

Thermodynamique chimique-1

1.Introduction:

La thermodynamique est la science qui étudie l' échange d'énergie entre les systèmes, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de la transformation de la matière.

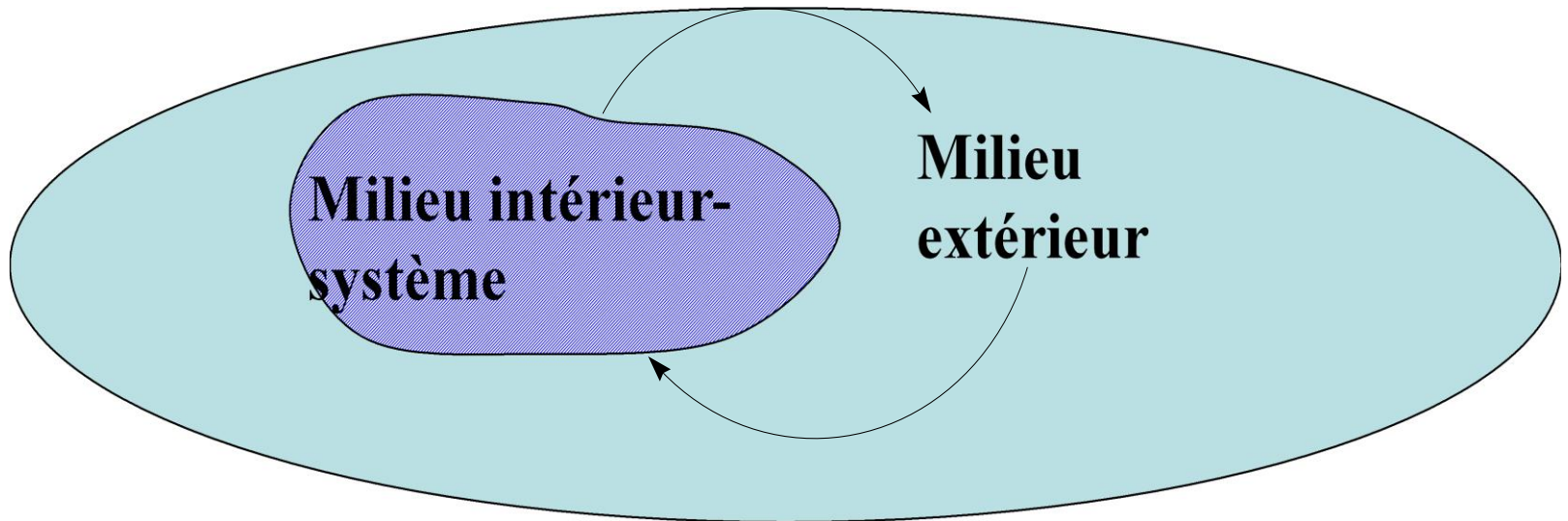
La thermodynamique est basée sur l'étude des propriétés macroscopiques de la matière tels que : la pression, la température, le volume etc...

La thermodynamique repose sur deux notions, l'énergie et l'entropie, introduites à l'aide des principes de la thermodynamique, qui sont des affirmations déduites de l'expérience.

2. Définitions:

2.1. Le système

Un système est un objet ou un ensemble d'objets dont on fait l'étude.

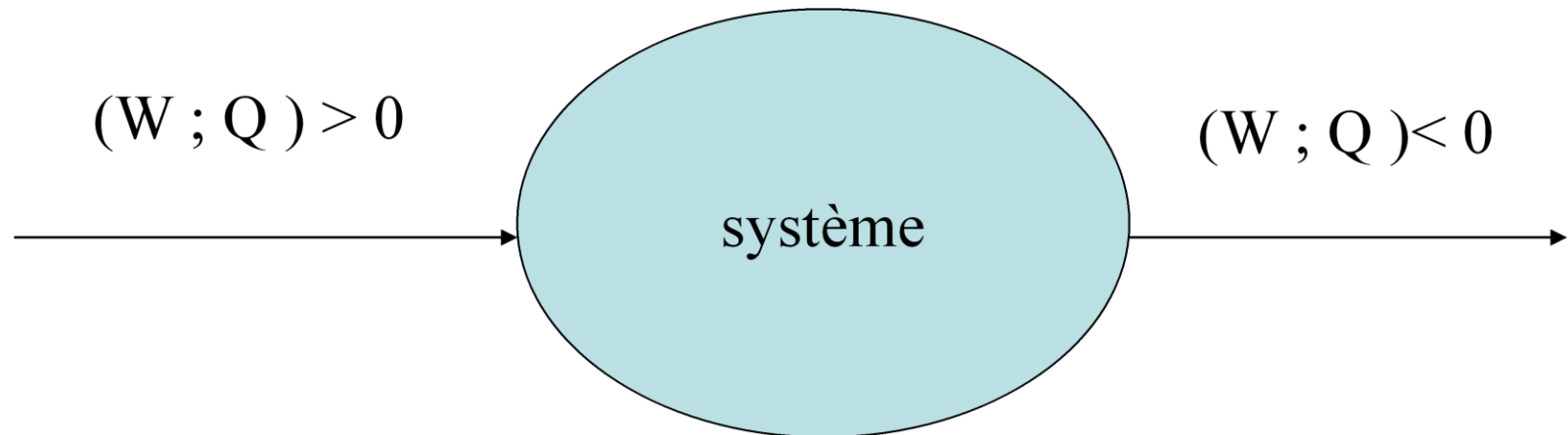


*** le système est dit :**

- **isolé** : s'il n'échange pas de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- **fermé** : s'il échange de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur.
- **ouvert** : s'il échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur

2.2 Convention:

***Les quantités d'énergie sous forme de travail (**W**) et de chaleur(**Q**) reçues par le système sont comptées **positivement**.
(**W** > 0 ; **Q** > 0)**



***Les quantités d'énergie sous forme de travail (**W**) et de chaleur(**Q**) cédées au milieu extérieur sont comptées **négativement**. (**W** < 0 ; **Q** < 0)**

2.3. Etat d'un système.

*Un système est caractérisé par des variables d'état : **P, V, T**, nombre de moles ***n***, densité ***d***, etc...

On distingue:

- Les variables extensives \Rightarrow Elles sont proportionnelles à la quantité de matière (**V, m**, ...)
- Les variables intensives \Rightarrow Elles sont indépendantes de la quantité de matière (**P, T**, ...)

*** Les variables d'état (**P, V, T...**) sont reliées entre elles par une équation qui s'appelle équation d'état des gaz parfait.**

*** L'équation d'état d'un gaz parfait est :**

$$\mathbf{PV = nRT}$$

**P: pression ; V: volume ; n: nombre de moles ;
T: température en °K (degré Kelvin)**

R est une constante des gaz parfait ; elle est égale à :

R= 0,082 l.atm / °K.mol (si P en atm et V en l)

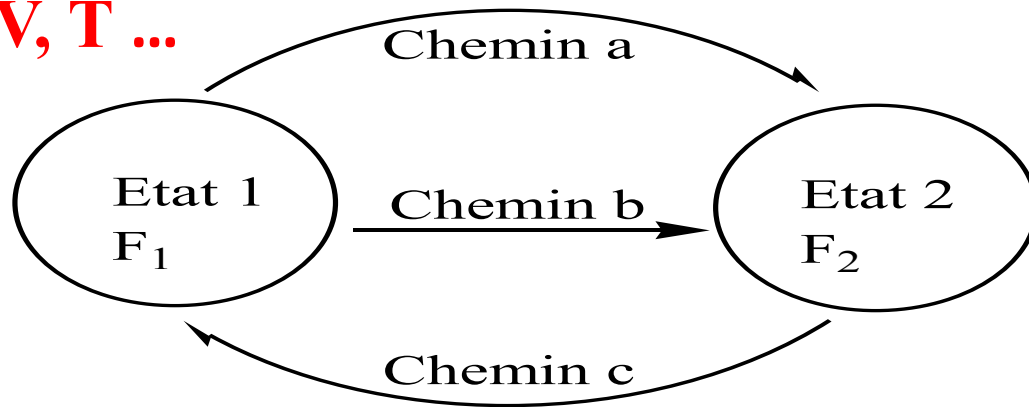
R= 8,31 joule / °K.mol (si P en Pascal et V en m³)

R = 2 cal / °K.mol (1 cal = 4,18 joule).

2.4. Fonction d'état.

Soit une fonction **F** dont la variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi.

Exemple : **P, V, T ...**



$\Delta F = F_2 - F_1$ quel que soit le chemin suivi : a, b, ou c.

ΔF est indépendant de la manière dont la transformation est effectuée (réversible ou irréversible).

Exemple : $\Delta T = T_2 - T_1$; $\Delta V = V_2 - V_1$; $\Delta P = P_2 - P_1$

2.5. Transformation d'un système

- Transformation réversible: transformation théorique constituée d'une suite d'états d'équilibre et telle que si elle est réalisée en sens opposée, le système repasse par les mêmes états d'équilibre que dans le sens direct. La transformation resterait toujours proche de l'état d'équilibre et donc serait infiniment lente.

-Transformation irréversible. transformation spontanée, naturelle. On ne peut pas l'arrêter, ni l'inverser.
« La transformation se produit d'une manière brutale ».

- **Transformation adiabatique:** Si une transformation s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

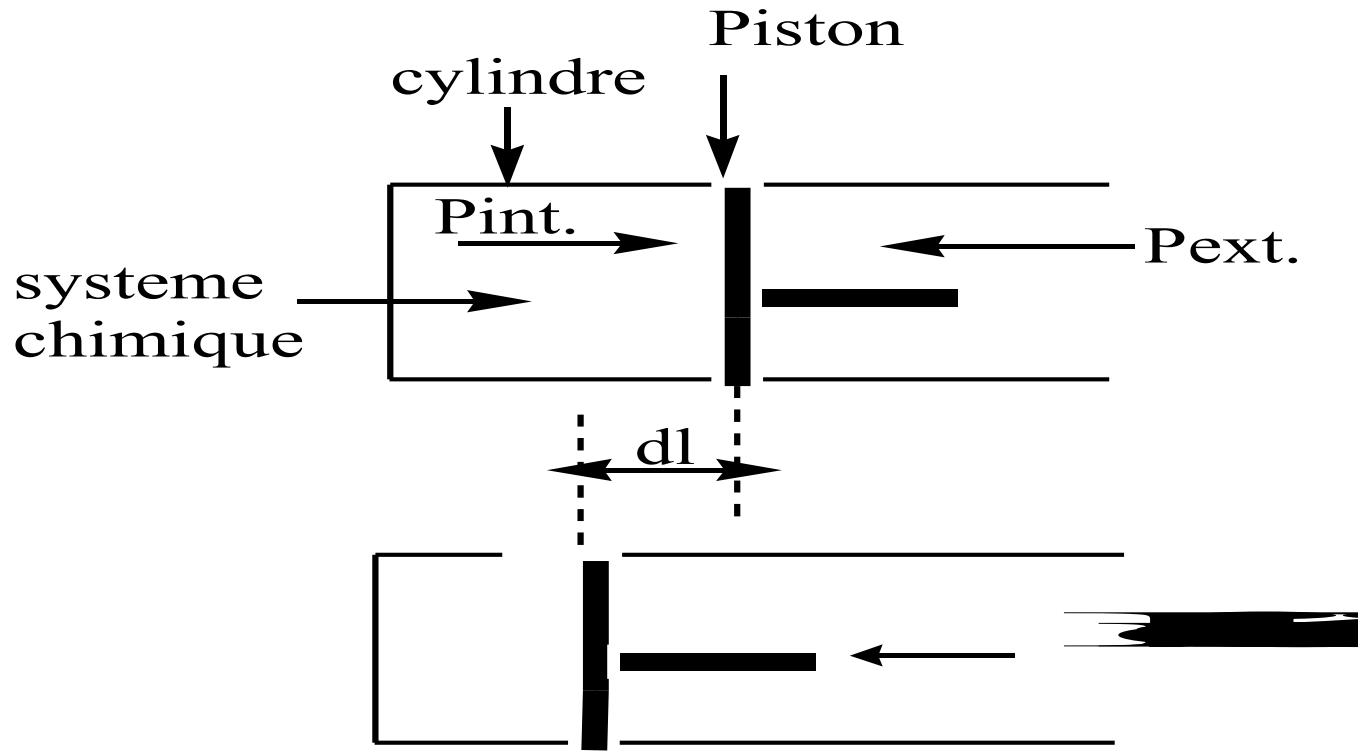
- **Transformation isotherme:** est une transformation qui se déroule à **température** constante.

- **Transformation isobare:** est une transformation qui se déroule à **pression** constante.

- **Transformation isochore:** est une transformation qui se déroule à **volume** constant.

* Une succession de transformations à l'issue desquelles l'état final est identique à l'état initial est **un cycle**.

2.6. Notion du travail W : Energie produite par le déplacement d'un objet soumis à une force. (Travail = force x distance)



Le travail du piston de surface **S** qui se déplace sur une distance **dl** sous l'action de la force **F** (Force = Pression x Surface) est : $|\delta W| = |F \cdot dl| = |P_{ext} \cdot S \cdot dl| = |P_{ext} \cdot dV|$

* le système gagne ou reçoit de l'énergie mécanique
(force des pressions extérieures) \leftrightarrow **dv diminue**

$$W \nearrow : \Rightarrow \delta W > 0 \quad \leftrightarrow \quad \delta W = - P_{ext} \cdot dV$$

* le système perd ou cède de l'énergie mécanique
(force des pressions intérieures) \leftrightarrow **dv augmente**

$$W \searrow : \Rightarrow \delta W < 0 \quad \leftrightarrow \quad \delta W = - P_{ext} \cdot dV$$

Finalement le travail est :

$$W = \int_{v1}^{v2} -P_{ext} \cdot dv$$

***Travail d'une transformation réversible : $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}}$**

$$PV = nRT \Rightarrow P_{\text{int}} \cdot V = nRT \Rightarrow P_{\text{int}} = nRT / V$$

$$\Rightarrow W = \int_{V1}^{V2} -P_{\text{int}} \cdot dV = -nRT \int_{V1}^{V2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V2}{V1}$$

***Travail d'une transformation irréversible : $P_{\text{int}} \neq P_{\text{ext}}$**

$\rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{final}} = P_2 = \text{constante}$

$$\Rightarrow W = \int_{V1}^{V2} -P_{\text{ext}} \cdot dV = -P_2 [V2 - V1]$$

1.7. Notion de chaleur Q.

* La chaleur Q (énergie calorifique ou thermique), échangée est l'énergie en mouvement dont l'écoulement se fait d'un milieu **chaud** vers un milieu **froid**.

Pour n moles on a :

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

C : capacité calorifique molaire d'une substance est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à **1 mole** d'une substance pour élever sa température de **1 degré Celsius**.

C : s'exprime en **J.mol⁻¹.K⁻¹**

1.8. Capacités calorifiques molaires à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p).

Dans l'intervalle des températures T_1 et T_2 , Pour une transformation finie on a :

*Chaleur de réaction à volume constant :

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

*Chaleur de réaction à Pression constante :

$$Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_p dT$$

*** Si on considère que C_v et C_p sont constantes dans l'intervalle de température T_2 et T_1 on a :**

$$Q_v = nC_v (T_2 - T_1) = n C_v \cdot \Delta T$$

$$Q_p = nC_p (T_2 - T_1) = n C_p \cdot \Delta T$$

***Relation de Mayer**

Cas des gaz parfaits monoatomique: $C_v = 3/2 R$ et $C_p = 5/2 R \Rightarrow$

$$C_p - C_v = R$$

Cas des gaz parfaits diatomique: $C_v = 5/2 R$ et $C_p = 7/2 R \Rightarrow$

$$C_p - C_v = R$$

Le premier principe de la thermodynamique

1. Introduction :

Le premier principe de la thermodynamique affirme que la quantité d'énergie échangée entre le système et le milieu extérieur est constante quelque soit la transformation effectuée et ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Cette énergie est égale à la variation de l'énergie interne du système, appelée ΔU .

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

ΔU : variation de l'énergie interne du système .

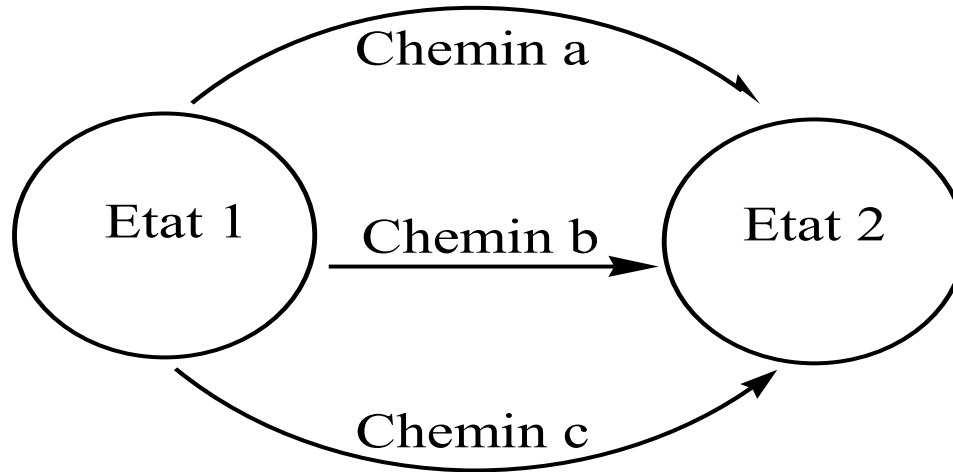
U_1 : énergie interne du système à l'état1

U_2 : énergie interne du système à l'état2

Q : Chaleur mise en jeu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$

W : Travail mis en jeu au cours de la transformation $1 \rightarrow 2$

Soit un système qui passe d'un état 1 à un état 2 par différent chemin



La variation d'énergie interne ΔU du système est égale à :

$$\Delta U = W_a + Q_a = W_b + Q_b = W_c + Q_c$$

de tel sorte que :

$$W_a \neq W_b \neq W_c$$

$$Q_a \neq Q_b \neq Q_c$$

Cas Particulier:

- **Pour une transformation cyclique (qui ramène le système à son état initial : $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$) :**

$$\Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad Q + W = 0$$

- **Pour un système isolé qui évolue de l'état 1 à l'état 2 (pas d'échange de chaleur et de travail avec le milieu extérieur)**

$$Q = 0 \text{ et } W = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta U = 0$$

2. Thermochimie : application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques

2.1. La Chaleur de réaction échangée au cours de transformations à volume constant (Q_V).

$$\Delta U = Q_V + W = Q_V - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Comme le volume du système est constant ($V_1 = V_2$) : $dV = 0$

$$\rightarrow \Delta U = Q_V$$

« La chaleur échangée lors d'une transformation à volume constant est égale à la variation de l'énergie interne de la réaction »

2.2. La Chaleur de réaction échangée au cours de transformations à pression constante(Q_p) :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p + W = Q_p - P \int_{V_1}^{V_2} dV = Q_p - P[V_2 - V_1]$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + P[V_2 - V_1] = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

On définit une nouvelle fonction appelée « Enthalpie H » :

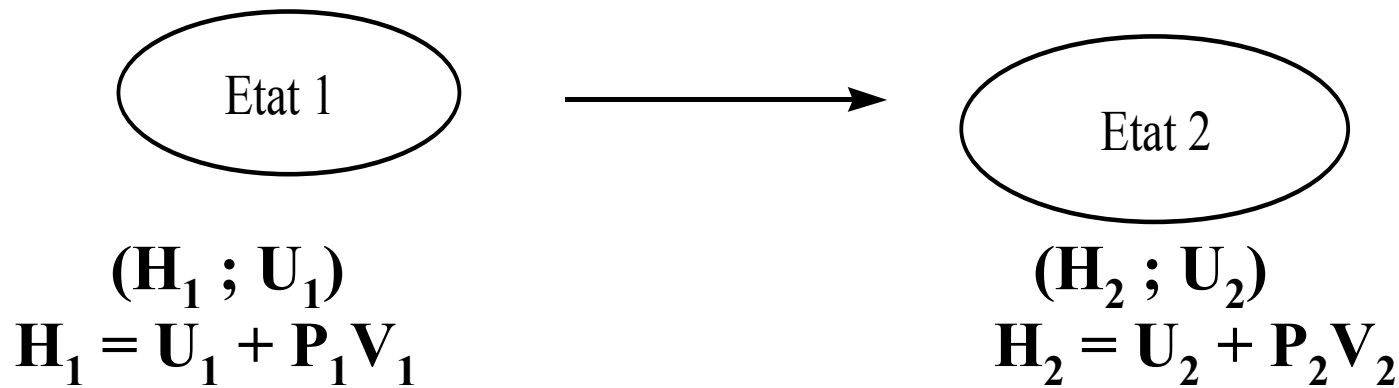
$$H = U + PV \Rightarrow Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

où ΔH est la variation d'enthalpie.

$$\Rightarrow \Delta H = Q_p$$

«La chaleur échangée lors d'une transformation à pression constante est à la variation de l'enthalpie de la réaction»

2.3. Relation entre ΔH et ΔU (ou entre Q_p et Q_v).



$$\begin{aligned}\Delta H &= H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)\end{aligned}$$

d'où :

$$\Delta H = \Delta U + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

où bien on a :

$$Q_p = Q_v + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

en appliquant la loi des gaz parfait :

$$P_1 V_1 = n_1 RT \quad \text{et} \quad P_2 V_2 = n_2 RT$$

\Rightarrow on peut écrire : $Q_p = Q_v + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$

$$Q_p = Q_v + (n_2 - n_1) RT = Q_v + \Delta n RT$$

Alors : $Q_p = Q_v + \Delta n RT$

d'où $\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$

Exercice d'application:

Soit la réaction suivante : $\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ à $T = 298\text{K}$

on donne $Q_p = -57,80 \text{ Kcal/mol.}$ et $R = 2 \text{ cal/mol.K}$

Calculer Q_v ? On cherche $\Delta n = 1 - (1 + 1/2) = -1/2$

Alors : $Q_p = Q_v + \Delta n R T \rightarrow Q_v = Q_p - \Delta n R T =$

$$= -57,80 - (-1/2) 2.298.10^{-3} = -57,52 \text{ Kcal/mol}$$

3. Enthalpie d'une réaction : ΔH_r .

Nécessité de bien définir l'état initial et l'état final :

- Température**
- Quantités de matière (nombre de moles)**
- État physique (solide, liquide, gaz)**
- Pression, volume**

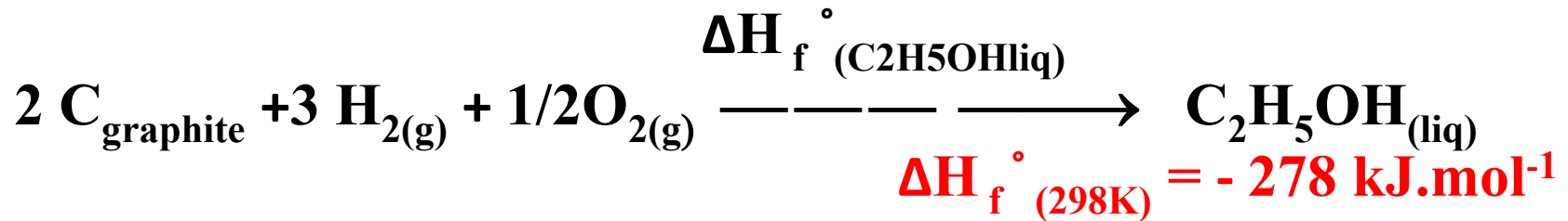
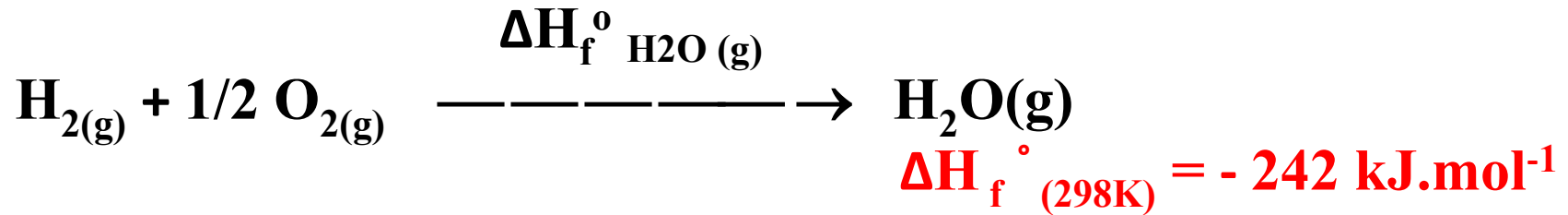
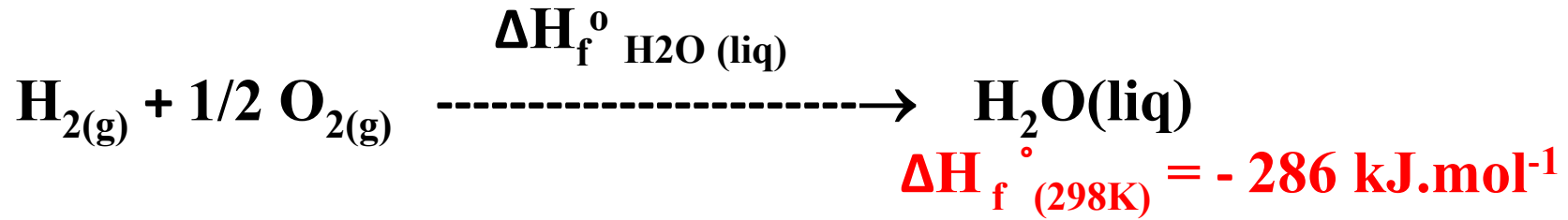
3.1. Etat standard : Etat standard d'une substance pur est l'état de cette substance à la pression symbole $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

On défini une enthalpie standard de réaction notée : **ΔH_r°**

3.2. Enthalpie standard de formation à pression constante:
 $\Delta H_{f(T)}^\circ$ (kJ.mol⁻¹):

C'est l'enthalpie de réaction de formation d'une mole d'un composé à partir de ces éléments simples pris dans les conditions standards.

Exemples:

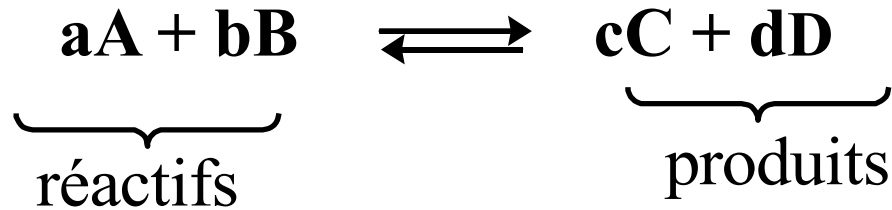


• Par convention :

• $\Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{T}) (\text{corps pur simple}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H_{\text{f}}^{\circ} (\text{T}) (\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \dots) = 0$

3.3. Calcul des enthalpies standard de réaction $\Delta H_{r(T)}^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation $\Delta H_{f(T)}^\circ$.

Soit la réaction générale suivante :



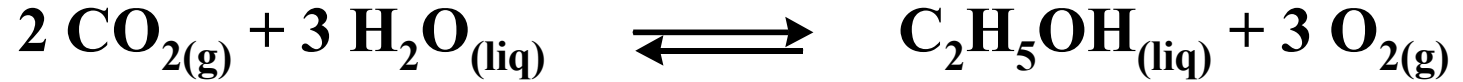
où : a,b,c et d sont des coefficient stœchiométrique de la réaction

Loi de Hess :

$$\Delta H_{r(T)}^\circ = \sum \Delta H_{f(T)}^\circ (\text{produits}) - \sum \Delta H_{f(T)}^\circ (\text{réactifs})$$

$$\Delta H_{r(T)}^\circ = [d \Delta H_{f(T)}^\circ (D) + c \Delta H_{f(T)}^\circ (C)] - [b \Delta H_{f(T)}^\circ (B) + a \Delta H_{f(T)}^\circ (A)]$$

Exemple : On considère la réaction suivante réalisée dans les conditions standards à 298 K :

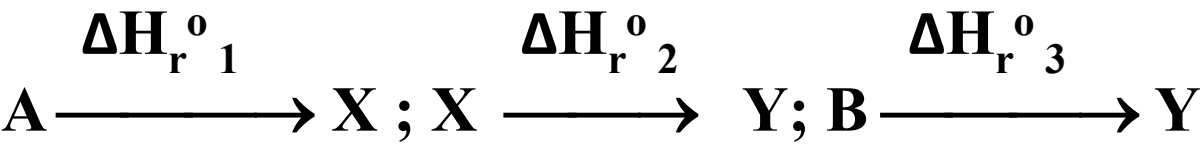


$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{r}}^{\circ}{}_{298} = & [\Delta H_{\text{f}}^{\circ}{}_{(298)} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{liq})}) + 3 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}{}_{(298)} (\text{O}_{2(\text{g})})] \\ & - [2 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}{}_{(298)} (\text{CO}_{2(\text{g})}) + 3 \Delta H_{\text{f}}^{\circ}{}_{(298)} (\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})})] \end{aligned}$$

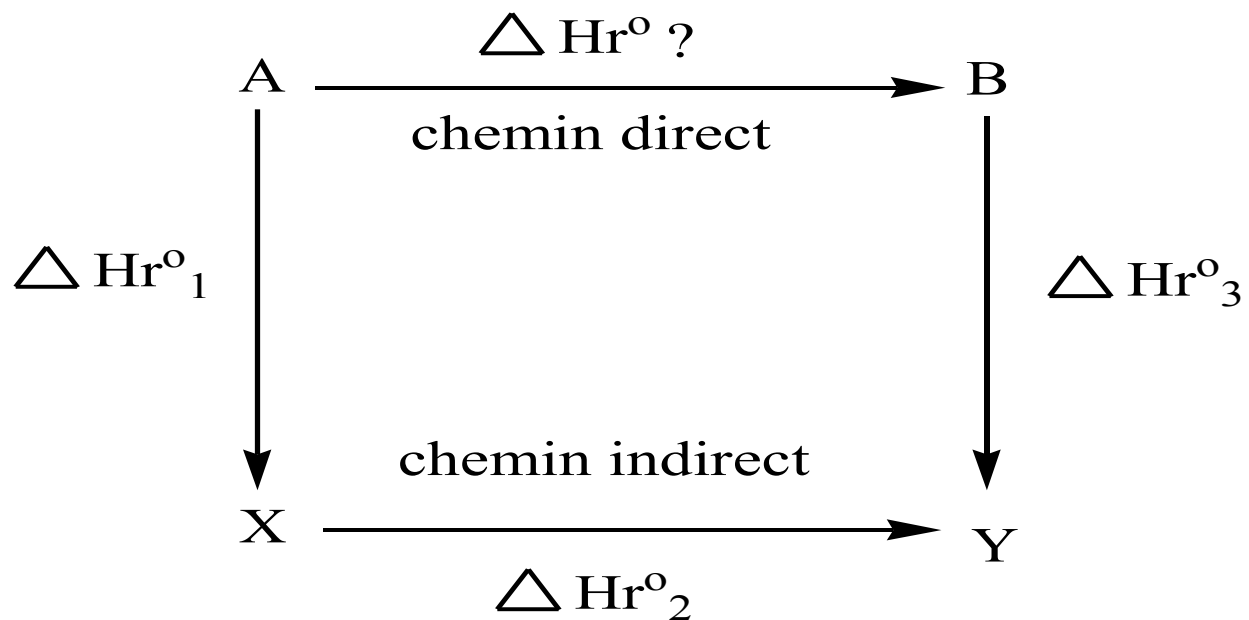
$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ}{}_{(298)} = [(-278) - 3(0)] - [2(-394) + 3(-286)] = 1368 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.4. Additivité des enthalpies de réaction.

Pour calculer ΔH_r° de : $A \xrightarrow{\Delta H_r^\circ} B$ on a :

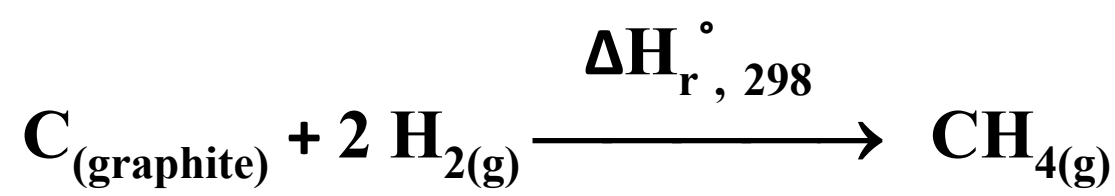


On peut alors construire un cycle :



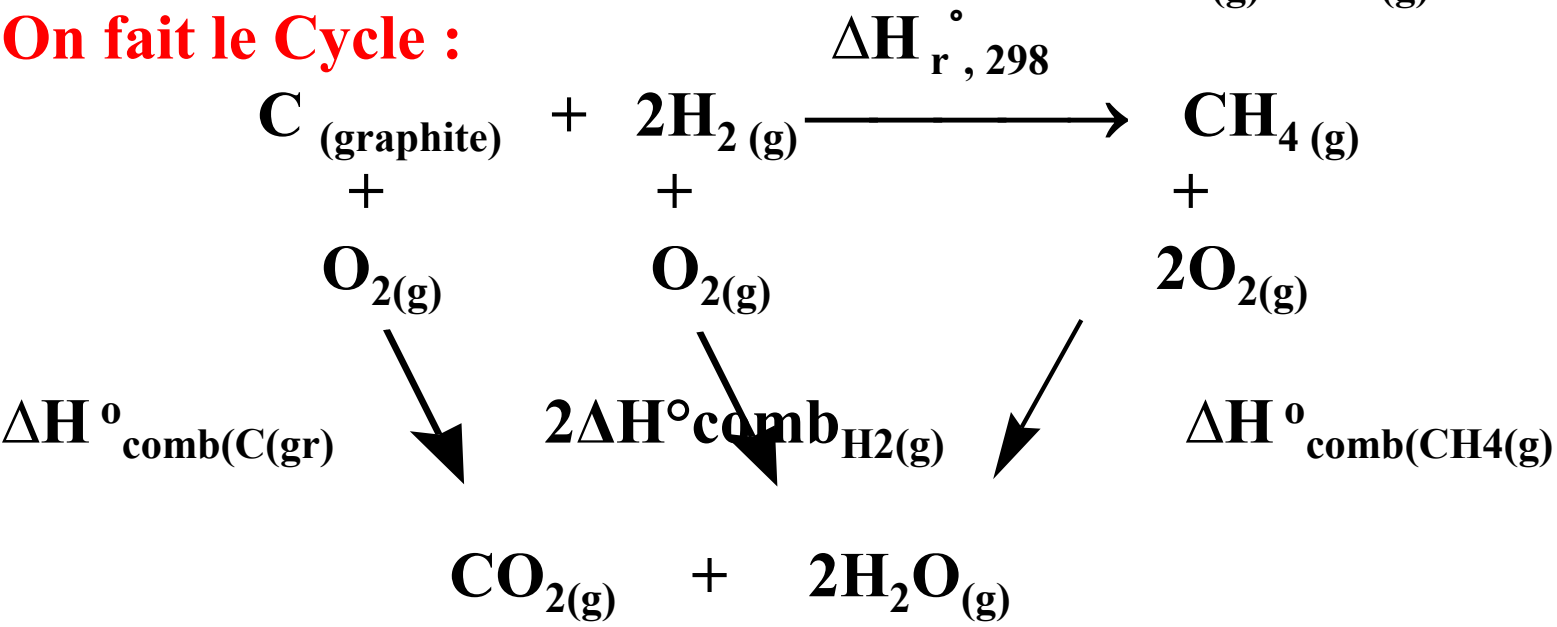
$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_{r1}^\circ + \Delta H_{r2}^\circ - \Delta H_{r3}^\circ$$

Exemple : On cherche à calculer l'enthalpie standard de la réaction :



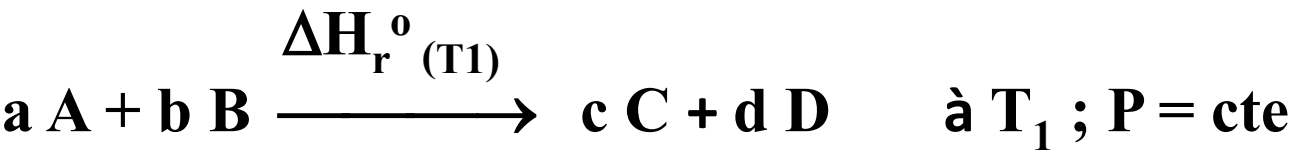
à partir des réactions de combustion de $\text{CH}_{4(\text{g})}$, $\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{C}_{(\text{graphite})}$

On fait le Cycle :



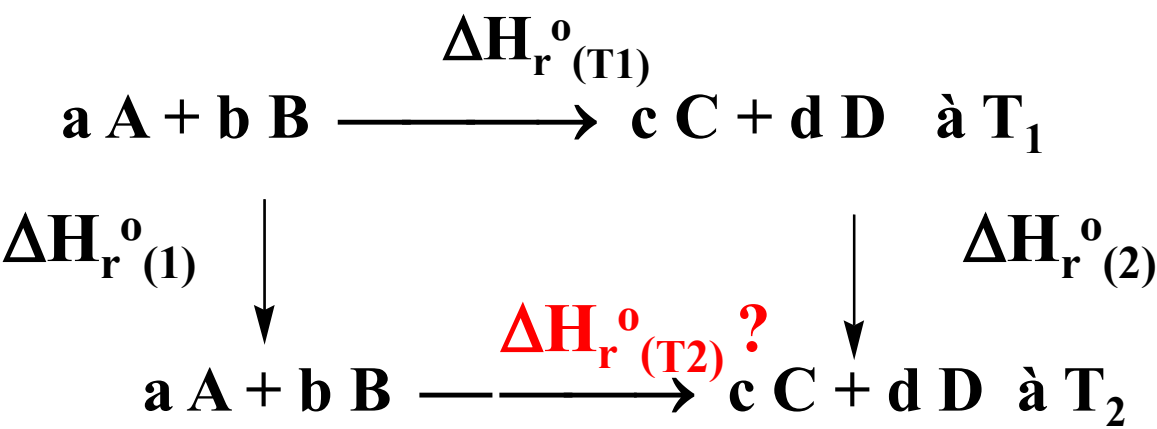
$$\Delta H_r^\circ, 298 = \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{C}(\text{gr})) + 2 \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{H}_2(\text{g})) - \Delta H^\circ_{\text{comb}}(\text{CH}_4(\text{g}))$$
$$\Delta H_r^\circ, 298 = [- 393 + 2 (-286) - (- 890)] = - 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4. Influence de la température sur les enthalpies de réaction : *(Loi de Kirchhoff).*



On cherche à calculer $\Delta H_r^0 (T_2)$ de la même réaction à la température T_2 ($T_2 \neq T_1$), les autres paramètres (pression, états physiques) restant constants.

Construction d'un cycle :



On pose alors:

$$\Delta H_{r(T1)}^o = \Delta H_{r(1)}^o + \Delta H_{r(T2)}^o - \Delta H_{r(2)}^o$$

$$\Delta H_{r(T1)}^o = \int_{T1}^{T2} (aCP(A) + bCP(B)dT) + \Delta H_{r(T2)}^o - \int_{T1}^{T2} (cCP(C) + dCP(D)dT)$$

$$\Delta H_{r(T2)}^o = \Delta H_{r(T1)}^o + \int_{T1}^{T2} (cCP(C) + dCP(D)dT) - \int_{T1}^{T2} (aCP(A) + bCP(B)dT)$$

$$\Delta H_{r(T2)}^o = \Delta H_{r(T1)}^o + \int_{T1}^T [(c CP(C) + d CP(D)) - (a CP(A) + b CP(B))] dT$$

-

On pose: $\Delta C_p = \Sigma C_p (\text{produits}) - \Sigma C_p (\text{réactifs})]$

$$= [cC_p(C) + dC_p(D)] - [aC_p(A) + bC_p(B)]$$

Si dans le domaine de température étudié ($T_1 \rightarrow T_2$), les C_p sont constantes \Rightarrow on peut alors écrire :

$$\Delta H_r^0(T_2) = \Delta H_r^0(T_1) + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT \rightarrow \text{la loi de Kirchhoff}$$

Exemple :

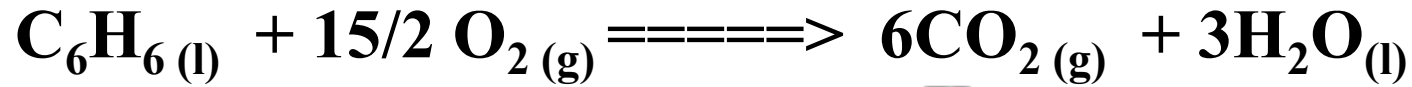
Déterminer la chaleur de combustion molaire à pression constante du benzène $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ à 50°C .

La combustion d'une mole de $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ à pression constante et à 27°C dégage $3311,4 \text{ KJ/mol}$.

Donnés: $\text{Cp}_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} = 7,3 \text{ j}/^\circ\text{K.mol}$; $\text{Cp}_{\text{CO}_2(\text{g})} = 30,5 \text{ j}/^\circ\text{K.mol}$;

$\text{Cp}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = 75,24 \text{ j}/^\circ\text{K.mol}$; $\text{Cp}_{\text{O}_2(\text{g})} = 34,5 \text{ j}/^\circ\text{K.mol}$

Réponse: 1) réaction de combustion du benzène:



$$\Delta H_{\text{r}(323^\circ\text{K})} = \Delta H_{\text{r}(300^\circ\text{K})} + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Delta C_p = \Sigma C_p (\text{produits}) - \Sigma C_p (\text{réactifs})$$

$$\Delta C_p = 6 C_p_{\text{CO}_2(\text{g})} + 3 C_p_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} - C_p_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})} - 15/2 C_p_{\text{O}_2(\text{g})}$$

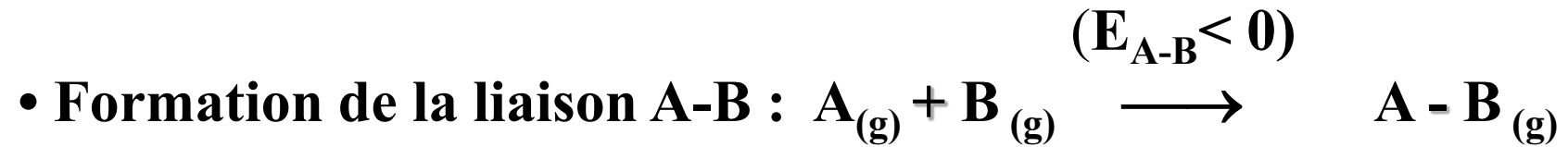
$$= 6.30,5 + 3. 75,24 - 7,3 - 15/2. 34,5 = \mathbf{142,15 \text{ J/}^\circ\text{K.mol}}$$

$$\Delta H_{\text{r}(323^\circ\text{K})} = 3311,4 + (142,15) .10^{-3} .(323-300) = \mathbf{3314,669 \text{ KJ.}}$$

5. Energie de la liaison.

L'énergie d'une liaison covalente est l'énergie libérée au cours de la formation de cette liaison ($E(l) < 0$) .

Elle correspond à l'enthalpie de formation d'une telle liaison à partir de deux atomes supposés isolés (à l'état gazeux).



*Elle se note : $\Delta H_1^0(T)$ dans les conditions standards.

$$E_{(A-B)} = \Delta H_1^0(T) < 0$$

exemple: $\Delta H_1^0(T)_{(H-H)} = -432 \text{ kJ.mol}^{-1}$

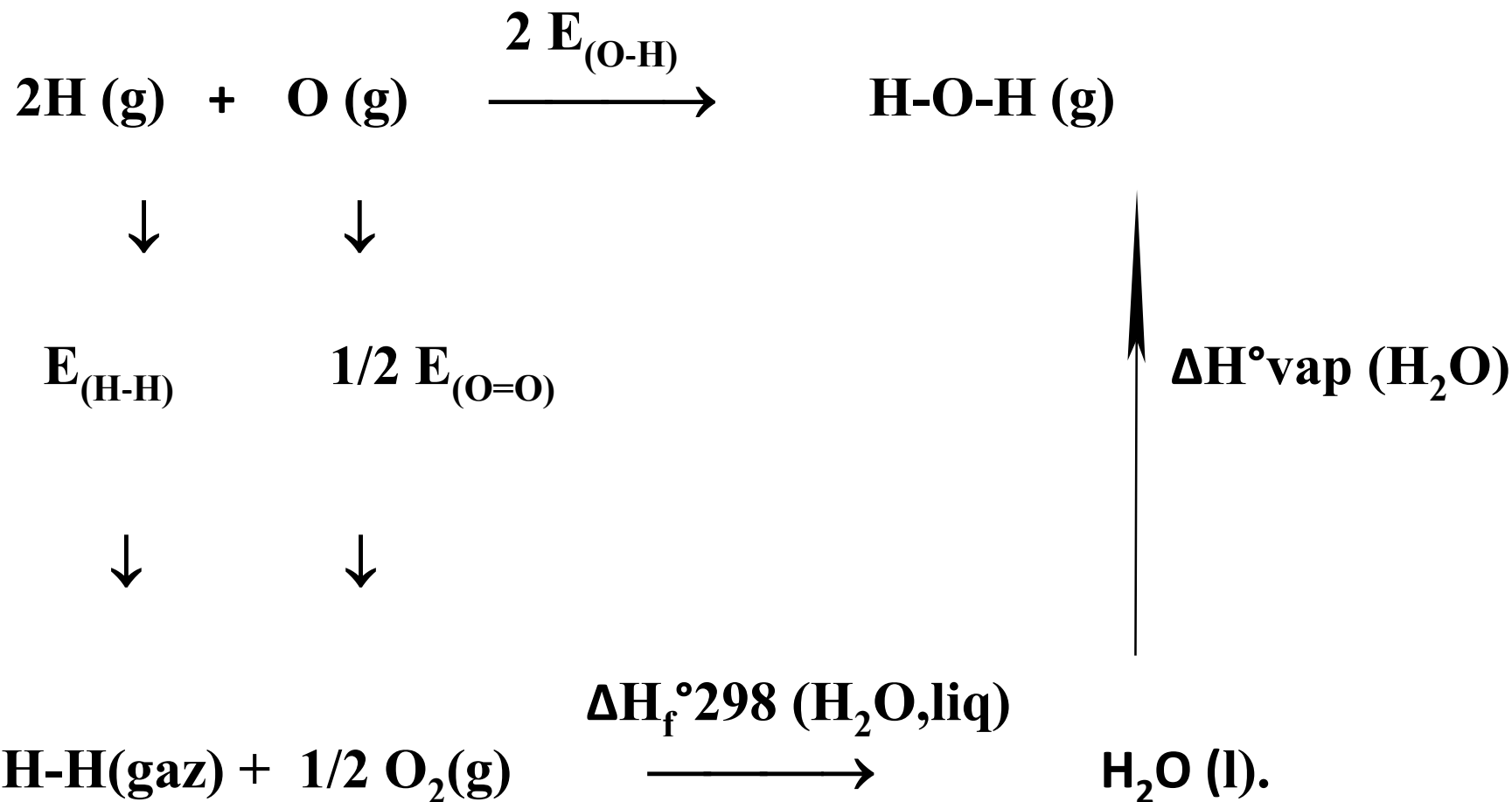
- Dissociation de la liaison A-B : $\text{A-B}_{(g)} \xrightarrow{\Delta H^{\circ}_{\text{diss (A-B)} > 0}} \text{A}_{(g)} + \text{B}_{(g)}$
- $E_{\text{A-B}}$ ou $\Delta H^{\circ}_{l \text{ (A-B)}} = - \Delta H^{\circ}_{\text{diss (A-B)}}$

5.1. Détermination des énergies de liaisons.

On cherche à calculer l'énergie de la liaison OH dans H_2O .
On donne à 298 K en kJ.mol^{-1} :

$$\Delta H^{\circ}_{f \text{ (H}_2\text{O,liq)}} = - 286 ; \quad \Delta H^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O,vap)}} = + 44$$

$$E_{(\text{H-H})} = - 432 ; E_{(\text{O=O})} = - 494$$

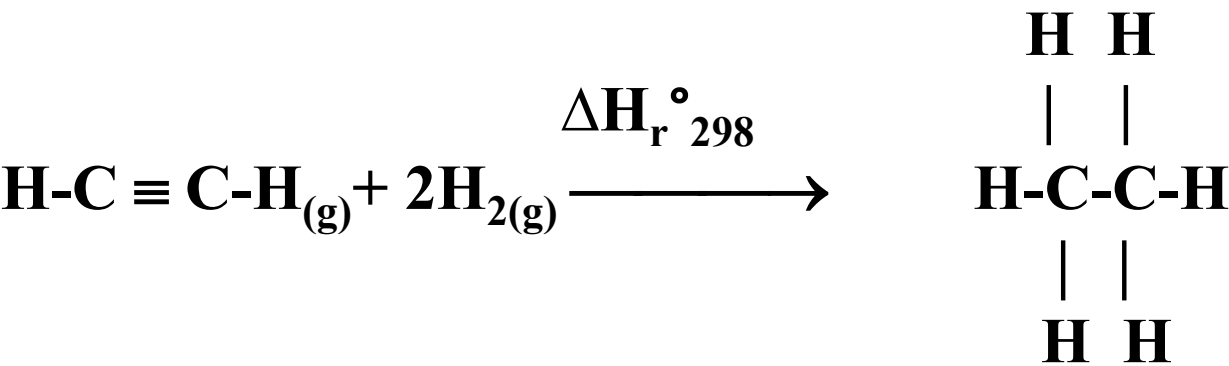


$$2 E_{(\text{O-H})} = E_{(\text{H-H})} + \frac{1}{2} E_{(\text{O=O})} + \Delta H_{\text{f } 298(\text{H}_2\text{O(l)})}^{\circ} + \Delta H^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O,vap})}$$

$$E_{(\text{O-H})} = \frac{1}{2} [E_{(\text{H-H})} + \frac{1}{2} E_{(\text{O=O})} + \Delta H_{\text{f } 298(\text{H}_2\text{O(l)})}^{\circ} + \Delta H^{\circ}_{(\text{H}_2\text{O,vap})}]$$

$$E_{(\text{O-H})} = \Delta H_{\text{l } (\text{O-H})}^{\circ} = -461 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5.2. Calcul d'une enthalpie de réaction à partir des énergies de liaisons.



$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} 298 = \Sigma E_{\text{l}} (\text{produits}) - \Sigma E_{\text{l}} (\text{réactifs})$$

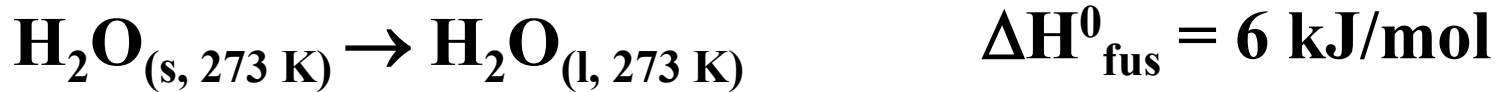
$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} 298 = [\text{E}_{\text{C-C}} + 6 \text{E}_{\text{C-H}}] - [2\text{E}_{\text{H-H}} + \text{E}_{\text{C}\equiv\text{C}} + 2 \text{E}_{\text{C-H}}]$$

$$= \text{E}_{\text{C-C}} + 4 \text{E}_{\text{C-H}} - 2\text{E}_{\text{H-H}} - \text{E}_{\text{C}\equiv\text{C}}$$

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} 298 = (-347) + 4(-414) - 2 (-432) - (-837) = - 302 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5.3. Enthalpie standard de changement d'état.

Fusion: passage de l'état solide à l'état liquide.



Vaporisation: passage de l'état liquide à l'état gazeux.



Sublimation: passage de l'état solide à l'état gazeux.



Le deuxième principe de la thermodynamique.

1. Introduction.

Dans la nature les transformations réelles sont spontanées, c'est ainsi que si on met deux corps en contact l'un est chaud et l'autre est froid, de la chaleur est transférée du corps chaud au corps froid jusqu'à ce que les deux corps soient à la même température.

De même qu'un gaz qui est comprimé au départ se détend spontanément, par contre les transformations inverses ne sont pas spontanées ainsi un gaz ne se comprime pas spontanément ; un corps froid ne cède pas de la chaleur à un corps chaud...

Or il est important en chimie de connaître les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément, et dans l'affirmative de pouvoir déterminer les proportions des produits formés.

Le premier principe se base sur la conservation de l'énergie, ne donne aucun renseignement sur le sens de l'évolution du système, une valeur négative ou positive de ΔU et ΔH n'est pas un critère de spontanéité .

D'où la nécessité d'introduire une nouvelle fonction d'état appelée entropie **S qui jointe aux données du premier principe permet de prévoir le sens d'évolution d'un système.**

- **L'entropie est une grandeur physique qui caractérise le degré de désorganisation d'un système. Introduite en 1865 par Rudolf Clausius.**
- **En thermodynamique , l'entropie est une fonction d'état extensive (c'est-à-dire, proportionnelle à la quantité de matière dans le système considéré).**
- **C'est toujours une différence d'entropie ΔS qui est mesurée, dans une transformation réversible,**
- **Le troisième principe de la thermodynamique commande que l'entropie soit nulle au zéro absolu (- 273°C) .**
- **Exemple: LORSQUE DES GLAÇONS FONDENT DANS UN VERRE, IL Y A AUGMENTATION DU DÉSORDRE DANS LES MOLÉCULES D'EAU. ET PAR CONSÉQUENT, AUGMENTATION DE L'ENTROPIE.**

2. Notion d'entropie.

Enoncé du 2^{ème} principe de la thermodynamique

Il existe une fonction d'état extensive appelée **entropie** notée **S** qui caractérise **l'état de désordre du système**. ds donc est une différentielle totale.

La variation d'entropie du système est égale à la quantité de chaleur échangé avec le milieu extérieur δQ_{rev} sur la température.

$$ds = \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} \quad (1)$$

Elle est exprimée en **J.mol⁻¹.K⁻¹**.

2.1. Calcul de la variation d'entropie ΔS

- Transformation réversible :

Au cours d'une transformation réversible qui fait passer le système d'état initial (1) à état final(2) la variation l'entropie du système est:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev.}}{T}$$

- Transformation irréversible :

Au cours d'une transformation irréversible qui fait passer le système d'état initial (1) à état final(2) la variation l'entropie du système est:

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev.}}}{T} \quad (2) \quad \Rightarrow \quad \Delta S > \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{irrév.}}}{T}$$

Des relation (1) et (2) on tire :

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{irrev.}}}{T} \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irrev}}$$

La quantité de chaleur échangé au cours d'une transformation réversible est supérieure à celle d'une transformation irréversible

- **Système isolé :** Dans un système isolé , où il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur
 $\Rightarrow dQ = 0$

- Dans une transformation **réversible** $\Rightarrow dS = 0 \Rightarrow (\Delta S = 0) \Rightarrow$
L'entropie du système reste **constante**.

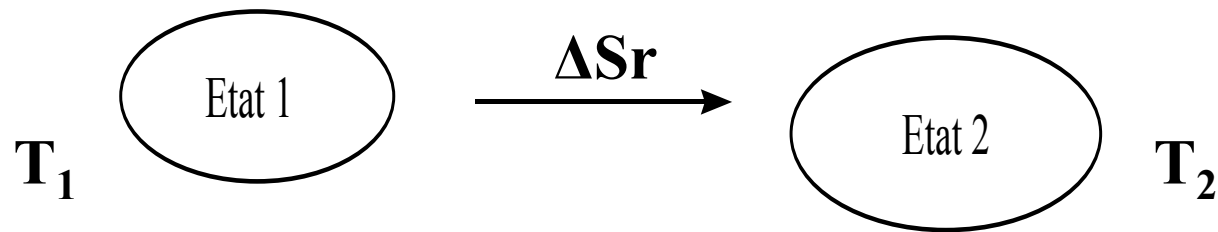
- Dans une transformation **irréversible** $\Rightarrow dS > 0 \Rightarrow (\Delta S > 0) \Rightarrow$
L'entropie du système **augmente**.

NB : La variation d'entropie doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon réversible.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev.}}{T}$$

2.2. Calcul de la variation d'entropie à pression constante

• Calcul de la variation d'entropie ΔS quand n moles d'une substance A de capacité calorifique molaire C_p sont chauffées lors d'une transformation réversible à pression constante de la température T_1 à la température T_2 .



$$dS = \frac{\delta Q_{p(\text{rev})}}{T} \Rightarrow \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} \quad (\delta Q_{\text{rev.}} = n C_p dT)$$

$$\Rightarrow \Delta S_r = S_f - S_i = n C_p \int_i^f \frac{dt}{T} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2.3. Calcul de la variation d'entropie à volume constant.

• Calcul de la variation d'entropie ΔS quand n moles d'une substance A de capacité calorifique molaire C_v sont chauffées lors d'une transformation réversible à pression constante de la température T_1 à la température T_2 .

$$dS = \frac{\delta Q_{v(rev)}}{T}$$
$$\Rightarrow \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev.}}{T} \quad / \quad (\delta Q_{rev.} = n C_v dT)$$

$$\Delta S = S_f - S_i = n C_v \int_i^f \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

2. 4. Calcul de la variation d'entropie à température constante.

- Dans une transformation isotherme réversible, la variation d'énergie interne du système est nulle $\Delta U = 0$ (loi de Joule) :

$$\Delta U = Q_{\text{rév.}} + W = 0 \Rightarrow Q_{\text{rév.}} = -W = -(-n R T \ln \frac{V_2}{V_1})$$

isotherme donc ($P_1 V_1 = P_2 V_2$)

$$Q_{\text{rév.}} = n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}$$

alors:

$$\Rightarrow \Delta S = \frac{Q_{\text{rév.}}}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2.5. Variation de l'entropie d'un corps pur avec la température

- Soit une transformation réversible, dans ce cas:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T} \quad \text{où} \quad (\delta Q_{\text{rev.}} = n C_p dT)$$

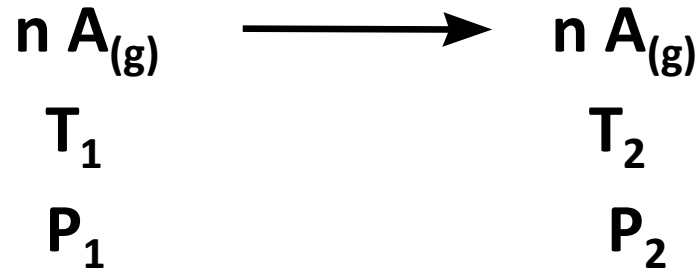
*Dans le cas d'une variation à pression constante :

$$\text{Alors: } \Delta S = S_2 - S_1 = n C_p \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = n C_p \ln \frac{T2}{T1}$$

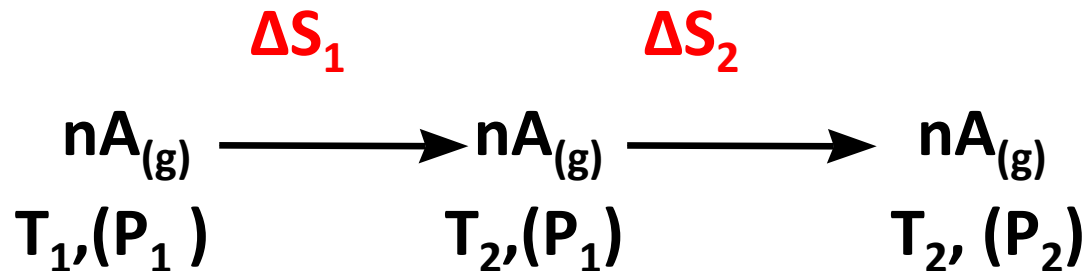
*Dans le cas d'une variation à volume constant :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n C_v \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T} = n C_v \ln \frac{T2}{T1}$$

2.6. Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression.



On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



- ΔS étant une fonction d'état extensive, on a :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta S_1 = n C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad ; \quad \Delta S_2 = n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta S = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2.7. Variation d'entropie lors d'un changement d'état.

Fusion : solide - liquide $\Rightarrow \Delta S_{\text{fusion}} = \Delta H_f / T_f$

Sublimation : gaz – solide $\Rightarrow \Delta S_{\text{sublimation}} = \Delta H_{\text{sub.}} / T_{\text{sub.}}$

Vaporisation : liquide - gaz $\Rightarrow \Delta S_{\text{vaporisation.}} = \Delta H_{\text{vap.}} / T_{\text{vap.}}$

Exemple: la vaporisation d'une mole d'eau à 100°C, sous 1atm

est: $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (g)} \quad \Delta H_{\text{vapor.}} = 44,27 \text{ kJ/mol.}$

Calculer l'entropie de vaporisation de l'eau à 100°C.

alors: $\Delta S_{\text{vapor.}} = 44,27 / 373 = 0,119 \text{ KJ/}^\circ\text{K.mol.}$

3. Entropie des corps purs à 0°K : Énoncé du Troisième principe de la thermodynamique

« l'entropie des corps purs à 0°K est égale à zéro »

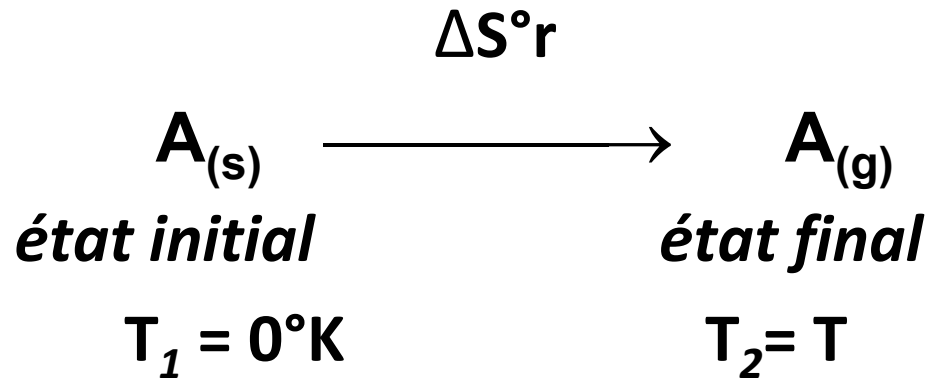
Cela veut dire qu'à 0°K , les corps sont dans un ordre parfait.

3.1. Entropie absolue:

Le troisième principe de la thermodynamique permet d'attribuer une entropie absolue à tout corps pur porté à la température T.

A l'état standard, l'entropie molaire absolue est notée S°_T .

3.2. Calcul de l'entropie molaire absolue d'un corps donné (ou entropie molaire standard S°).

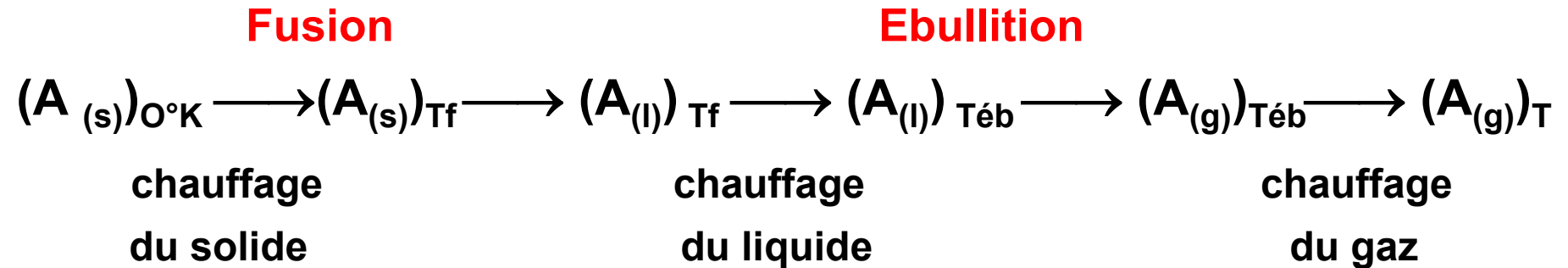


$$\Delta S^\circ_r = S^\circ_2 - S^\circ_1 = S^\circ_T(A) - S^\circ_0(A) = S^\circ_T(A) - 0 = S^\circ_T(A)$$

- Dans les conditions standards à 298°K, l'entropie absolue des corps purs ne sont pas nulles :

$$S^\circ_{298\text{K}} (\text{O}_2, \text{N}_2, \text{H}_2 \text{ etc..}) \neq 0$$

3.3. Calcul de la variation d'entropie d'une mole d'un corps pur de l'état solide 0°K à un état gazeux à une température T s'effectue de la manière suivante :



Si la transformation est réversible et à lieu à pression constante, la variation de l'entropie est dans ce cas :

$$\Delta S = S^\circ_{(A)(T)} - S^\circ_{(A)(0^\circ K)} = \int_0^T \frac{\delta Q_{rév.}}{T} = \int_0^T C_p \frac{dt}{T}$$

$$\Delta S = \int_0^{T_f} C_{p(s)} \frac{dt}{T_f} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{éb}} C_{p(l)} \frac{dt}{T_{eb}} + \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^T C_{p(g)} \frac{dt}{T}$$

$$\frac{\Delta H_f}{T_f} = \Delta S_{\text{fusion}} : \text{entropie de fusion}$$

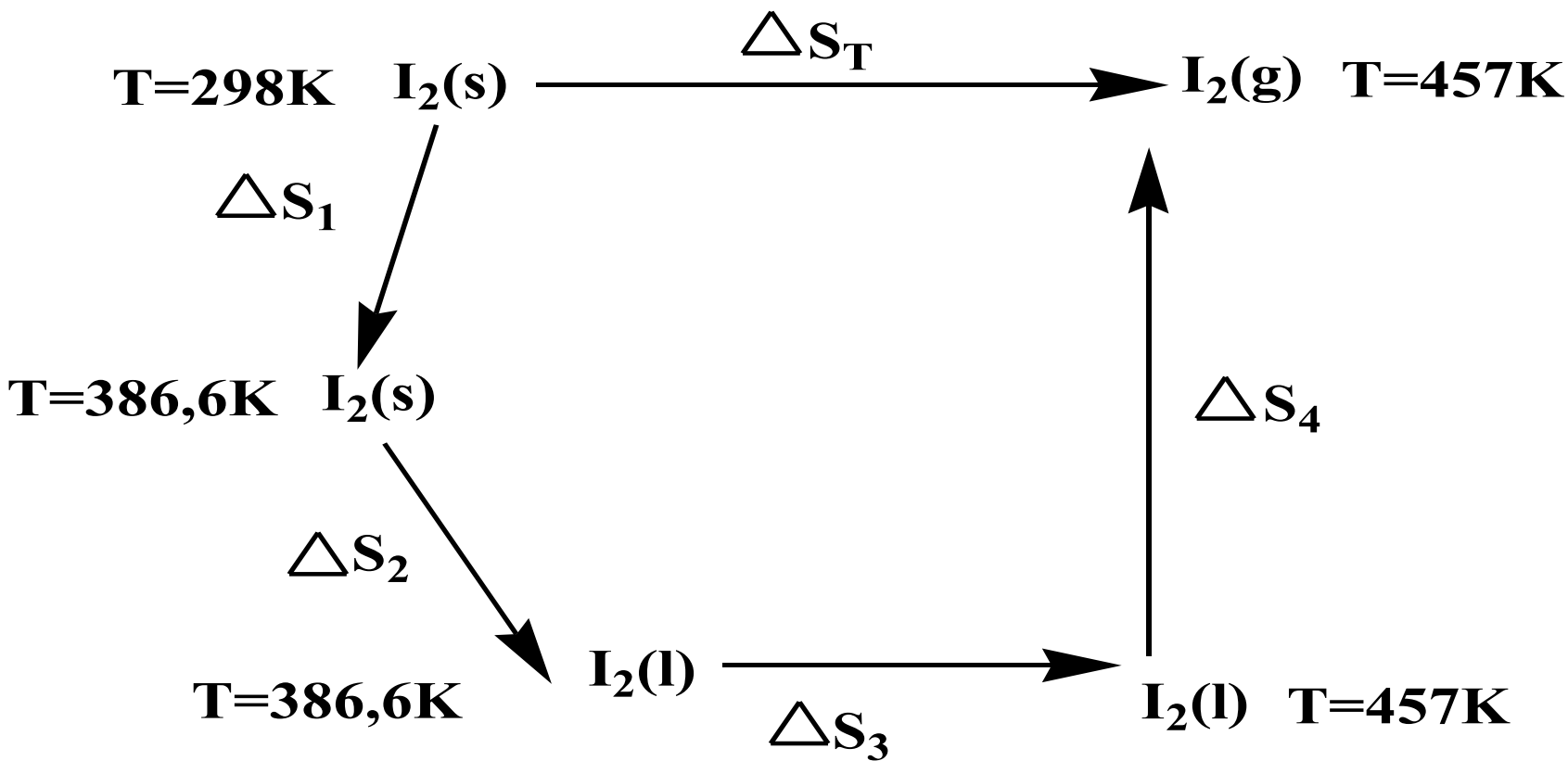
$$\frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} = \Delta S_{\text{ébullition}} : \text{entropie d'ébullition}$$

Exemple : Calculer la variation d'entropie d'une mole d' $I_2(s)$ à $25^\circ C$ se vaporise à $184^\circ C$, la pression étant 1 atm.

On donne : $C_{pI_2(s)} = 54,6 \text{ J/K.mol.}$; $C_{pI_2(l)} = 81,5 \text{ J/K.mol.}$

$\Delta H_{\text{fusion}} = 15633 \text{ J/mol.}$ et $\Delta H_{\text{ébullition}} = 25498 \text{ J/mol.}$

$T_{\text{fusion}} : 113,6^\circ C$



L'entropie est une fonction extensive on peut écrire:

$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_1 = \int_{298}^{386,6} C_p(s) \frac{dT}{T} = C_p(s) \ln \frac{386,6}{298} = 54,6 \ln \frac{386,6}{298}$$

= 14,21 j/K.mol.

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_f}{T_f} = 15633 / 386,6 = \mathbf{40,44 \text{ j/K.mol.}}$$

$$\Delta S_3 = \int_{386,6}^{457} C_p(l) \frac{dT}{T} = C_p(l) \ln \frac{457}{386,6} = 81,5 \ln \frac{457}{386,6}$$

$$= 13,64 \text{ j/K.mol.}$$

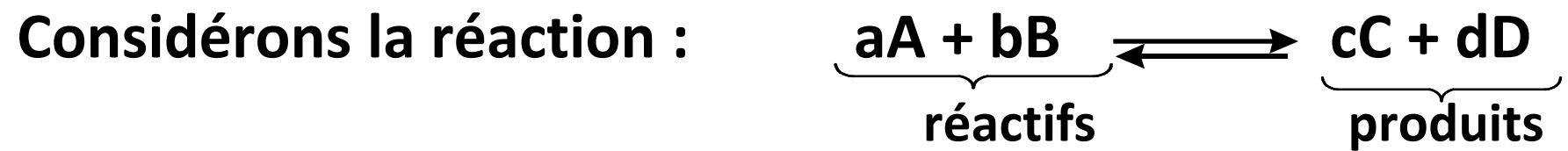
- $\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{eb}}{T_{eb}} = 25498 / 457 = 55,80 \text{ j/K.mol.}$

- $\Delta S_T = 14,21 + 40,44 + 13,64 + 55,80$

$$\Delta S_T = 124 \text{ j/K.mol}$$

3.4. Calcul de la variation d'entropie standard lors d'une réaction chimique :

- L'entropie est une fonction d'état, ses variations au cours des réactions chimiques suit la loi de Hess.



à la température T et à p=1atm

$$\Delta S^{\circ} r_{(T)} = \sum S^{\circ}_{T(\text{produits})} - \sum S^{\circ}_{T(\text{réactifs})}$$

$$\Delta S^{\circ} r_{(T)} = [c S^{\circ}_T(C) + d S^{\circ}_T(D)] - [a S^{\circ}_T(A) + b S^{\circ}_T(B)]$$

$\Delta S^{\circ} r_{(T)}$ s'exprime en J.mol⁻¹.K⁻¹

3.5. Calcul de la variation d'entropie ΔS°_r à différentes température :

Par analogie à la loi du Kirchhoff du premier principe de la thermodynamique. On applique cette relation au deuxième principe de la thermodynamique

on écrit :

$$\Delta S^{\circ}_r (T_2) = \Delta S^{\circ}_r (T_1) + \Delta C_p \int_{T_1}^{T_2} dT/T$$

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{réactifs})}$$

- **Exemple:** Soit la réaction de formation d'une mole d'ammoniac NH_3 à 298K.



1) Calculer ΔS°_r à 298 K?

2) Calculer ΔS°_r à 600°K?

On donne :

	S° en $\text{J}/^\circ\text{K.mol.}$	c_p en $\text{J}/^\circ\text{K.mol.}$
N_2	191	29,1
H_2	130	28,9
NH_3	193	36,2

- **Réponse:** $3/2 \text{ H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{ N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{g})$ à 298K

$$1) \Delta S^\circ_r (T) = \sum S^\circ_{T(\text{produits})} - \sum S^\circ_{T(\text{réactifs})}$$

$$\Delta S^\circ_r (298^\circ\text{K}) = (S^\circ_{\text{NH}_3(\text{g})}) - [3/2 S^\circ_{\text{H}_2(\text{g})} + 1/2 S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})}]$$

$$= 193 - (3/2 \cdot 130 + 1/2 \cdot 191) = - 97,5 \text{ J/}^\circ\text{K.mol.}$$

$$2) \Delta S^\circ_r (600^\circ\text{K}) = \Delta S^\circ_r (298^\circ\text{K}) + \Delta C_p \int_{298}^{600} dT/T$$

- **Réponse:** $3/2 \text{ H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{ N}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (\text{g})$ à 298K

$$\Delta C_p = \sum C_{p(\text{produits})} - \sum C_{p(\text{réactifs})}$$

$$\Delta C_p = C_{p(\text{NH}_3 (\text{g}))} - [3/2 C_{p(\text{H}_2(\text{g}))} + 1/2 C_{p(\text{N}_2(\text{g}))}]$$

$$= 36,2 - (3/2 \cdot 28,9 + 1/2 \cdot 29,1) = -21,7 \text{ J/}^\circ\text{K.mol.}$$

$$\Delta S^\circ_r (600^\circ\text{K}) = -97,5 - 21,7 \ln \frac{600}{298} = -112,69 \text{ J/}^\circ\text{K.mol.}$$

4. Fonction enthalpie libre G.

4.1. Introduction.

La variation d'entropie ΔS d'une transformation est un critère convenable qui permet de savoir si la transformation est spontanée dans le cas d'un système isolé.

$\Delta S > 0$: processus spontané (irréversible)

$\Delta S = 0$: processus réversible

Dans le cas d'un système non isolé : il faut introduire une nouvelle fonction d'état caractéristique du système selon 2 critères :

- 1) ***critère d'entropie maximale*** : le système évolue vers l'état ayant le plus grand nombre de micro-états.
- 2) ***critère d'énergie minimale*** : le système évolue vers l'état de plus basse énergie (le plus stable).

⇒ Introduction d'une nouvelle fonction d'état appelée
ENTHALPIE LIBRE G (enthalpie de **Gibbs**) :

⇒ **$G = H - TS$**

L'enthalpie libre est une fonction d'état car elle est
une différence de deux fonctions d'état.

**Considérons une transformation finie à température constante
on a :**

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

**Dans les conditions standards, la variation de l'enthalpie libre
standard de formation est égale à :**

$$\Delta G^\circ_f (T) = \Delta H^\circ_{f (T)} - T \Delta S^\circ_f (T)$$

4.2. Conditions d'évolution d'un système.

Considérons un système qui évolue spontanément (d'une façon irréversible) d'un état initial vers un état final, à $T = \text{cte}$. On a vu que dans ce cas on a :

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irrev.}}}{T} \Rightarrow TdS - \delta Q_{\text{irrev.}} > 0 \quad \text{où } (\delta Q = \Delta H)$$

- Pour une transformation finie entre l'état initial et l'état final (à $T = \text{cte}$ et $P = \text{cte}$) on peut écrire :

$$T\Delta S - \Delta H > 0 \text{ ou bien } \Delta H - T\Delta S < 0 \Rightarrow \Delta G < 0$$

- Un système non isolé à $T, P = \text{cte}$, évolue spontanément dans le sens où $\Delta G < 0$

Considérons un système qui évolue d'une façon réversible d'un état initial vers un état final, à $T = \text{cte}$, dans ce cas:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev.}}{T} \Rightarrow TdS - \delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow \text{où } (\delta Q = \Delta H)$$

Pour une transformation finie on a: $T\Delta S - \Delta H = 0$

ou bien $\Delta H - T\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta G = 0 \Rightarrow$ est un critère d'équilibre

« Dans un processus réversible, la variation d'enthalpie libre reste constante » .

donc :

- si $\Delta G_r < 0 \Rightarrow$ la réaction est spontanée, elle évolue dans le sens direct, elle est irréversible.
- si $\Delta G_r = 0 \Rightarrow$ le système n'évolue pas \Rightarrow la réaction est en équilibre chimique.
- si $\Delta G_r > 0 \Rightarrow$ la réaction n'est pas spontanée dans le sens direct.

4.5. Calcul de ΔG°_r de la réaction à partir de l'enthalpie libre standard de formation:

Soit la réaction suivante: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$\Delta G^\circ_{r(T)} = \sum \Delta G^\circ_{f(T)}(\text{produits}) - \sum \Delta G^\circ_{f(T)}(\text{réactifs})$$

$$\Delta G^\circ_{r(T)} = [c \Delta G^\circ_{f(T)}(C) + d \Delta G^\circ_{f(T)}(D)] - [a \Delta G^\circ_{f(T)}(A) + b \Delta G^\circ_{f(T)}(B)]$$

- Par convention: $\Delta G^\circ_{f(T)}(\text{élément corps simple}) = 0$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_f(O_2, N_2, H_2, \text{etc...}) = 0$$

- **Exemple:** Calculer ΔH°_r ; ΔS°_r ; ΔG°_r de la réaction suivante:



On donne :

	$\Delta H^\circ_f(\text{T})$ en Kj / mol.	$S^\circ(\text{T})$ en j / K.mol.
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9,63	304,46
$\text{NO}_2(\text{g})$	33,90	240,43



1) Calcul de ΔH°_r

On applique la loi de Hess:

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{produits}) - \Sigma \Delta H^\circ_f(\text{réactifs})$$

$$= 2 \Delta H^\circ_f(\text{NO}_2 (\text{g})) - \Delta H^\circ_f(\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}))$$

$$= 2.33,90 - 9,63 = \mathbf{58,17 \text{ Kj / mol.}}$$

2) Calcul de ΔS°_r :

$$\Delta S^\circ_r = \Sigma S^\circ_T(\text{produits}) - \Sigma S^\circ_T(\text{réactifs})$$

$$\begin{aligned} &= 2 S^\circ_T(\text{NO}_2(\text{g})) - S^\circ_T(\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})) = 2.244,43 - 304,46 \\ &= 176,40 \text{ J} / \text{K.mol} \end{aligned}$$

3) Calcul de ΔG°_r : on a : $\Delta G^\circ_r = \Delta H^\circ_r - T \Delta S^\circ_r$

$$\Delta G^\circ_r = 58,17 - 298. 176,40.10^{-3} = \mathbf{5,602 \text{ KJ}}$$

5. Variations infinitésimales de U et de H.

Considérons une transformation élémentaire réversible :

$$dS = \delta Q/T \quad \text{d'où} \quad \delta Q = TdS \quad (1)$$

$$\Delta U = W + Q \quad \Rightarrow \quad dU = \delta W + \delta Q \quad \Rightarrow \quad dU = \delta W + TdS$$

$$dU = -PdV + TdS \quad (2)$$

$$H = U + PV \quad \Rightarrow \quad dH = dU + d(PV)$$

$$\Rightarrow \quad dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (3)$$

En remplaçant dU par sa valeur (relation 2), la relation (3) devient :

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

soit : $dH = VdP + TdS \quad (4)$

5.1. Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux.

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = (VdP + TdS) - TdS - SdT \quad (5)$$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT \quad \text{à } T = cte \Rightarrow dT = 0$$

$$\Rightarrow \quad dG = VdP \quad (6)$$

On considère 1 mole de gaz parfait on a : $PV = RT$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{P} \quad \text{en remplace } V \text{ dans la relation (6)}$$

$$\text{On a : } dG = VdP = RT \frac{dP}{P} \quad (7)$$

On intègre la relation (7)

$$\Rightarrow \int dG = RT \int \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow G_{(T)} = RT \ln P + cte$$

On pose : $P = P^\circ = 1 \text{ bar} \Rightarrow G = G^\circ$

$$\Rightarrow G_{(T)}^\circ = RT \ln P^\circ + cte$$

d'où : $cte = G^\circ - RT \ln P^\circ$

alors : $G = RT \ln P + (G^\circ - RT \ln P^\circ) = G^\circ + RT \ln P / P^\circ$

On obtient: $G_{(T)} = G^\circ + RT \ln P$ à $P^\circ = 1 \text{ bar}$

5.2. Cas d'un mélange de plusieurs gaz A, B et C.

$$G_{A(T)} = G^{\circ}_{A(T)} + RT \ln P_A$$

où $P_{(A)}$ pression partielle du gaz A dans le mélange
état de référence : gaz A sous la pression $P^0 = 1 \text{ atm}$, de même pour les gaz B ,C et D, on a :

$$G_{B(T)} = G^{\circ}_{B(T)} + RT \ln P_B$$

$$G_{C(T)} = G^{\circ}_{C(T)} + RT \ln P_C$$

$$G_{D(T)} = G^{\circ}_{D(T)} + RT \ln P_D$$

* En solution on a :

$$G_{A(T)} = G^{\circ}_{A(T)} + RT \ln \frac{C(A)}{C^{\circ}} = G^{\circ}_{A(T)} + RT \ln C_{(A)}$$

$$G_{A(T)} = G^{\circ}_{A(T)} + RT \ln C_{(A)}$$

où C° = concentration de référence = 1 mol.L^{-1}

Les Équilibres Chimiques.

1.1. Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage.

Considérons la réaction : $aA + bB \xrightleftharpoons[2]{1} cC + dD$

Lorsque l'équilibre chimique est atteint : $\Delta G_{r(T)} = 0$

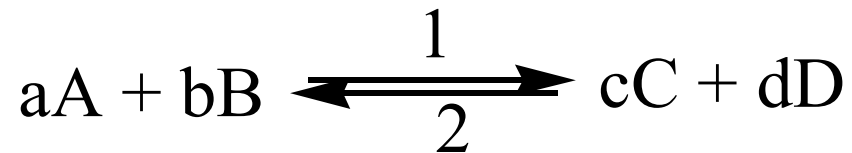
L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée ***constante d'équilibre K*** donnée par la loi d'action de masse :

$$K_{c(T)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- **$K_{c(T)}$ Constante d'équilibre à la température T en fonction des concentrations**
- **K dépend uniquement de la température**
- **K est sans unité**

1.2 Constante d'équilibre en fonction des Pressions partielles.

Soit une réaction entre gaz parfait effectuer à température constante T :



On pose : $\Delta G_{r(T)} = \sum \Delta G \text{ (produits)} - \sum \Delta G \text{ (réactifs)}$

- $\sum \Delta G \text{ (produits)} = (G^\circ_C + G^\circ_D) + RT (c \ln P_C + d \ln P_D)$

$$= (G^\circ_C + G^\circ_D) + RT \ln(P_C^c \cdot P_D^d)$$

- $\sum \Delta G \text{ (réactifs)} = (G^\circ_A + G^\circ_B) + RT (a \ln P_A + b \ln P_B)$

$$= (G^\circ_A + G^\circ_B) + RT (\ln P_A^a \cdot P_B^b)$$

- $$\Delta G_{r(T)} = ([G^\circ_C + G^\circ_D] + RT \ln(P_C^c \cdot P_D^d)) - ([G^\circ_A + G^\circ_B] + RT (\ln P_A^a \cdot P_B^b))$$

- On pose:

$$\Delta G_r^\circ = [G^\circ_C + G^\circ_D] - [G^\circ_a + G^\circ_b]$$

$$\Rightarrow \Delta G_{r(T)} = \Delta G_{r^\circ(T)} + RT (\ln(P_C^c \cdot P_D^d) - RT (\ln P_A^a \cdot P_B^b))$$

- $$\Delta G_{r(T)} = \Delta G_{r^\circ(T)} + RT \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{on pose } K_p(T) = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

- $$\Delta G_{r(T)} = \Delta G_{r^\circ(T)} + RT \ln K_{p(T)}$$

- A l'équilibre $\Rightarrow \Delta G_{r(T)} = 0$
- $\Rightarrow \Delta G_{r(T)} = \Delta G_{r(T)}^{\circ} + RT \ln K_{p(T)} = 0$
- $\Rightarrow RT \ln K_{p(T)} = - \Delta G_{r(T)}^{\circ}$
 $\Rightarrow K_{p(T)} = e^{-\frac{\Delta G_{r(T)}^{\circ}}{RT}}$

On peut exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles :

$$K_{p(T)} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

1.3 Constante d'équilibre en fonction des fractions molaires.

On peut exprimer la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires, sachant que :

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

où : X_i = fraction molaire du constituant i

n_i = nombre de moles du constituant i

n_t = nombre de moles total

$$K_{x(T)} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

1.4. Relations entre les constantes d'équilibre $K_{p(T)}$; $K_{c(T)}$ et $K_{x(T)}$

- On exprime les concentrations d'un constituant i par n_i / V tel que : $[A] = n_A / V$ etc...
- Pour les gaz parfait on a : $P_i V = n_i RT \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{V} RT \Rightarrow$
- $P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A] RT$ etc...
- En remplaçant dans $K_{p(T)}$, les pressions partielles par :

- $$K_{P(T)} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{[(c+d) - (a+b)]}$$

- $$K_{P(T)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} RT^{\Delta n} = K_{c(T)} \cdot RT^{\Delta n}$$

- $$\Rightarrow K_{P(T)} = K_{c(T)} \cdot RT^{\Delta n}$$

- Et si on exprime les pressions partielles d'un constituant i par les fractions molaires tel que :

- $P_i = \frac{n_i}{n_t} P_t \Rightarrow P_A = \frac{n_A}{n_t} P_t \Rightarrow P_A = X_A \cdot P_t \text{ etc...}$

- On aura :

- $K_{P(T)} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} P^{[(c+d) - (a+b)]} = K_{x(T)} \cdot P^{\Delta n}$

- $\Rightarrow K_{P(T)} = K_{x(T)} \cdot P^{\Delta n}$

- Alors: $K_{p(T)} = K_{c(T)} \cdot RT^{\Delta n} = K_{x(T)} \cdot P^{\Delta n} \Rightarrow$
 si $\Delta n = 0 \Rightarrow K_{p(T)} = K_{c(T)} = K_{x(T)}$

2. Influence de la température sur la constante d'équilibre ($K_{(T)}$) :

$$d (\text{Ln } K_{p(T)}) = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} dT \Rightarrow \text{Loi de Vant'Hoff}$$

- Par intégration on peut déterminer $K_p(T_2)$ et sa relation avec $K_p(T_1)$:

$$\bullet \quad \text{Ln } K_{p(T_2)} - \text{Ln } K_{p(T_1)} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

- Par intégration on peut déterminer $K_p(T_2)$ et sa relation avec $K_p(T_1)$:

$$\ln K_{p(T_2)} - \ln K_{p(T_1)} = \ln \frac{K_{p(T_2)}}{K_{p(T_1)}} = \frac{\Delta H^\circ_r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\implies K_{p(T_2)} = K_{p(T_1)} e^{\frac{\Delta H^\circ_r}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]}$$

3. Loi de modération de LE CHÂTELIER.

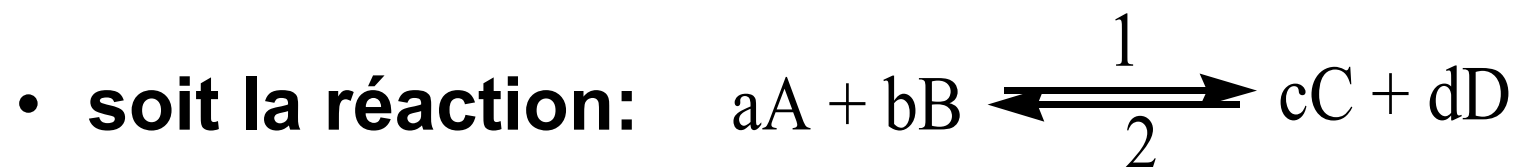
« Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie l'un des facteurs d'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification. »

Les facteurs d'équilibre sont:

- La température**
- La pression totale**
- Les concentrations ou les pressions partielles**

3.1. Effet de la température sur l'équilibre chimique

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où ΔH_r° est positif.



- La constante d'équilibre $K_{c(T)}$ est :

$$K_{c(T)} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- **D'après la relation de Vant'Hoff :**

- $$\ln K_{(T_2)} - \ln K_{(T_1)} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- **Si $\Delta H_r^\circ > 0$ (réaction endothermique) alors $K \uparrow$ lorsque $T \uparrow$ donc l'équilibre se déplacera dans le sens 1 c'est-à-dire dans le sens endothermique.**
- **Si $\Delta H_r^\circ < 0$ (réaction exothermique) alors $K \downarrow$ lorsque $T \uparrow$ donc l'équilibre se déplacera dans le sens 2 c'est-à-dire dans le sens endothermique.**

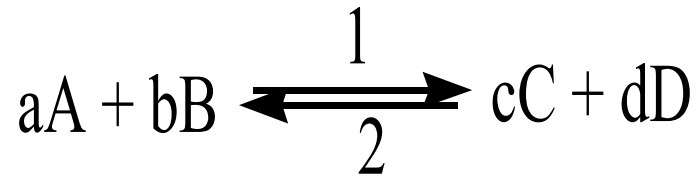
3.2. Effet de la pression totale sur l'équilibre chimique

Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz.

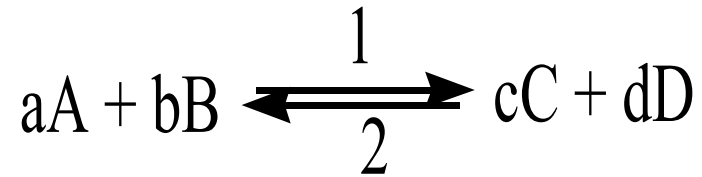
- Soit la réaction :
$$aA + bB \xrightleftharpoons[2]{1} cC + dD$$
- Si $(a+b) > (c+d)$: si $P \uparrow$ alors l'équilibre se déplacera dans le sens 1
- Si $(a+b) < (c+d)$: si $P \uparrow$ alors l'équilibre se déplacera dans le sens 2
- Si $(a+b) = (c+d)$: la pression n'a pas d'effet sur l'équilibre

3.3. Effet de la variation des concentrations (ou des pressions partielles) sur l'équilibre chimique.

Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté.



- Si on augmente la concentration des réactifs par exemple les constituants (A ou B), l'équilibre de la réaction va se déplacer dans le sens de la disparition de ces constituants c'est-à-dire dans le sens 1.**



- **Par contre Si on augmente la concentration des produits par exemple les constituants (C ou D), l'équilibre de la réaction va se déplacer dans le sens de la disparition de ces constituants c'est-à-dire dans le sens 2.**