.
- La variation de toute fonction d'état F comporte deux termes :
 - un terme de transfert ou d'échange $(F_2 - F_1)_e$;
 - un terme de création interne $(F_2 - F_1)_i$.
- Pour une variation élémentaire dF de F , on a :
$$dF = \delta_e F + \delta_i F$$
- La notation δ précise que les deux termes $\delta_e F$ et $\delta_i F$ peuvent dépendre de la transformation.

II. LANGUAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-6. Transformations ou processus thermodynamiques

- Quand l'état d'un système se modifie, on dit qu'il évolue ou qu'il se transforme.
- La thermodynamique étudie le passage d'un système d'un état d'équilibre (état initial) vers un autre état d'équilibre (état final). Ce passage est appelé transformation thermodynamique ou processus thermodynamique.
- La transformation est chimique ou physico-chimique si l'évolution du système se traduit par un changement d'espèces chimiques par réaction chimique.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-6-1. Transformations particulières

- L'évolution d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibre entraine la variation des **paramètres d'état**.
- Certains de ces **paramètres d'état** peuvent être contrôlés par l'expérimentateur d'où les transformations particulières :

- Transformation isotherme ou isothermique (**T = constante**)

La température est constante pendant toute l'évolution du système.

- Transformation isobare (**P = constante**)

Le système évolue à pression constante, il est à tout moment en équilibre mécanique avec le milieu extérieur.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-6-1. Transformations particulières

- L'évolution d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibre entraîne la variation des **paramètres d'état**.
- Certains de ces **paramètres d'état** peuvent être contrôlés par l'expérimentateur d'où les transformations particulières :

- **Transformation isochore ($V = \text{constante}$)**

Le volume du système reste constant pendant l'évolution. La paroi du système est indéformable.

- **Transformation adiabatique ($Q = \text{constante}$)**

Le système évolue sans échanger de la chaleur avec le milieu extérieur.

II. LANGUAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-6-2. Transformations réversible et irréversible

- Une Transformation réversible est une suite d'états d'équilibre lorsque le système passe d'un état d'équilibre initial à un autre état d'équilibre final.
- Une telle Transformation est dite quasi statique si, réalisée en sens inverse, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-6-2. Transformations réversible et irréversible

- Une **Transformation irréversible** est une transformation thermodynamique d'un système abandonné à lui-même.
- Les états intermédiaires entre l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final ne sont pas des états d'équilibre. Les **grandeurs d'état** ne sont pas **définies entre les états équilibre**.
- Il est donc impossible de revenir de l'état final à l'état initial, en passant par les mêmes états intermédiaires (non connus).
- L'une des causes de **l'irréversibilité d'une transformation** est la présence de **forces de frottement** au sein du système qui transfèrent de l'énergie sous forme thermique au milieu extérieur.

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et énergie mécanique

■ Energie calorifique (Q)

- C'est l'énergie transférée résultant d'une différence de température entre le système et le milieu extérieur.
- Principe de conservation de l'énergie : Toute chaleur reçue par l'un provient de l'autre.
- Pour deux corps **A** (m_A, T_A) et **B** (m_B, T_B), la calorimétrie permet d'évaluer la chaleur échangée par chaque corps :
 - Quantité de chaleur échangée (**J** ou **cal**)

$$Q_i = m_i c_i (T_{\text{éq}} - T_i) \quad \text{avec } i = A \text{ ou } B$$

- Equation calorimétrique s'écrit :

$$\sum_i Q_i = 0$$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et énergie mécanique

▪ Energie calorifique (Q)

- C'est l'énergie transférée résultant d'une différence de température entre le système et le milieu extérieur.
- Principe de conservation de l'énergie : Toute chaleur reçue par l'un provient de l'autre.
- Pour deux corps A (m_A, T_A) et B (m_B, T_B), la calorimétrie permet d'évaluer la chaleur échangée par chaque corps :
 - ✓ Capacité calorifique (J.K^{-1} ou cal.K^{-1}) : $C = m_i c_i = n_i C_i$
 - ✓ Chaleur spécifique ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $\text{cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : c_i
 - ✓ Chaleur molaire ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ou $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : C_i

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Exercice 1

On sort un bloc de plomb de masse $m_1 = 280 \text{ g}$ d'une étuve à la température $T_1 = 98^\circ\text{C}$. On le plonge dans un calorimètre de capacité thermique $C = 209 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ contenant une masse $m_2 = 350 \text{ g}$ d'eau. L'ensemble est à la température initiale $T_2 = 16^\circ\text{C}$. On mesure la température d'équilibre thermique $T_e = 17,7^\circ\text{C}$. Déterminer la chaleur massique du plomb.

Données: Masse volumique de l'eau : $\mu = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Capacité thermique massique de l'eau : $c_e = 4185 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Exercice 2

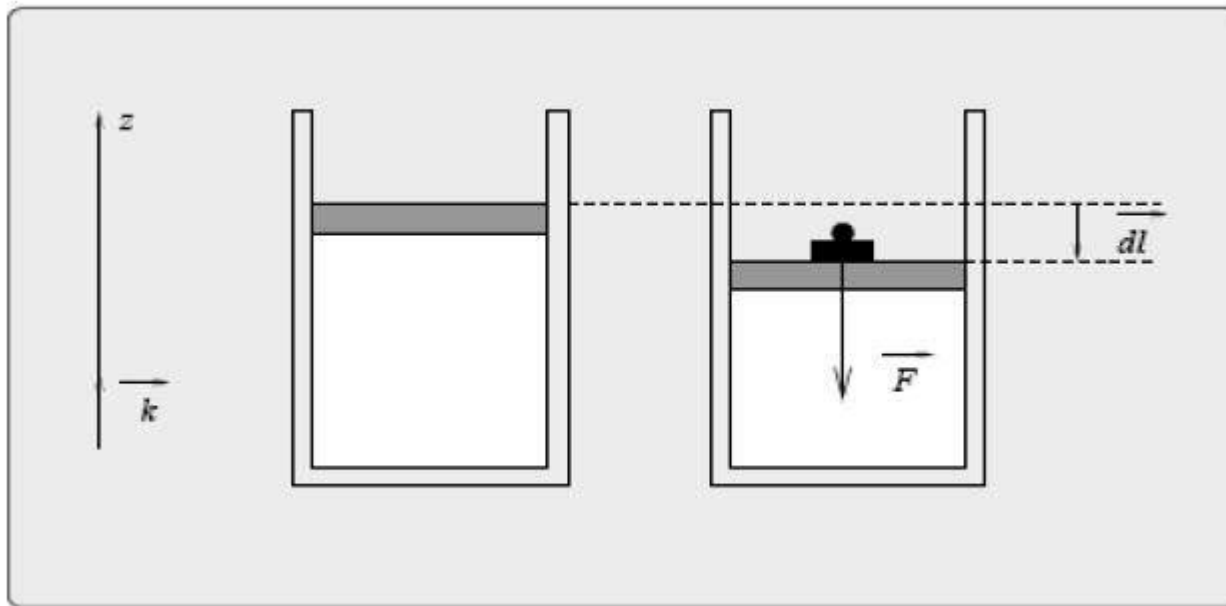
Un de bloc de cuivre pris à 80°C est placé dans un calorimètre de masse en eau égale à 200 g rempli initialement de 2 kg d'eau. La température du calorimètre passe de 18°C à $18,22^{\circ}\text{C}$. Quelle est la capacité calorifique du bloc de cuivre?

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Evaluation du travail des forces de pression

- Considérons un fluide placé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement. Posons un poids (p) sur le piston exerçant une force $\mathbf{F}$.



II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Evaluation du travail des forces de pression

□ Si le mouvement du piston se fait vers le bas

- le déplacement élémentaire est donné par :

$$\vec{dl} = -dz.\vec{k} \quad \text{avec } dz > 0$$

- la variation élémentaire de volume s'écrit :

$$dV = -S.dz$$

- le vecteur force est :

$$\vec{F} = -F.\vec{k}$$

- d'où le travail élémentaire associé au mouvement :

$$\delta W = \vec{F}.\vec{dl} = (-F).(dz) = (-F).\left(\frac{dV}{S}\right)$$

$$\delta W = \vec{F}.\vec{dl} = -\left(\frac{F}{S}\right).dV \Rightarrow \delta W = -P_{ext}.dV$$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Evaluation du travail des forces de pression

□ Si le mouvement du piston se fait vers le haut

- le déplacement élémentaire s'écrit :

$$\vec{dl} = dz \cdot \vec{k} \quad \text{avec } dz > 0$$

- la variation élémentaire de volume est :

$$dV = S \cdot dz$$

- le vecteur force est :

$$\vec{F} = -F \cdot \vec{k}$$

- d'où le travail élémentaire associé au mouvement :

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = (-F) \cdot (dz) = (-F) \cdot \left(\frac{dV}{S} \right)$$

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} = - \left(\frac{F}{S} \right) \cdot dV \Rightarrow \delta W = -P_{ext} \cdot dV$$

II. LANGUAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Evaluation du travail des forces de pression

- Au final, l'expression du travail élémentaire des forces de pression est :

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

- Pour une variation finie, le travail échangé vaut :

$$W = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} P_{ext} \cdot dV$$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Exercice 3

Un gaz parfait subit une détente isotherme dans les conditions les suivantes :

Etat initial : $T = 300 \text{ K}$; $V_i = 10^{-3} \text{ m}^3$; $P_i = 1 \text{ bar}$

Etat final : $V_f = 10^{-2} \text{ m}^3$; $P_f = ?$

- 1) Calculer la pression finale (P_f).
- 2) Calculer le nombre de moles de gaz du système.
- 3) Calculer le travail mis en jeu si la transformation est réversible.
- 4) Calculer le travail mis en jeu si la transformation est irréversible.

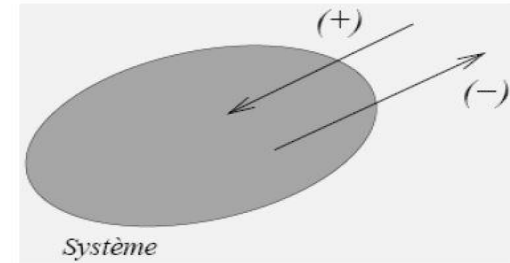
Donnée : $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et énergie mécanique

❖ Convention de signe de Q et W

- ✓ $Q > 0$; $W > 0$: Energies reçues par le système de l'extérieur
- ✓ $Q < 0$; $W < 0$: Energies cédées par le système à l'extérieur



❖ Diagramme de CLAPEYRON

- Ce diagramme traduit l'évolution des transformations lorsque l'on porte la pression (P) en ordonnée et le volume (V) en abscisse.
- Dans ce diagramme, le travail (W) sera représenté par l'aire comprise entre la courbe $P = f(V)$, l'axe des volumes (V) et les parallèles à l'axe des pressions passant par les abscisses V_{initial} et V_{final} .

II. LANGAGE ET DEFINITIONS EN THERMODYNAMIQUE

II-7. Energie calorifique et travail mécanique

❖ Exercice 4

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé $P_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $V_1 = 14 \text{ L}$. On fait subir successivement à ce gaz les transformations réversibles suivantes :

- Une détente isobare qui double son volume;
- Une compression isotherme qui le ramène à son volume initial;
- Un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial.

1. Déterminer les paramètres p , V et T pour chaque état.
2. Représenter le cycle de transformation sur le diagramme de Clapeyron.
3. Calculer le travail W et la chaleur Q correspondant à chaque transformation.

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $c_P = 29,09 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $c_V = 20,08 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMO- DYNAMIQUE : FONCTIONS U et H

I. ENONCE ET GENERALITES DU PREMIER PRINCIPE

- Pour tout système, il existe une forme d'énergie qui lui est propre : c'est l'énergie interne notée U .
- La grandeur énergétique U est une fonction d'état extensive pour le système étudié.

I. ENONCE ET GENERALITES DU PREMIER PRINCIPE

I-2. Généralités du premier principe

- La valeur de U d'un état du système ne peut être connue de façon absolue.
- Le premier principe postule que l'on peut déterminer sa variation $U_B - U_A = \Delta U$ entre deux états d'équilibres A et B.

ENONCÉ:

- Le premier principe de la thermodynamique stipule que lors d'une évolution d'un système, il y'a conservation de l'énergie interne : d'où le nom de principe de conservation.

I. ENONCE ET GENERALITES DU PREMIER PRINCIPE

I-2. Généralités du premier principe

- Pour un système fermé homogène et uniforme, la variation de l'énergie interne (ΔU), d'un état A à un état B, est la somme du travail (W) et de transfert thermique (Q) échangés avec le milieu extérieur.

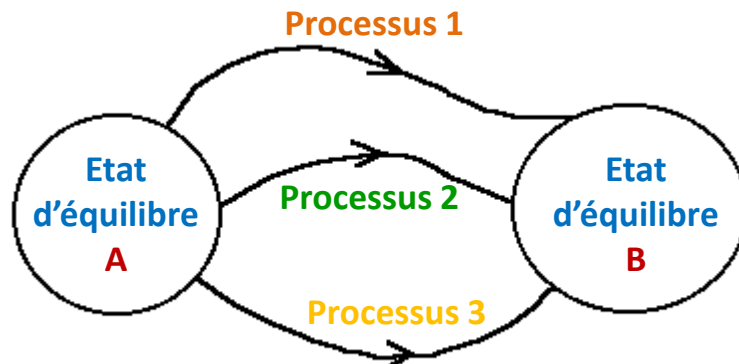
$$\Delta U = W + Q \quad (\text{Forme intégrée})$$

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (\text{Forme différentielle})$$

II. FONCTIONS D'ETAT U ET H

II-1. Fonction d'état U

- Imaginons différents processus par lesquels un système peut passer de l'état d'équilibre **A** à l'état d'équilibre **B** :



$$\begin{aligned}\Delta U &= (U_B - U_A)_1 = W_1 + Q_1 \\ &= (U_B - U_A)_2 = W_2 + Q_2 \\ &= (U_B - U_A)_3 = W_3 + Q_3\end{aligned}$$

avec $W_i \neq W_j$ et $Q_i \neq Q_j$

- La somme algébrique des énergies mécanique et calorique échangées par le système avec l'extérieur est indépendante du chemin entre **A** et **B**. Elle est égale à la variation de la fonction d'état U.

II. FONCTIONS D'ETAT U ET H

II-1. Fonction d'état U

- Pour un système isolé (pas d'échange de chaleur, ni de travail avec le milieu extérieur), l'énergie interne ne varie pas.

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

$$U = Cte \Rightarrow dU = 0 ; \delta W = 0 \text{ et } \delta Q = 0$$

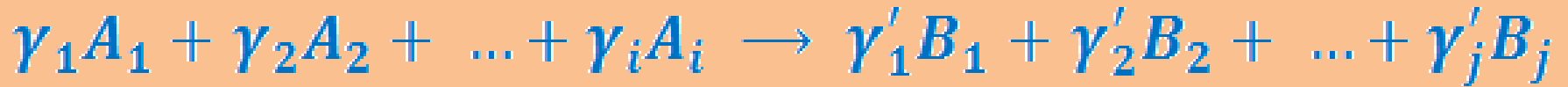
- Dans un processus cyclique, on a :

$$\Delta U_{cycle} = (W + Q)_{cycle} = 0 \text{ soit } \oint dU = 0$$

II. FONCTIONS D'ETAT U ET H

II-1. Fonction d'état U

- Considérons une réaction chimique quelconque :



- En Supposant qu'elle soit totale, le premier principe permet de déterminer la chaleur de réaction, c'est-à-dire la quantité d'énergie libérée ou consommée par la réaction chimique.
- Il est clair qu'un système chimique est relié de façon intime à trois paramètres essentiels :
 - ✓ le **volume V** du milieu réactionnel,
 - ✓ la **pression P** existant au sein du milieu réactionnel,
 - ✓ la **température T** du milieu

II. FONCTIONS D'ETAT U ET H

II-1. Fonction d'état U

- En général, il y'a deux variables indépendantes. Dans le cas de l'énergie interne, ces variables sont T et V.
- La différentielle dU de l'énergie interne peut alors s'écrire :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \delta W + \delta Q$$

II. FONCTIONS D'ETAT U ET H

II-2. Fonction d'état H

- La fonction d'état H est définie telle que : $H = U + P.V$
- Elle est appelée fonction enthalpie : c'est une fonction d'état extensive ayant une dimension d'énergie (c-à-d exprimée en Joule).
- Donc la variation ΔH ne dépend que de l'état initial et de l'état final.
- Pour une transformation sous forme d'un cycle, on aura :

$$\Delta H_{cycle} = 0 \text{ soit } \oint dH = 0$$

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANICAL

- Ce sont des transformations au cours desquelles le système n'échange que de la **chaleur** et de l'**énergie mécanique** avec le milieu extérieur.
- Les **échanges** de **travail** et de **chaleur** d'un système fermé avec l'extérieur lors d'un processus quelconque, dépendent de la façon dont s'effectue ce dernier :
 - ✓ la **chaleur** (**Q**) échangée dans un processus à volume constant ou à pression constante est égale à **une fonction d'état**,
 - ✓ l'**énergie mécanique** (**W**) échangée dans un processus thermiquement isolé est égale à **une fonction d'état**.

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES

III-1. Transformation isochore ($V = \text{Cste}$)

- Si la transformation est élémentaire :

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

$$\text{Or } V = \text{Cste}, \text{ donc } dV = 0 \Rightarrow dU = \delta Q_V$$

- Si la transformation est finie entre les états d'équilibre 1 et 2 du système :

$$dU = \delta Q_V \Rightarrow \Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = Q_V$$

L'énergie Q_V transférée lors d'une transformation isochore est égale à la variation de l'énergie interne du système ; Q_V est donc une fonction d'état.

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES

III-2. Transformation isobare ($P = \text{Cste}$)

- De nombreuses transformations ont lieu à **pression constante** (cas de la plupart des réactions chimiques qui ont lieu sous la pression atmosphérique).
- Pour un processus élémentaire :

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

$$\text{Or } P = \text{Cste} \Rightarrow \delta Q_P = d(U + PV) = dH$$

- Si la transformation est finie entre les états d'équilibre 1 et 2 du système :

$$dH = \delta Q_P \Rightarrow \Delta H = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = Q_P$$

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES

III-2. Transformation isobare ($P = \text{Cste}$)

L'énergie Q_p transférée lors d'une transformation isobare est égale à la variation de l'enthalpie du système ; Q_p est donc une fonction d'état.

Dans le cas d'une réaction à pression constante, la variation de l'enthalpie de réaction, $\Delta_r H$, est égale à Q_p .

Lorsque la pression varie, la variation d'enthalpie s'écrit :

$$\Delta_r H = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

Où P_1 et P_2 sont les pressions respectives des états 1 et 2.

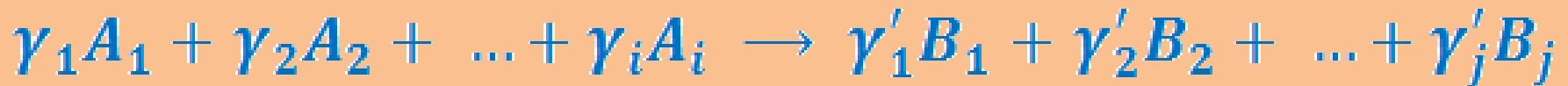
NOTEZ-BIEN

- Si $Q_v > 0$ ou $Q_p > 0$, la réaction est dite endothermique
- Si $Q_v < 0$ ou $Q_p < 0$, la réaction est dite exothermique

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES

Relation entre $Q_v = \Delta_r U$ et $Q_p = \Delta_r H$

- Nous avons établi : $\Delta H = Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V$
- Si la réaction suivante est réalisée dans les conditions stœchiométriques :



On montre que :

$$Q_p = Q_v + \Delta n \cdot RT$$

ou

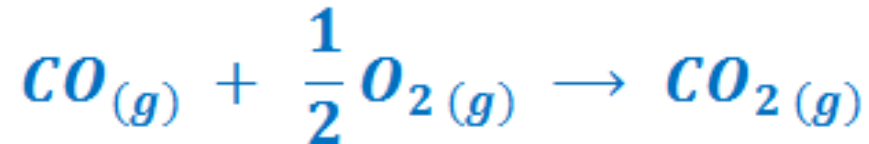
$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n \cdot RT$$

$$\text{avec : } \Delta n = \Delta n_g = \Delta \gamma_g = \sum_j \gamma'_{j,g} - \sum_i \gamma_{i,g}$$

L'indice **g** se rapporte aux composés à l'état gazeux.

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES

❖ Exemple 1



$$\Delta n_g = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \Delta_r U - \frac{1}{2} RT$$

❖ Exemple 2



$$\Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1 \quad \text{et} \quad \Delta_r H = \Delta_r U - RT$$

III. TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES

III-3. Transformation adiabatique ($Q = \text{Cste}$)

- Premier principe :

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

$$\text{Or } Q = \text{Cste, donc } \delta Q = 0 \Rightarrow dU = \delta W$$

$$\text{Soit : } \Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1 = W$$

Le travail (**W**) observé au cours d'un processus adiabatique est égale à la variation de l'énergie interne du système ; **W** est donc une fonction d'état.

IV. AVANCEMENT OU DEGRE D'AVANCEMENT

- Une réaction chimique peut faire varier la composition des phases du système.
- Pour décrire un système chimique, les fonctions d'état seront fonction de **T** et **P** mais aussi des différents nombres de moles des divers constituants **i** du système, soit :

$$X = X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = X(T, P, n_i) \quad i = 1, \dots, N$$

- Toute réaction chimique sera écrite en reprenant le formalisme suivant :



ou

$$\sum_i \gamma_i A_i = 0$$

(Le symbole « = » traduit le bilan de la transformation, n'indique pas le caractère total, partiel ou nul de la transformation)

IV. AVANCEMENT OU DEGRE D'AVANCEMENT

- Une réaction chimique peut faire varier la composition des phases du système.
- Pour décrire un système chimique, les fonctions d'état seront fonction de **T** et **P** mais aussi des différents nombres de moles des divers constituants **i** du système, soit :

$$X = X(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = X(T, P, n_i) \quad i = 1, \dots, N$$

- Toute réaction chimique sera écrite en reprenant le formalisme suivant :



ou

$$\sum_i \gamma_i A_i = 0$$

Notez-Bien :

$\gamma_i < 0$ pour les réactifs

$\gamma_i > 0$ pour les produits

IV. AVANCEMENT OU DEGRE D'AVANCEMENT

- On écrira toujours l'équation chimique de telle sorte que la réaction évolue de gauche à droite.
- Quand la réaction chimique évolue, la disparition d'un réactif est liée à l'apparition d'un produit. A l'instant **t** le nombre de mole du constituant **A_i** est **n_i(t)** tel que :

$$n_i(t) = n_i(0) + \gamma_i \cdot \xi(t)$$

- La grandeur **ξ** "**ki**" est appelée **avancement de la réaction**, elle s'exprime **en mole**.
- L'avancement est **toujours croissant** et sa valeur maximale **ξ_{max}** est obtenue par épuisement du réactif en défaut. On ne l'atteint que si **la réaction est totale**.

V. GRANDEURS DE REACTION

- Soit notre système siège de la réaction décrite par l'équation-bilan :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

- Soit **X** une grandeur extensive d'un système siège d'une réaction chimique ; la **grandeur de réaction**, notée $\Delta_r X$, associée à l'équation-bilan de la réaction est telle que :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P(\text{ou } T,V)}$$

$\Delta_r X$ est une **grandeur intensive** qui s'exprime en **Joule par mole d'avancement** ou plus simplement en **Joule par mole**.

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P(\text{ou } T,V)}$$

est l'opérateur de **Lewis** associé à une grandeur thermodynamique

- Une **grandeur de réaction** est une **grandeur instantanée**.

V. GRANDEURS DE REACTION

- La grandeur intensive X_i ci-après est appelée **grandeur molaire partielle de X** pour l'espèce i dans le mélange :

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

- La grandeur X du mélange est alors donnée par :

$$X = \sum_i n_i X_i$$

V. GRANDEURS DE REACTION

V-1. Energie interne ($\Delta_r U$) et Enthalpie de réaction ($\Delta_r H$)

- L'énergie interne ($\Delta_r U$) de réaction est la **chaleur échangée à volume constant** (Q_v) au cours de la réaction :

$$\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum_i \gamma_i U_i$$

- L'enthalpie de réaction ($\Delta_r H$) est la **chaleur échangée à pression constante** (Q_p) au cours de la réaction :

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \gamma_i H_i$$

V. GRANDEURS DE REACTION

V-2. Autres relations importantes

- Entre $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$ (ou Q_V et Q_P) :

$$Q_P = Q_V + \Delta n \cdot RT \quad \text{ou} \quad \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n \cdot RT$$

$$\text{avec : } \Delta n = \Delta n_g = \Delta \gamma_g = \sum_j \gamma'_{j,g} - \sum_i \gamma_{i,g}$$

- Entre la grandeur de réaction $\Delta_r X$ et la grandeur totale ΔX :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P(\text{ou } T,V)} d\xi = \Delta_r X \cdot d\xi \quad \text{soit} \quad \Delta X = \xi \cdot \Delta_r X$$

Ainsi, on en déduit que :

$$\Delta U = \xi \cdot \Delta_r U$$

et

$$\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H$$

V. GRANDEURS DE REACTION

V-3. Etat standard ou état de référence conventionnel

- Afin de pouvoir comparer entre elles les chaleurs des différentes réactions, il est indispensable de préciser les conditions dans lesquelles ces réactions sont effectuées.
- La pression, la température, l'état physique de chacun des réactifs et des produits doivent être naturellement précisés. Une convention internationale a défini l'état standard de la manière suivante :

L'état standard d'un corps pur est sa forme physique la plus stable à la température T sous la pression de référence $P^\circ = 1 \text{ bar } (10^5 \text{ Pa})$.

V. GRANDEURS DE REACTION

V-3. Etat standard ou état de référence conventionnel

- Gaz pur ou gaz dans un mélange de gaz : l'état standard (ES) est le gaz pur, supposé parfait, à la température T , sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- Corps pur condensé, constituant d'un mélange, solvant d'une solution : l'état standard est le constituant pur isolé, sous sa forme stable à la température T , sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.
- Soluté d'une solution aqueuse : l'état standard est le soluté à la température T , sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, à la concentration de 1 mol.L^{-1} .

Par convention internationale, l'enthalpie de tout corps pur simple dans son état standard à 298 K est égale à 0.

$$H^\circ = 0 \text{ à } 298 \text{ K}$$

Exemples : $H^\circ(\text{H}_2)_{\text{gaz}} = 0$; $H^\circ(\text{C})_{\text{graphite}} = 0$

V. GRANDEURS DE REACTION

V-4. Grandeurs standard de réaction

- Lorsque toutes les espèces présentes dans le milieu réactionnel sont dans leur état standard, on a :
 - ✓ Une Energie interne standard ($\Delta_r U^\circ$) de réaction :

$$\Delta_r U^\circ = \left(\frac{\partial U^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum_i \gamma_i U_i^\circ$$

- ✓ Une Enthalpie standard ($\Delta_r H^\circ$) de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \gamma_i H_i^\circ$$

U° et H° sont des grandeurs molaires standard. Elles ne dépendent que de la température.

V. GRANDEURS DE REACTION

V-4. Grandeurs standard de réaction

- A une température T , l'enthalpie standard de réaction associée à l'équation-bilan est égale à la variation d'enthalpie au cours de la réaction.
- Les réactifs et les produits résultants sont supposés purs et isolés sous la pression de 1 bar à la température T .
- Elle est notée $\Delta_r H^\circ(T)$ ou $\Delta_r H^\circ_T$
- En particulier à 298 K, température à laquelle sont calculées et publiées les données thermodynamiques, on a :

$$\Delta_r H^\circ(298) \text{ ou } \Delta_r H^\circ_{298}$$

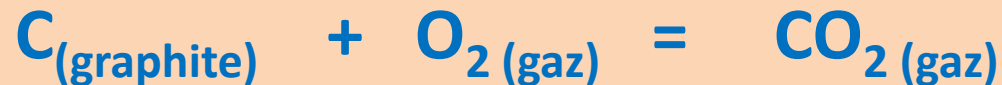
Notez-Bien :

Les enthalpies de réaction sont en général rapportées pour une mole de l'un des corps réagissant.

V. GRANDEURS DE REACTION

V-4. Enthalpie molaire standard de formation

- L'enthalpie molaire standard de formation d'un corps pur composé : C'est la variation d'enthalpie qui accompagne la formation d'une mole de ce composé dans son état standard, à partir des corps purs simples qui le constituent, également pris dans leurs états standard.
- Soit la réaction réalisée à 298 K sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$:



1 mole de CO_2 dans son état standard à 298 K est formée à partir des corps purs qui le constituent : carbone et oxygène, supposés purs dans leur état standard à 298 K.

V. GRANDEURS DE REACTION

V-5. Enthalpie molaire standard de formation

- La variation d'enthalpie accompagnant la réaction précédente est l'enthalpie molaire standard de formation notée :

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) \text{ à } 298 \text{ K}$$

La variation d'enthalpie de la réaction étant :

$$H^\circ (\text{CO}_2)_{\text{gaz}} - H^\circ (\text{C})_{\text{gr}} - H^\circ (\text{O}_2)_{\text{gaz}}$$

On en déduit que :

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_2)_{\text{gaz}} = H^\circ (\text{CO}_2)_{\text{gaz}} - H^\circ (\text{C})_{\text{gr}} - H^\circ (\text{O}_2)_{\text{gaz}} = H^\circ (\text{CO}_2)_{\text{gaz}}$$

Les enthalpies standard des corps purs à 298 K (ici **C** et **O₂**) étant nulles par convention.

V. GRANDEURS DE REACTION

V-6. Calcul des enthalpies standard de réaction

- Pour la réaction réalisée dans les conditions standard ($T = 298 \text{ K}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar}$) :



La variation d'enthalpie de cette réaction s'écrit :

$$\Delta_r H^\circ = \gamma H^\circ(C) + \delta H^\circ(D)_{\text{gr}} - \alpha H^\circ(A)_{\text{gaz}} - \beta H^\circ(B)_{\text{gaz}}$$

Etant donné que : $H^\circ(X) = \Delta_f H^\circ(X)$

Alors :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \gamma_i \Delta_f H_i^\circ(A_i)$$

V. GRANDEURS DE REACTION

V-6. Calcul des enthalpies standard de réaction

Exercice 5

Calculer $\Delta_r H^\circ$ de la réaction suivante :



On donne à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4)_g = -74,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2)_g = -393,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O})_{liq} = -284,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

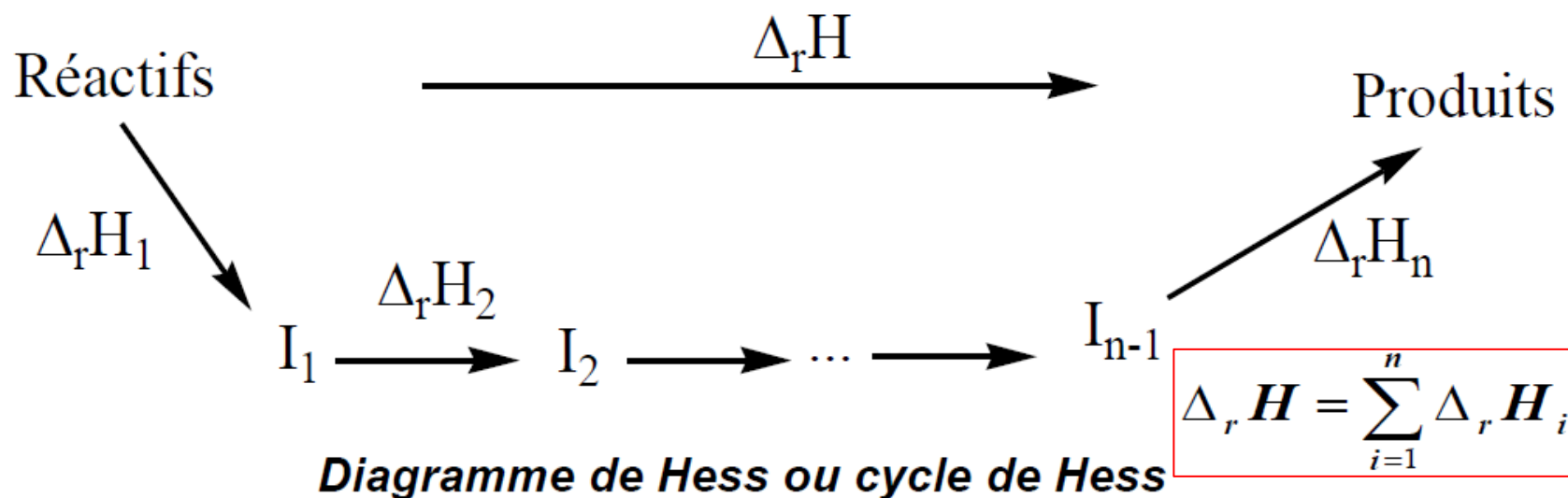
Quelle est la quantité de chaleur dégagée par la combustion de 10 g de CH_4 à 298 K ?

V. GRANDEURS DE REACTION

V-7. Calcul des chaleurs de réaction

○ Loi de HESS

La chaleur d'une réaction est indépendante du nombre et de la nature des réactions intermédiaires, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système :



V. GRANDEURS DE REACTION

V-7. Calcul des chaleurs de réaction

○ Loi de HESS

Si une équation de réaction est une combinaison linéaire d'autres équations de réaction d'indices i , ses grandeurs de réaction $\Delta_r X$ sont de la même combinaison que celle des réactions d'indices i :

$$\Delta_r X = \sum_i \alpha_i \cdot \Delta_r X_i$$

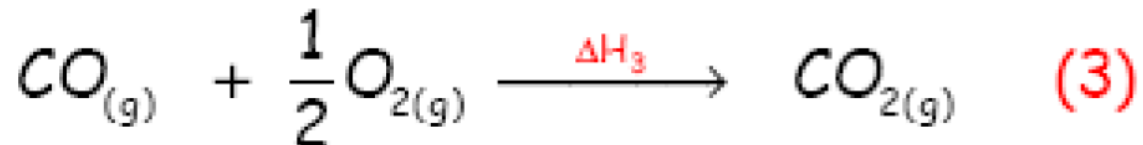
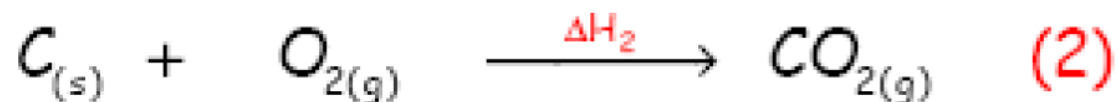
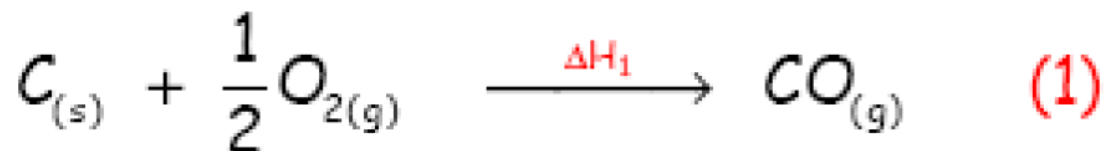
V. GRANDEURS DE REACTION

V-7. Calcul des chaleurs de réaction

○ Loi de HESS

❖ Exemple 6

Considérons les trois réactions suivantes :



Calculer $\Delta_r H_1$

(A partir de ces trois réactions, on envisagera deux transformations distinctes entre un même état initial et un même état final).

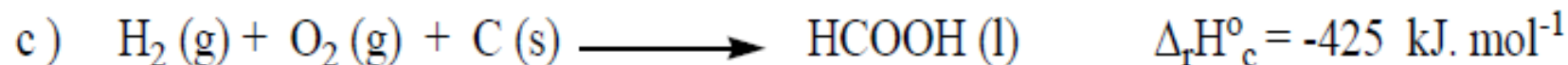
V. GRANDEURS DE REACTION

V-7. Calcul des chaleurs de réaction

○ Loi de HESS

❖ Exemple 7

Soient les réactions partielles suivantes (mêmes T et P) :



Déterminez l'enthalpie de décomposition de l'acide formique (liq) en monoxyde de carbone (gaz) et en eau (liq).

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

- La capacité calorifique d'une substance est la quantité de chaleur à fournir à une certaine masse de cette substance pour accroître sa température de un degré :

$$c_x = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x$$

(J .mol⁻¹.K⁻¹)

(ou cal .mol⁻¹.K⁻¹)

x : spécifie les conditions expérimentales

- Ainsi, on a :

$$c_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

et

$$c_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

VI-1. Capacités calorifiques des gaz parfaits

- L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.
- La théorie cinétique des gaz parfaits permet de montrer que :

✓ Pour un gaz monoatomique :

$$U = \frac{3}{2} RT$$

et

$$H = \frac{5}{2} RT$$

✓ Pour un gaz diatomique :

$$U = \frac{5}{2} RT$$

et

$$H = \frac{7}{2} RT$$

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

VI-2. Expressions des capacités calorifiques

- Les coefficients calorimétriques, en général, ont une expression telle que :

$$c_x = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

$a, b, c, d, \dots$: constantes caractéristiques de la substance

- En considérant l'unité de masse de matière homogène dont les propriétés sont définies par les variables P, T, V liées par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$, on établit les (trois) relations de **CLAUSIUS** :

$$\delta Q = c_V dT + l dV \quad \text{avec}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad l = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P$$

$$\delta Q = c_P dT + h dP \quad \text{avec}$$

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

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

VI-2. Expressions des capacités calorifiques

- Les coefficients calorimétriques, en général, ont une expression telle que :

$$c_x = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

$a, b, c, d, \dots$: constantes caractéristiques de la substance

- En considérant l'unité de masse de matière homogène dont les propriétés sont définies par les variables P, T, V liées par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$, on établit les (trois) relations de CLAUSIUS :

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad \text{avec}$$

$$\lambda = \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V \quad \text{et} \quad \mu = \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P$$

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

VI-2. Expressions des capacités calorifiques

- Les coefficients calorimétriques, en général, ont une expression telle que :

$$c_x = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

$a, b, c, d, \dots$: constantes caractéristiques de la substance

- En considérant l'unité de masse de matière homogène dont les propriétés sont définies par les variables P, T, V liées par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$, on établit les (trois) relations de CLAUSIUS :

l : est appelé chaleur de dilatation isotherme,

h : est appelée chaleur de compression isotherme,

λ : est appelé chaleur de compression isochore,

μ : est appelé chaleur de dilatation isobare.

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

VI-2. Expressions des capacités calorifiques

- Les coefficients calorimétriques, en général, ont une expression telle que :

$$c_x = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

a, b, c, d, ... : constantes caractéristiques de la substance

- En considérant l'unité de masse de matière homogène dont les propriétés sont définies par les variables *P, T, V* liées par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$, on établit les (trois) relations de **CLAUSIUS** :

Notez-Bien :

Pour une mole de gaz parfait, on montre aisément que :

$$c_P - c_V = R \quad (\text{Relation de } \textbf{MAYER})$$

VI. CAPACITES CALORIFIQUES OU COEF. CALORIFIQUES

VI-3. Lois de LAPLACE

- Pour un processus adiabatique quasi statique (isentropique et réversibilité) d'un gaz parfait on a les lois suivantes :

✓ couple de variables (P, V) :

$$P.V^\gamma = Cste$$

✓ couple de variables (T, P) :

$$T.P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = Cste$$

$$\text{ou } T^\gamma.P^{1-\gamma} = Cste$$

✓ couple de variables (T, V) :

$$T.V^{\gamma-1} = Cste$$

avec

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V}$$

VII. CALCUL DES CHALEURS DE REACTION A $T \neq 298\text{K}$

- Pour calculer une chaleur standard de réaction à une température différente de 298 K (température à laquelle les valeurs sont tabulées), on applique la loi de **KIRCHOFF** :

✓ sous forme différentielle :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r c_P(T)$$

$$\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \Delta_r c_V(T)$$

✓ sous forme intégrée : $T_0 = 298\text{ K}$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r c_P(T) dT$$

$$\Delta_r U^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r c_V(T) dT$$

VII. CALCUL DES CHALEURS DE REACTION A $T \neq 298K$

❖ Exemple 8

Connaissant l'enthalpie standard de combustion du mélange : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ à 298 K soit

$$\Delta_c H^\circ = -890,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Déterminer l'enthalpie standard de combustion du mélange à 100°C dans le cas où l'eau formée est liquide, et dans le cas où elle est gazeuse.

Données

$$C_p(\text{CO}_2) = 37,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{CH}_4) = 8,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{O}_2) = 29,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,28 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

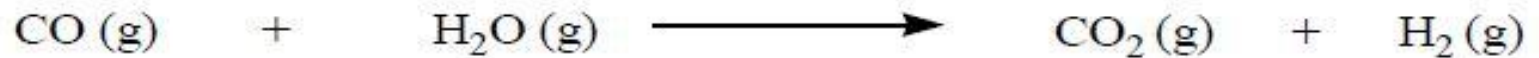
$$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33,6 \text{ en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O} \text{ à } 100^\circ\text{C}) = 43,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

VII. CALCUL DES CHALEURS DE REACTION A $T \neq 298K$

❖ Exemple 9

L'équation bilan de la réaction de conversion du monoxyde de carbone par la vapeur d'eau est:



sachant que $\Delta_r H_{298}^\circ = -41,117 \text{ kJ/mol}$, calculer $\Delta_r H_{1000}^\circ$

Données (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$C_p(\text{CO}) = 25,7 + 8,3 \cdot 10^{-2} T$$

$$C_p(\text{H}_2) = 16,92 + 6,1 \cdot 10^{-2} T$$

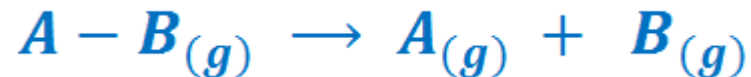
$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 21,9 + 26,6 \cdot 10^{-2} T$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 41,4 + 1,51 \cdot 10^{-2} T$$

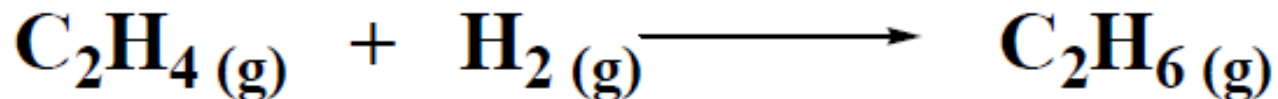
VIII. ENERGIE DE LIAISON OU ENTHALPIE DE LIAISON

VIII-1. Liaison covalente

- L'enthalpie (ou l'énergie) de la liaison A-B correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison A-B selon :



Calculer $\Delta_r H^\circ$ de la réaction



Données : $\Delta H^\circ (C=C) = 606,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ (H-H) = 430,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ (C-C) = 334,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H^\circ (C-H) = 409,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

VIII. ENERGIE DE LIAISON OU ENTHALPIE DE LIAISON

VIII-2. Liaison ionique

- La liaison ionique s'exerce entre plusieurs ions dans le réseau cristallin.
- L'énergie qu'il faut fournir pour faire dissocier le cristal solide à l'état d'ions gazeux est appelée *énergie réticulaire* (E_r).
- L'énergie réticulaire est une grandeur non mesurable expérimentalement. Elle déterminée par calcul en utilisant en général des méthodes basées sur la représentation de cycle thermodynamique.

VIII. ENERGIE DE LIAISON OU ENTHALPIE DE LIAISON

VIII-2. Liaison ionique

- L'un des cycles couramment utilisés est celui de **BORN-HABER** qui fait appel aux données suivantes :
 - ✓ Enthalpie ou chaleur latente de sublimation ($\Delta_{\text{Subl}}H^\circ$),
 - ✓ Enthalpie ou énergie de dissociation ($\Delta_f H^\circ$),
 - ✓ Energie d'ionisation (**EI**),
 - ✓ Affinité électronique (**AE**) ou énergie de fixation (**EF**) électronique (**AE = - EF**),
 - ✓ Enthalpie de formation standard du cristal ionique ($\Delta_f H^\circ(\text{crist})$).

VIII. ENERGIE DE LIAISON OU ENTHALPIE DE LIAISON

VIII-2. Liaison ionique

❖ Exemple 10

Calculer l'énergie réticulaire d'un cristal de diiodure de calcium (CaI_2).

Données en kJ.mol^{-1} :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CaI}_2) = - 534,7 ; \Delta_{\text{subl}} H^\circ(\text{Ca}) = 178,2 ; \Delta_f H^\circ(\text{I})_{\text{g}} = 106,82 ; \\ \text{EI}(\text{Ca}) = 589,4 ; \text{EI}(\text{Ca}^+) = 1145,1 ; \text{AE}(\text{I}) = 295,5.$$

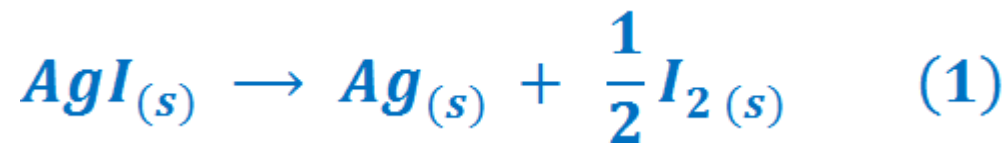
VIII. ENERGIE DE LIAISON OU ENTHALPIE DE LIAISON

VIII-2. Liaison ionique

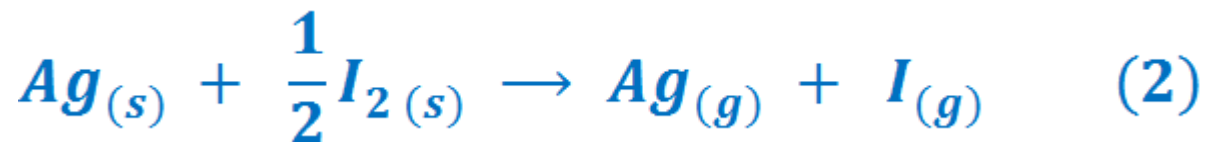
❖ Exemple 11

On s'intéresse à l'iodure d'argent AgI, un solide ionique.

a) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ à 298 K



b) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H_2^\circ$ à 298 K

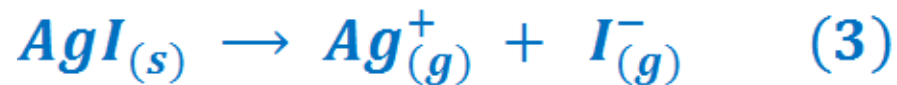


VIII. ENERGIE DE LIAISON OU ENTHALPIE DE LIAISON

VIII-2. Liaison ionique

❖ Exemple 2

- c) L'énergie réticulaire du cristal ionique $\text{AgI}_{(s)}$, notée $E_{\text{rét}}$, est égale à l'énergie interne standard à 0 K de la réaction :



Une mole de cristal $\text{AgI}_{(s)}$ est dissociée en ses ions à l'état gazeux et sans interaction les uns avec les autres.

- ✓ Représenter le cycle de Born-Haber pour calculer $E_{\text{rét}}$.
- ✓ En déduire l'énergie réticulaire de $\text{AgI}_{(s)}$.

Données en kJ.mol^{-1} :

$$\Delta_f H^\circ(\text{AgI})_s = -61,8 \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{Ag})_s = 0 \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{I})_s = 0 \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{I})_g = 106,8 \quad ;$$
$$\Delta_f H^\circ(\text{Ag})_g = 284,6 \quad ; \quad EI(\text{Ag})_g = 731,0 \quad ; \quad \Delta_f H^\circ(\text{I})_g = -295,0$$

IX. ENTHALPIE STANDARD DE CHANGEMENT D'ETAT

- C'est l'enthalpie qui correspond à la réaction de changement d'état d'un composé ; il peut s'agir d'une :

- ✓ fusion (état solide à l'état liquide) notée :

$$\Delta_{fus}H^\circ \text{ ou } L_f$$

- ✓ vaporisation (état liquide à l'état gazeux) notée :

$$\Delta_{vap}H^\circ \text{ ou } L_v$$

- ✓ sublimation (état solide à l'état gazeux) :

$$\Delta_{sub}H^\circ \text{ ou } L_s$$

PARTIE-2

PLAN DU COURS

CHAPITRE 3 :

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

CHAPITRE 4 :

EQUILIBRES CHIMIQUES

CHAPITRE 5 :

AFFINITÉ ET EQUILIBRES CHIMIQUES

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

I. REVERSIBILITE ET IRREVERSIBILITE

- Le premier principe permet de faire le bilan des échanges d'énergie (variation d'énergie) pour un système matériel qui a évolué, mais ne nous explique pas dans quel sens se réalise la transformation.
- Le second principe nous permettra de connaître dans quel sens se fait l'évolution.
- Tout processus est dû à l'existence d'un déséquilibre ; les processus spontanés sont irréversibles.
- C'est l'intervention des phénomènes de dissipation, de frottement, d'effet joule, de diffusion, de sursaturation, ..., qui rend les transformations réelles (naturelles) irréversibles.
- Un système isolé évolue de façon irréversible.

II. FONCTION ENTROPIE

- Il doit exister une fonction d'état qui caractérise l'évolution irréversible des processus spontanés.
- Contrairement aux fonctions **U** et **H**, elle ne peut plus reprendre sa valeur initiale après une évolution dans un système isolé. Cette fonction est appelée entropie et notée **S**.

- On définit :

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

- Pour un système échangeant une **énergie calorifique** δQ avec le **milieu extérieur** à la **température** **T**, la variation d'entropie dS est constituée de deux termes :

$$dS = \delta_i S + \delta_e S$$

$\delta_i S > 0$: pour une transformation irréversible ou processus spontané,

$\delta_i S = 0$: pour une transformation réversible,

$\delta_e S = 0$: pour un système isolé.

II. FONCTION ENTROPIE

- Ainsi pour un système isolé subissant une transformation irréversible, on a : $dS = \delta_i S > 0$
(il y a création d'entropie à l'intérieur du système).
- Le terme $\delta_i S$, appelé « source d'entropie », empêche l'entropie d'obéir au principe de conservation et caractérise l'irréversibilité de la transformation.
- L'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation est indépendante de la nature de la transformation :

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

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$\Rightarrow$

$$\Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

II. FONCTION ENTROPIE

- Si la transformation est irréversible :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T} + \delta S_i \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T} + \Delta S_i$$

donc

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T}$$

- Ainsi quelque soit la transformation, on a :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{ou} \quad \delta Q - TdS \leq 0$$

C'est l'inégalité de **CLAUSIUS**

II. FONCTION ENTROPIE (S)

REMARQUES :

- De ce qui précède, on déduit que :

$$\frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T}$$

- Lorsqu'un système isolé évolue de façon réversible, son entropie est constante :

$$dS = 0 \quad \Rightarrow \quad S = \text{Cste}$$

- Si un système isolé évolue selon un processus spontané, son entropie croît, soit :

$$dS = \delta_i S > 0 \quad \Rightarrow \quad S \text{ croît}$$

$$(\text{car } \delta Q_{\text{irrév}} = 0)$$

II. FONCTION ENTROPIE (S)

II-1. Enoncé du second principe

- L'entropie d'un système fermé et thermiquement isolé ne peut que croître au cours d'une transformation spontanée (transformation naturelle).

Notez-Bien :

L'entropie est une fonction d'état extensive non conservative.

II. FONCTION ENTROPIE (S)

II-2. Interprétation statistique de l'entropie

- Si on interprète les transformations naturelles, on s'aperçoit que la matière évolue spontanément vers les états de désordre maximal.
- Un système isolé tend à atteindre l'état de plus grande probabilité c'est-à-dire l'état macroscopique qui correspond au plus grand nombre d'états microscopiques.
- Si Ω est la fonction représentant le nombre d'états microscopiques d'un état macroscopique donné, on définit l'entropie telle que :

$$S = k \ln(\Omega)$$

$$\left(k = \frac{R}{N_A} : \text{Constante de } \textbf{BOLTZMANN}\right)$$

III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

- Dans le cas d'une évolution quelconque d'un système en relation avec une source de chaleur, la variation d'entropie étant ΔS , si :
 - ✓ $\Delta S > 0$; le processus est spontané,
 - ✓ $\Delta S = 0$; le processus est dans un état d'équilibre,
 - ✓ $\Delta S < 0$; le processus est non spontané.

Notez-Bien :

Pour une réaction chimique, ΔS et Δn_g ont le même signe.

- On peut généraliser la condition d'évolution à un système non isolé (cas plus courant) et en tirer les conséquences pour les réactions chimiques.

III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

❖ Exercice 12

Prévoir le signe de la variation d'entropie lors des réactions suivantes :



III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

III-1. Système évoluant à T et V constants : Fonction F

- Pour un système chimique fermé sans réaction, on a :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{comme} \quad \delta Q = dU \quad \text{alors} \quad dS \geq \frac{dU}{T}$$

Finalement :

$$d(U - TS) \leq 0$$

- La fonction $U - TS$ est par définition la fonction **énergie libre** notée **F**, c'est **une fonction d'état**.

- ✓ Pour qu'un système évolue spontanément, il faut que :
 $dF < 0$
- ✓ Si **$dF = 0$** , on a un système dans un état d'équilibre
- ✓ Si **$dF > 0$** , on a un système évoluant de façon non spontanée

III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

III-1. Système évoluant à T et V constants : Fonction F

- Pour une réaction chimique, on a : $dF = \Delta_r F \cdot d\xi$
- Le signe de dF est le même que celui de $\Delta_r F$
- Ainsi :

- ✓ si $\Delta_r F < 0$, la réaction est spontanée (ou exergonique)
- ✓ si $\Delta_r F = 0$, la réaction est en équilibre
- ✓ si $\Delta_r F > 0$, la réaction est non spontanée (ou endergonique)

III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

III-2. Système évoluant à T et P constantes : Fonction G

- Pour un système chimique fermé sans réaction, on a :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \text{comme} \quad \delta Q = dH \quad \text{alors} \quad dS \geq \frac{dH}{T}$$

Finalement :

$$d(H - TS) \leq 0$$

- La fonction $H - TS$ est par définition la fonction **enthalpie libre** notée **G**, c'est une fonction d'état.

- ✓ Pour qu'un système **évolue spontanément**, il faut que :
 $dG < 0$,
- ✓ Si $dG = 0$, on a un système dans un état d'équilibre,
- ✓ Si $dG > 0$, on a un système à évolution non spontanée.

III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

III-2. Système évoluant à T et P constantes : Fonction G

- Pour une réaction chimique, on a : $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$
- Le signe de dG est le même que celui de $\Delta_r G$
- Ainsi :

- ✓ si $\Delta_r G < 0$, la réaction est spontanée (ou exergonique)
- ✓ si $\Delta_r G = 0$, la réaction est en équilibre
- ✓ si $\Delta_r G > 0$, la réaction est non spontanée (ou endergonique)

III. CRITERES D'EVOLUTION SPONTANEE D'UN SYSTEME

III-2. Système évoluant à T et P constantes : Fonction G

❖ Exercice 13

On considère les réactions suivantes à 25° C.



Ces réactions sont-elles thermodynamiquement possibles à 25° C et à $P^0 = 1$ atmosphère ?

On donne :

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{HCl}(\text{g})$
$\Delta_f G^\circ(298\text{K}) \text{ en } \text{KJ.mol}^{-1}$	-395	-604	-1129	-95,4

IV. RELATION ENTRE (S) ET LES AUTRES FONCTIONS

- Dans le cas d'un système en réaction chimique, on a :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j \neq i} dn_i \quad ; \text{ on a : } T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n_i} \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n_i}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j \neq i} dn_i \quad ; \text{ on a : } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P,n_i} \quad \text{et} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,n_i}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i \quad ; \text{ on a : } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_i} \quad \text{et} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} dn_i \quad ; \text{ on a : } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n_i} \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n_i}$$

V. EQUATIONS DE GIBBS-HELMOLTZ

- Pour une transformation ayant pour variables **T** et **P** :

On sait que :
$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) - \frac{G}{T^2}$$

Or $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -S$ et $G = H - TS$ donc
$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{S}{T} - \frac{H - TS}{T^2}$$

Finalement :
$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$
 (Equation de Gibbs-Helmoltz)

Dans le cas d'une réaction, cette relation devient :

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

- Pour une transformation de variables **T** et **V**, ces équations s'écrivent :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r F}{T} \right) = -\frac{\Delta_r U}{T^2}$$

V. EQUATIONS DE GIBBS-HELMOLTZ

- Pour avoir ces grandeurs de réaction à une température T_2 connaissant celles-ci à une températures T_1 , les équations de Gibbs-Helmoltz sont exploitées selon :

✓ variables **T** et **P**

$$\frac{\Delta_r G_2}{T_2} - \frac{\Delta_r G_1}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H}{T^2} dT$$

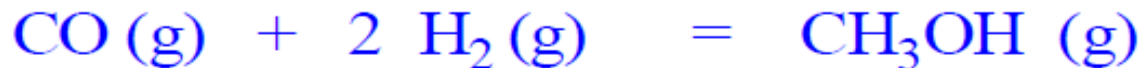
✓ variables **T** et **V**

$$\frac{\Delta_r F_2}{T_2} - \frac{\Delta_r F_1}{T_1} = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r U}{T^2} dT$$

V. EQUATIONS DE GIBBS-HELMOLTZ

❖ Exercice 14

On étudie la synthèse du méthanol



1- On donne l'enthalpie libre de réaction (en J.mol⁻¹) à une température T (kelvin).

$$\Delta_r G_{(T)}^o = -73,7 \cdot 10^3 - 249,1 T - \frac{0,125}{2} T^2 + 75,8 T \ln T$$

Déduire de cette expression :

a- l'entropie standard de la réaction à T ;

b- l'enthalpie standard de la réaction à T ;

c- la capacité thermique de la réaction $\Delta_r C_P^o$

VI. ENTROPIE D'UN GAZ PARFAIT

- Soit un système (sans réaction chimique) constitué de n moles de gaz parfait en **évolution réversible** :

✓ En considérant le couple de variables **T, V** :

$$dU = TdS - PdV \Rightarrow dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

$$\text{Soit } dS = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \text{ et } \Delta S = nc_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

✓ En considérant le couple de variables **T, P** :

$$dH = TdS + VdP \Rightarrow dS = \frac{dH - VdP}{T}$$

$$\text{Soit } dS = nc_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \text{ et } \Delta S = nc_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - nR \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

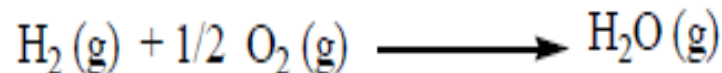
VII. ENTROPIE D'UNE REACTION

- Généralement, si on calcule l'entropie ($\Delta_r S_{298 K}^\circ$) à partir des données rapportées dans les tables, on déduit sa valeur ($\Delta_r S_T^\circ$), à une température autre que 298 K, à partir de la relation analogue à l'équation de Kirchhoff :

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298 K}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

❖ Exercice 15

Soit la réaction



Connaissant les grandeurs suivantes à 298 K, calculer $\Delta_r G^\circ$ à $T=1000 \text{ K}$. $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ/mol}$ à 25°C .

	H_2	O_2	H_2O
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	130,6	205	188,7
$C_P^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	28,8	29,4	33,6

VII. ENTROPIE D'UNE REACTION

SOLUTION

❖ Exercice 16

Quelle est la variation d'entropie due à la transformation de 2 moles d'ammoniaque liquide à -40°C en ammoniac gazeux à 200°C sous une pression de 1 atmosphère ?

Données : $C_P(\text{NH}_3)_l = 17,9 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $C_P(\text{NH}_3)_g = (8,04 + 7.10^{-4}T + 5,1.10^{-5}T^2) \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T_{\text{éb}} = -33,3^{\circ}\text{C}$; $\Delta_v H^{\circ} = 5,56 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

EQUILIBRES CHIMIQUES

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-1. Loi d'action de masse

- Une réaction se produisant spontanément à T et P extérieures constantes, son enthalpie libre diminue et la réaction cesse si l'enthalpie libre devient nulle.
- L'équation bilan mettant en jeu les constituants A_i s'écrit :

$$\sum_i \gamma_i A_i = 0$$

; γ_i : Coefficient stœchiométrique de A_i

- L'enthalpie libre est définie par :

$$\Delta_r G = \sum_i \gamma_i \mu_i = \sum_i \gamma_i (\mu^\circ_i + RT \ln a_i)$$

$$\Delta_r G = \sum_i \gamma_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \sum_i \ln a_i^{\gamma_i}$$

Dr DIOMANDE Sékou

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-1. Loi d'action de masse

- Une réaction se produisant spontanément à T et P extérieures constantes, son enthalpie libre diminue et la réaction cesse si l'enthalpie libre devient nulle.
- L'enthalpie libre s'écrit alors :

$$\Delta_r G = \sum_i \gamma_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\gamma_i} \right)$$

$$\prod_i a_i^{\gamma_i}$$

est le produit des activités des différents constituants à la puissance algébrique γ_i .

Ce produit représente la loi d'action de masse.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-1. Loi d'action de masse

- Une réaction se produisant spontanément à T et P extérieures constantes, son enthalpie libre diminue et la réaction cesse si l'enthalpie libre devient nulle.

❖ Exemple d'illustration

Pour la réaction suivante, donner l'expression de la loi d'action de masse :



Ou encore $0 = 2 NH_{3(g)} - N_{2(g)} - 3 H_{2(g)}$

La loi d'action de masse est donc :

$$\prod_i a_i^{\gamma_i} = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3}$$

Dr DIOWANE Serey

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique K(T)

- Toute réaction chimique évolue jusqu'à atteindre un extremum absolu de son enthalpie libre :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = \sum_i \gamma_i \mu_i = 0$$

- La condition d'équilibre à une température T, appliquée à l'expression générale précédente de $\Delta_r G$ s'écrit :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\gamma_i} \right) = 0$$

Soit
$$\prod_i a_i^{\gamma_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right) = K(T)$$

(Relation de Guldberg et Waage)

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique $K(T)$

- Toute réaction chimique évolue jusqu'à atteindre un extremum absolu de son enthalpie libre :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = \sum_i \gamma_i \mu_i = 0$$

- A l'équilibre, il vient donc que :

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K(T) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K(T)$$

$K(T)$ est appelé constante d'équilibre thermodynamique.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique $K(T)$

- Quand un système n'est pas à l'équilibre :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K(T) + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{\nu_i}}{K(T)} \right)$$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique $K(T)$

- Les nouvelles conditions d'évolution de la réaction sont ainsi :

➤ Si $\Delta_r G = 0$, alors $\prod_i a_i^{\nu_i} = K(T)$; on a un état d'équilibre,

➤ Si $\Delta_r G < 0$, alors $\prod_i a_i^{\nu_i} < K(T)$; on a un système

évoluant dans le sens 1,

➤ Si $\Delta_r G > 0$, alors $\prod_i a_i^{\nu_i} > K(T)$; on a un système

évoluant dans le sens 2.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique K(T)

❖ Exercice

Soit l'équilibre hétérogène :



On lit dans les tables les grandeurs standards à 298 K :

Composés	$\text{CuO}_{(s)}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. mol ⁻¹)	-157, 3	-168, 6	
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	42, 60	93, 10	205, 0

$M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
 $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique K(T)

❖ Exercice 17

Soit l'équilibre hétérogène :



On lit dans les tables les grandeurs standards à 298 K :

Composés	$\text{CuO}_{(s)}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. mol ⁻¹)	-157, 3	-168, 6	
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	42, 60	93, 10	205, 0

- Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.
- Calculer l'énergie thermique nécessaire à la dismutation d'une masse $m = 1$ kg d'oxyde cuivrique $\text{CuO}(s)$ à température et pression fixées (298 K et 1 bar).

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique K(T)

❖ Exercice 17

Soit l'équilibre hétérogène :



On lit dans les tables les grandeurs standards à 298 K :

Composés	$\text{CuO}_{(s)}$	$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ. mol ⁻¹)	-157,3	-168,6	
S_m° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	42,60	93,10	205,0

- c) Calculer l'entropie standard de la réaction à 298 K.
- d) Exprimer l'enthalpie libre standard de la réaction dans le modèle d'Ellingham en fonction de la température.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-2. Constante d'équilibre thermodynamique K(T)

❖ Exercice 17

Soit l'équilibre hétérogène :



e) On se place dans un récipient $V = 10 \text{ L}$, maintenu à $T = 1000 \text{ K}$, et on introduit $0,10 \text{ mol}$ d'oxyde cuivrique $\text{CuO}(s)$, $0,01 \text{ mol}$ d'oxyde cuivreux $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ et $n = 0,01 \text{ mol}$ de dioxygène. Calculer l'enthalpie libre de la réaction à l'état initial et prévoir le sens de l'évolution du système.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-3. Equilibres chimiques en phase gazeuse : Définition de $K_p(T)$

- En phase gazeuse : $a_i = \frac{\gamma_i \cdot P_i}{P^\circ}$
- Pour un gaz parfait, on a : $\gamma_i \rightarrow 1$ et $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$
- La loi d'action de masse devient :

$$\prod_i a_i^{\gamma_i} = \frac{\prod_i (P_i)^{\gamma_i}}{(P^\circ)^{\sum \gamma_i}} = \frac{K_p(T)}{(P^\circ)^{\sum \gamma_i}} = K(T)$$

- Soit : $K_p(T) = \prod_i (P_i)^{\gamma_i} = K(T) \cdot (P^\circ)^{\sum \gamma_i}$

- En général, on a : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$ et $K_p(T) = K(T)$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-3. Equilibres chimiques en phase gazeuse : Définition de $K_p(T)$

❖ Exemple d'illustration

Pour la réaction ci-après, donner l'expression de la loi d'action de masse fonction de $K_p(T)$:



La loi d'action de masse est donc :

$$K(T) = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} \cdot a_{H_2}^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} (P^\circ)^2 = K_P(T) \cdot (P^\circ)^2$$

Avec :

$$K_P(T) = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-3. Equilibres chimiques en phase gazeuse : Définition de $K_p(T)$

Notez-Bien

- ✓ $K(T)$ est une grandeur sans dimension ou sans unité.
- ✓ $K_p(T)$ ou constante d'équilibre relative aux pressions partielles est exprimée en unité de pression à la puissance de la somme algébrique des coefficients stœchiométriques.

$K_p(T)$ est par contre sans dimension si $\sum_i \gamma_i = 0$.

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-4. Equilibres chimiques en phase liquide : Définition de $K_c(T)$

- En phase liquide : $a_i = \frac{\gamma_i \cdot C_i}{C^\circ}$
- Pour une solution diluée, on a : $\gamma_i \rightarrow 1$ et $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$
- La loi d'action de masse devient :

$$\prod_i a_i^{\gamma_i} = \frac{\prod_i (C_i)^{\gamma_i}}{(C^\circ)^{\sum \gamma_i}} = \frac{K_P(T)}{(C^\circ)^{\sum \gamma_i}} = K(T)$$

- Soit : $K_c(T) = \prod_i (C_i)^{\gamma_i} = K(T) \cdot (C^\circ)^{\sum \gamma_i}$

- En général, on a : $C^\circ = 1 \text{ mol. L}^{-1}$ et $K_c(T) = K(T)$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-4. Equilibres chimiques en phase liquide : Définition de $K_c(T)$

Notez-Bien

- ✓ $K_c(T)$ est appelée constante d'équilibre relative aux concentrations.
- ✓ $K_c(T)$ est exprimée en unité de concentration à la puissance de la somme algébrique des coefficients stœchiométriques.

$K_c(T)$ est sans dimension si

$$\sum_i \gamma_i = 0 .$$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-4. Equilibres chimiques en phase gazeuse : Définition de $K_c(T)$

❖ Exemple d'illustration

Pour la réaction ci-après, donner l'expression de la loi d'action de masse fonction de $K_c(T)$:



La loi d'action de masse est donc :

$$K(T) = \prod_i a_i^{\gamma_i} = \frac{a_{\text{Br}_2} \cdot a_{\text{IO}_3^-}^2}{a_{\text{BrO}_3^-}^2 \cdot a_{\text{I}_2}} = \frac{C_{\text{Br}_2} \cdot C_{\text{IO}_3^-}^2}{C_{\text{BrO}_3^-}^2 \cdot C_{\text{I}_2}} (C^\circ)^0 = K_c(T)$$

Avec :

$$K_c(T) = \frac{C_{\text{Br}_2} \cdot C_{\text{IO}_3^-}^2}{C_{\text{BrO}_3^-}^2 \cdot C_{\text{I}_2}}$$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-5. Relation entre $K_p(T)$ et $K_c(T)$

- Lorsque dans une réaction tous les constituants sont à l'état gazeux, l'équation des gaz parfaits peut être utilisée pour chacun des constituants selon :

$$P_i V = n_i RT \quad \Rightarrow \quad P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$$

- L'expression de la loi d'action de masse relative aux pressions partielles peut alors s'écrire :

$$K_P(T) = \prod_i (P_i)^{\nu_i} = \prod_i (C_i)^{\nu_i} \cdot (RT)^{\sum \nu_i} = K_C(T) \cdot (RT)^{\sum \nu_i}$$

- Il vient que :

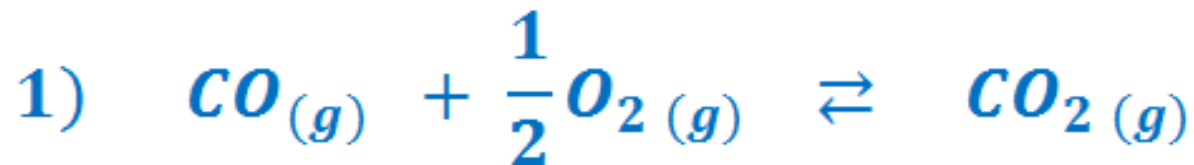
$$K_P(T) = K_C(T) \cdot (RT)^{\sum \nu_i}$$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

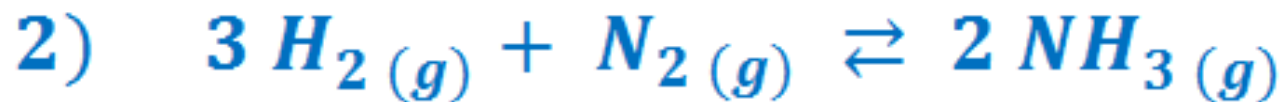
I-5. Relation entre $K_p(T)$ et $K_c(T)$

❖ Exemple d'illustration

Pour les réaction ci-après, donner l'expression de la relation entre $K_p(T)$ et $K_c(T)$:



$$K_P(T) = K_C(T) \cdot (RT)^{(1-1-\frac{1}{2})} = \frac{K_C(T)}{\sqrt{RT}}$$



$$K_P(T) = K_C(T) \cdot (RT)^{(2-3-1)} = \frac{K_C(T)}{(RT)^2}$$

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-6. Variation de $K(T)$ avec la température : Loi de VAN'T HOFF

- A l'équilibre : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K(T) \Rightarrow -R \ln K(T) = \frac{\Delta_r G^\circ}{T}$
- Dérivée par rapport à la température, cette relation devient :
$$-\frac{d}{dT}(R \ln K(T)) = \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) \Rightarrow -R \frac{d}{dT}(\ln K(T)) = \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right)$$
- Or selon la relation de Gibbs-Helmoltz, on a :

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

- Il vient donc que :

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

(Relation de VAN'T HOFF)

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-6. Variation de $K(T)$ avec la température : Loi de VAN'T HOFF

- $\ln K(T)$ variant comme $K(T)$, la relation montre que :
 - ✓ $K(T)$ croit quand $\Delta_r H^\circ > 0$;
 - ✓ $K(T)$ décroît quand $\Delta_r H^\circ < 0$.
- Dans un domaine de température où on néglige la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec T, on peut intégrer l'équation de Van't Hoff telle que :

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

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-6. Variation de $K(T)$ avec la température : Loi de VAN'T HOFF

- Si on ne peut pas négliger la variation de $\Delta_r H^\circ$ avec T , il suffit d'appliquer la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_P(T) dT$$

On détermine $\Delta_r H^\circ(T_2)$ ainsi connaissant $\Delta_r H^\circ(T_1)$.

En intégrant l'équation de Van't Hoff, on déduit l'expression :

$$\ln K(T) = f(T)$$

On peut alors calculer les variations de ΔG et de ΔS avec T .

I. ETUDE QUANTITATIVE DES EQUILIBRES

I-6. Variation de $K(T)$ avec la température : Loi de VAN'T HOFF

❖ Exercice 18

On considère la réaction en phase gazeuse suivante :



La variation de K_p en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\ln K_p(T) = \frac{22060}{T} - 9,94 \ln T + 6,55 \cdot 10^{-3} \cdot T + 19,7$$

Calculer $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 25 °C.

II. EQUILIBRES DE DISSOCIATION EN MILIEU HOMOGENE

- Pour l'étude des équilibres la dissociation d'un gaz en d'autres gaz ou d'un corps en d'autres corps en solution, il est commode de faire intervenir la fraction dissociée ou degré de dissociation (α) du composé de départ. Cette fraction se définit par :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles du composé à l'équilibre}}{\text{nombre de moles initial du composé}}$$

- Soit un composé $A_i B_j$ qui se décompose en iA et jB composés. Partant initialement de 1 mole et α étant la fraction dissociée à l'équilibre, on peut écrire :

	$A_i B_j$	$\rightleftharpoons$	$i A$	+	$j B$	<i>Bilan</i>
<i>État initial</i>	1		0		0	1 mol
<i>Equilibre</i>	$1 - \alpha$		$i \alpha$		$j \alpha$	$(1 - \alpha + i \alpha + j \alpha) \text{ mol}$

NB : Pour n mol ou c mol/L initial, le résultat est multiplié par n ou par c .

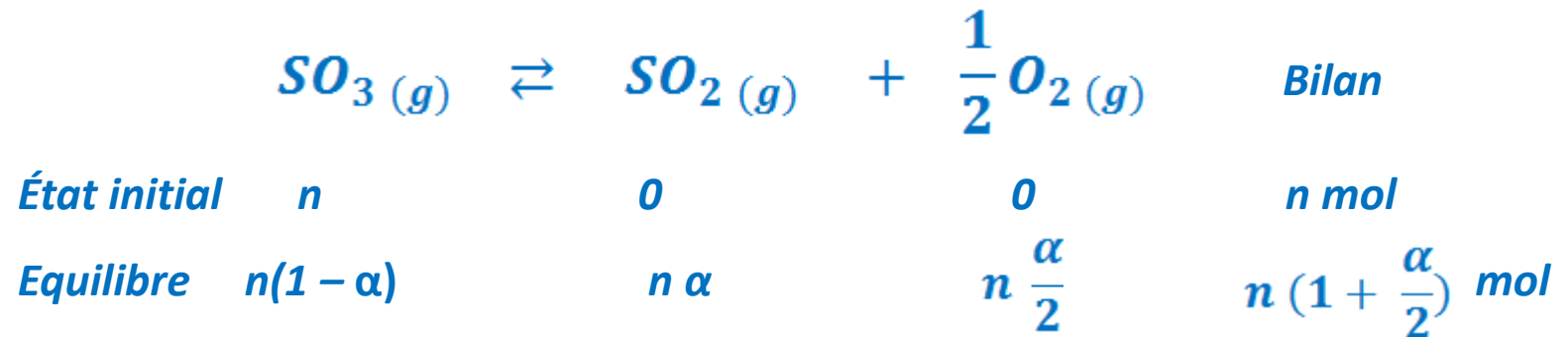
II. EQUILIBRES DE DISSOCIATION EN MILIEU HOMOGENE

II-1. Cas de systèmes gazeux

- La pression d'une phase gazeuse étant proportionnelle au nombre de moles, on établit les pressions partielles et on applique la loi d'action de masse.

❖ Exemple

On réalise l'équilibre ci-après à partir de n moles de SO_3 (g) :



On déduit les pressions partielles des différents constituants :

$$P_{\text{SO}_3} = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha} P ; \quad P_{\text{SO}_2} = \frac{2 \alpha}{2 + \alpha} P ; \quad P_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} P$$

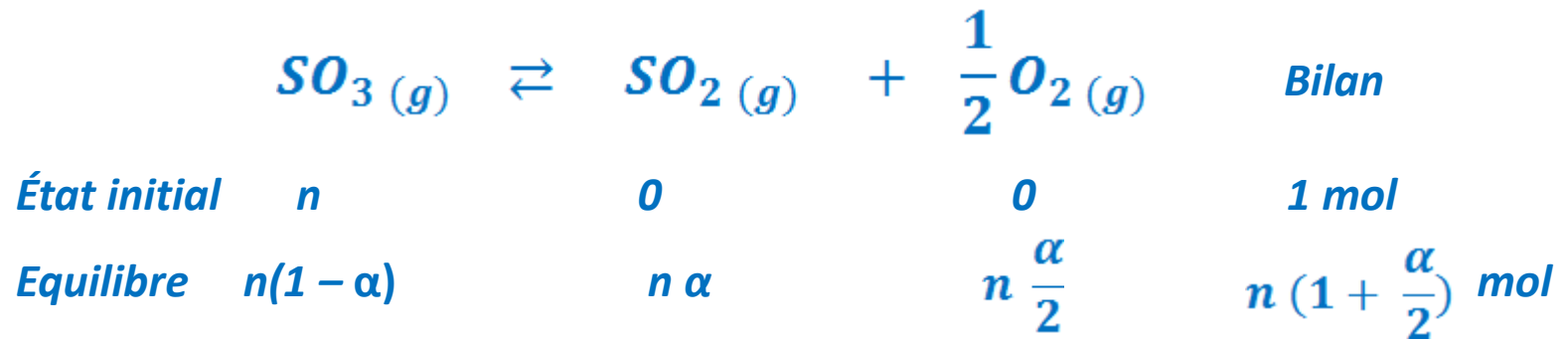
II. EQUILIBRES DE DISSOCIATION EN MILIEU HOMOGENE

II-1. Cas de systèmes gazeux

- La pression d'une phase gazeuse étant proportionnelle au nombre de moles, on établit les pressions partielles et on applique la loi d'action de masse.

❖ Exemple

On réalise l'équilibre ci-après à partir de n moles de SO_3 (g) :



La constante $K_p(T)$ peut être déterminée :

$$K_p(T) = \frac{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{SO}_3}}$$

III. EQUILIBRES DE DISSOCIATION EN MILIEU HOMOGENE

II-2. Cas de systèmes en solution

❖ Exercice 18

A température élevée l'éthane se dissocie selon :



Entre 900 K et 1000 K, pour la dissociation de C_2H_6 , $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ peuvent être considérés constants.

A 920 K, $\Delta_r H^\circ(920) = 102 \text{ kJ}$ et $\Delta_r G^\circ(920) = 20,2 \text{ kJ}$ pour la réaction 1.

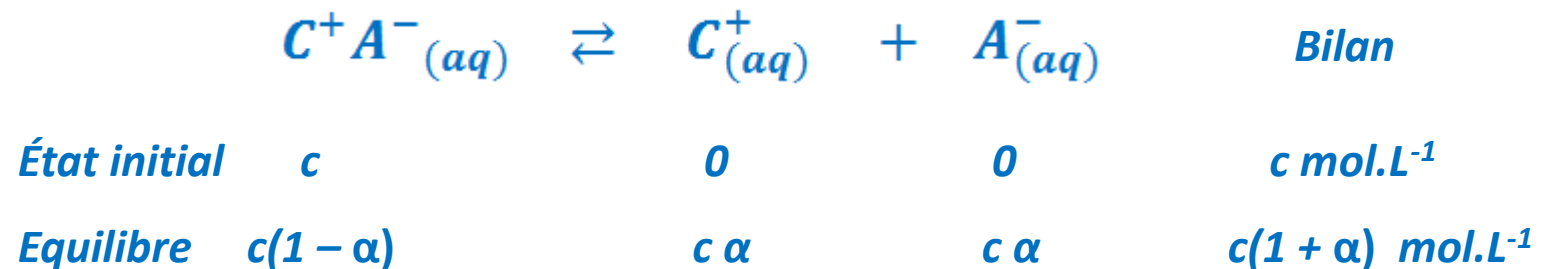
a- Calculer :

- la constante d'équilibre relative aux pressions partielles K_p
- le coefficient de dissociation α de C_2H_6 sous 1 atmosphère.

III. EQUILIBRES DE DISSOCIATION EN MILIEU HOMOGENE

II-2. Cas de systèmes en solution

- Les équilibres jouent un rôle essentiel en solution. Ainsi, un électrolyte noté C^+A^- se dissocie en milieu aqueux suivant :



La loi d'action de masse, permet d'écrire :

$$K_c(T) = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \alpha^2}{1 - \alpha} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{K_c(T)}{c}$$

La fraction dissociée dépend de la concentration ; il apparaît que la dilution d'une solution augmente la fraction dissociée. C'est la loi de dilution d'Ostwald.

III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

- Si l'on impose extérieurement à un système en équilibre chimique une variation d'un paramètre intensif ou extensif, il y a en général une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre.
- Le sens de l'évolution de l'état d'équilibre est donné par la loi de Le Châtelier.

III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

III-1. Loi de Le CHATELIER

- La loi de le Châtelier est aussi appelée loi de modération
- Lorsqu'un système est en équilibre stable, chaque fois qu'une action extérieure modifie un des facteurs d'équilibre, le système réagit dans le sens qui s'oppose à cette action.

III-2. Influence de la pression totale sur l'évolution d'un système

- Une augmentation de la pression à $T = \text{Cte}$, entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses ou de volume (et inversement).

III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

III-3. Influence de la température à pression constante

- La constante d'équilibre n'est fonction que de la température. A partir de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- ✓ Si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction est endothermique), $\frac{d \ln K(T)}{dT} > 0$

$K(T)$ augmente avec la température.

- La réaction évolue donc dans le sens 1 (gauche à droite). Cependant, elle évoluerait dans le sens 2 (droite à gauche) si la température diminue.

III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

III-4. Influence de la température à pression constante

- La constante d'équilibre n'est fonction que de la température. A partir de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- ✓ Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction est exothermique), $\frac{d \ln K(T)}{dT} < 0$

$K(T)$ diminue avec la température.

- La réaction évolue donc dans le sens 2 (droite à gauche). Cependant, elle évoluerait dans le sens 1 (gauche à droite) si la température diminue.

III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

III-5. Influence de la température à pression constante

- La constante d'équilibre n'est fonction que de la température. A partir de la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- ✓ Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction est exothermique), $\frac{d \ln K(T)}{dT} < 0$

$K(T)$ diminue avec la température.

- La réaction évolue donc dans le sens 2 (droite à gauche). Cependant, elle évoluerait dans le sens 1 (gauche à droite) si la température diminue.

Une augmentation de T à $P = \text{Cte}$ fait déplacer l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

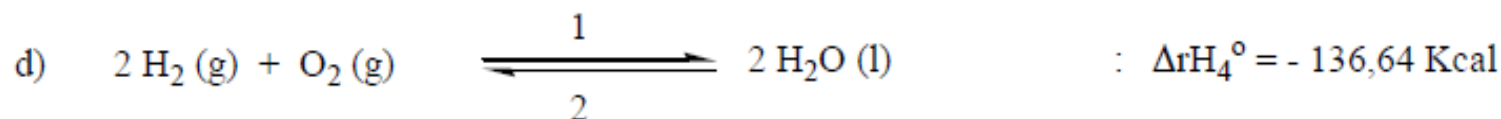
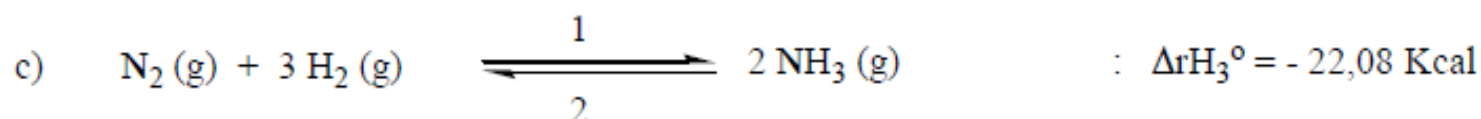
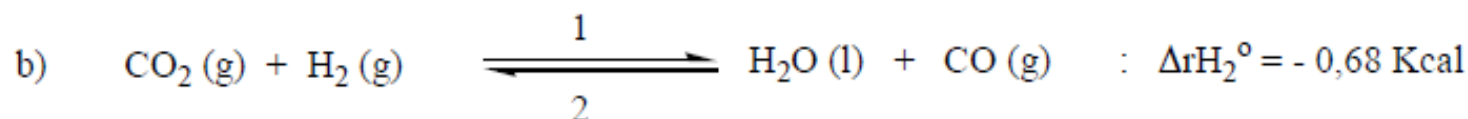
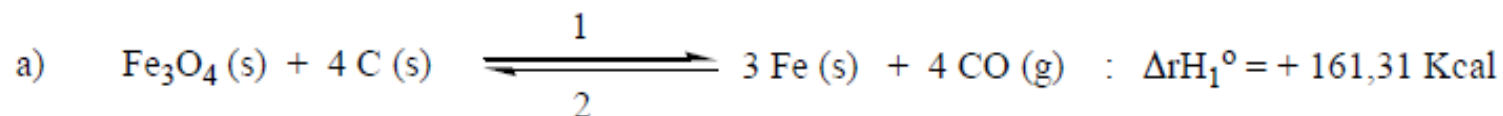
III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

❖ Exercice 19

Prévoir sur les équilibres suivants, l'effet :

- d'une élévation de la température.
- D'une augmentation de la pression.

1



III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

III-6. Addition d'un composé chimique à un mélange à l'équilibre

❖ Cas d'un constituant effectif : Loi de Le Châtelier

L'addition d'un constituant effectif en milieu homogène, à T et $V = C_{ts}$, produit une évolution dans le sens qui tend à le faire disparaître.

❖ Cas d'une substance inerte : Loi de Le Châtelier

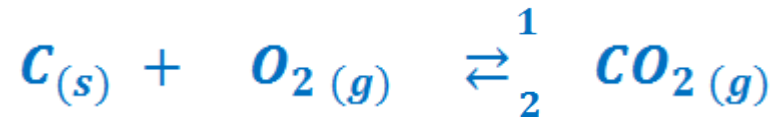
L'addition d'un constituant inerte en milieu homogène, à T et $V = C_{ts}$, ne produit aucune réaction chimique. Il y a seulement dilution des réactifs.

III. DEPLACEMENT DES EQUILIBRES CHIMIQUES

III-7. Addition d'un composé chimique à un mélange à l'équilibre

❖ Cas d'une substance active en phase condensée: **Loi de Le Châtelier**

L'ajout d'un constituant actif (participant à l'équation bilan) dans une phase condensée pure, à un système en équilibre comportant un tel constituant et maintenu à **T** et **P constantes** (ou à **V** et **T constants**) ne provoque pas de déplacement d'équilibre.



L'ajout de **C** à ce système en équilibre ne le déplace pas.

IV. EQUILIBRES ENTRE PHASES D'UN CORPS PUR : EQUATION DE CLAPEYRON

- Soit la phase A en équilibre avec la phase B : $A \rightleftharpoons B$
- Donc : $dG_A = dG_B \Rightarrow V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT$
- Soit : $(V_A - V_B) dP = (S_A - S_B) dT$
- Si **A** = gaz et **B** = solide, alors : $V_A - V_B \approx V_A = V_g$ car $V_g \gg V_s$

Il vient que :
$$V_A dP = \Delta S dT = \frac{\Delta H}{T} dT$$

- Si A est considéré comme parfait, on a : $V_A = \frac{nRT}{P}$

- D'où :
$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{nR} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H}{nR} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

FIN DU COURS