

# **Thermochimie et Thermodynamique Chimique**

# Quelques notions de départ

Les réactions chimiques s'accompagnent souvent d'échanges de chaleur, voire d'autres formes d'énergie (électrique, mécanique)

La **Thermochimie** étudie les échanges d'énergie.

Certaines réactions chimiques se déroulent, d'autres sont impossibles, d'autres encore sont « **équilibrées** ».

La **Thermodynamique chimique** s'intéresse à l'évolution des réactions.

**Le système** : La partie limitée de matière que l'on étudie, observe... constitue par définition **le système**.

Par opposition, on appelle **entourage**, le milieu extérieur

# Principes de base

**Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec son entourage.**

**En conséquence : L'énergie d'un système isolé se conserve.**

**Au sein d'un tel système, l'énergie peut changer de forme. Dans ce cas, le système subit une transformation.**

**En mécanique, l'énergie potentielle se transforme en énergie cinétique (ou inversement).**

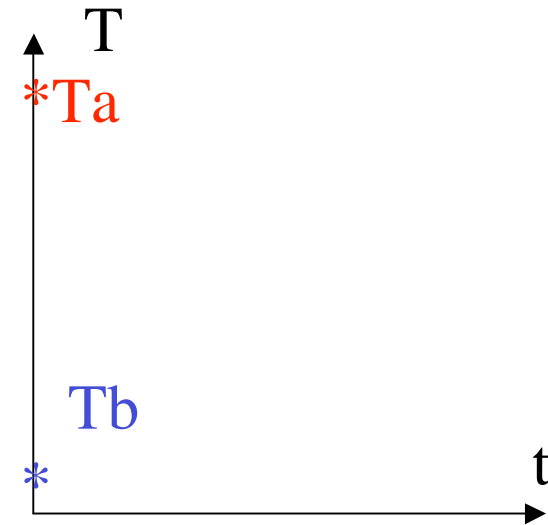
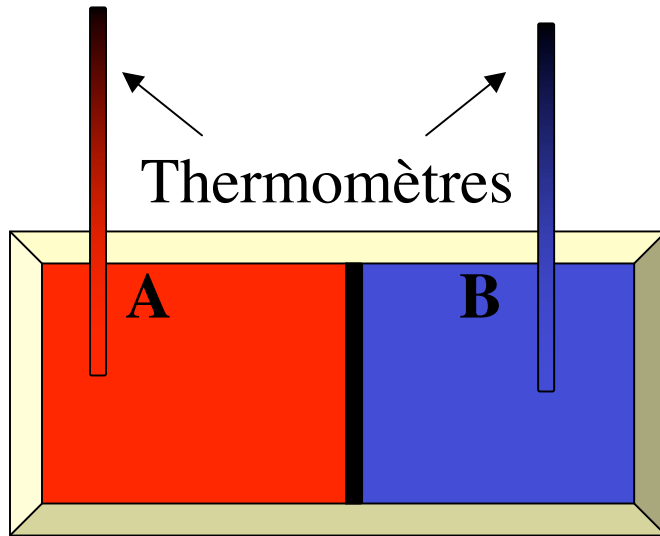
**L'énergie chimique peut se transformer en chaleur  $Q$ , travail  $W$ , énergie électrique  $W_{el}$ , ...**

**.... Concrètement, adoptons une [approche phénoménologique](#)**

# Transfert de Chaleur

Soit un système en 2 parties (A et B) constituées d'un même corps pur (eau) de même masse mais de températures différentes.

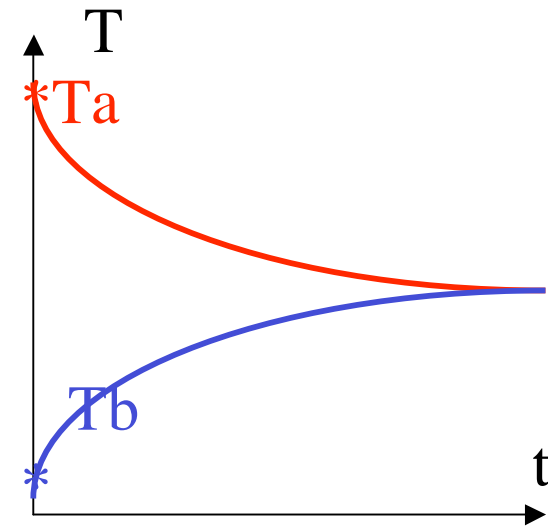
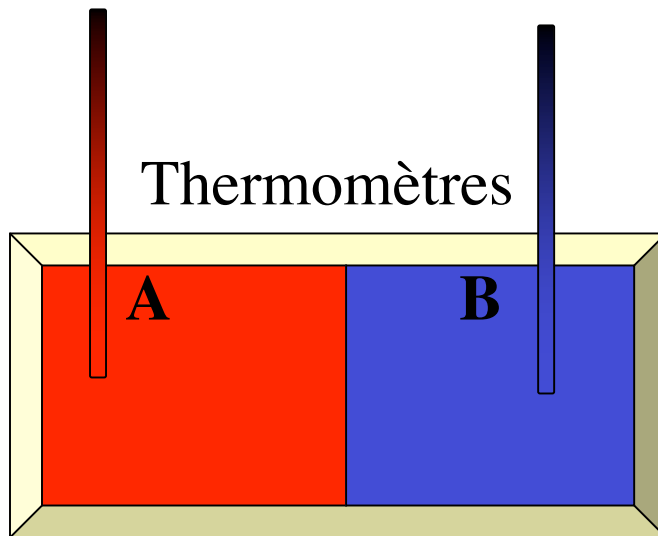
Une paroi de séparation isolante permet de maintenir  $T_a$  et  $T_b$



Par exemple:  $T_a=80^{\circ}\text{C}$ ;  $T_b=20^{\circ}\text{C}$ .

# Transfert de Chaleur

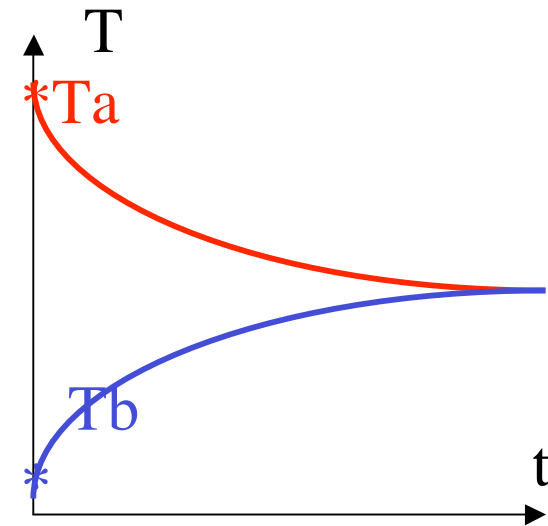
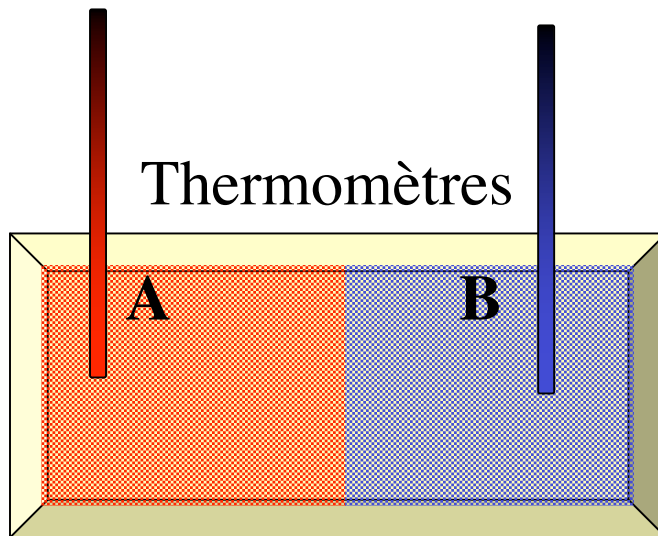
Lors du retrait de la paroi isolante, les températures évoluent.



Par exemple:  $T_a=80^{\circ}\text{C}$ ;  $T_b=20^{\circ}\text{C}$ . On mesure  $T$  et  $T$

# Transfert de Chaleur

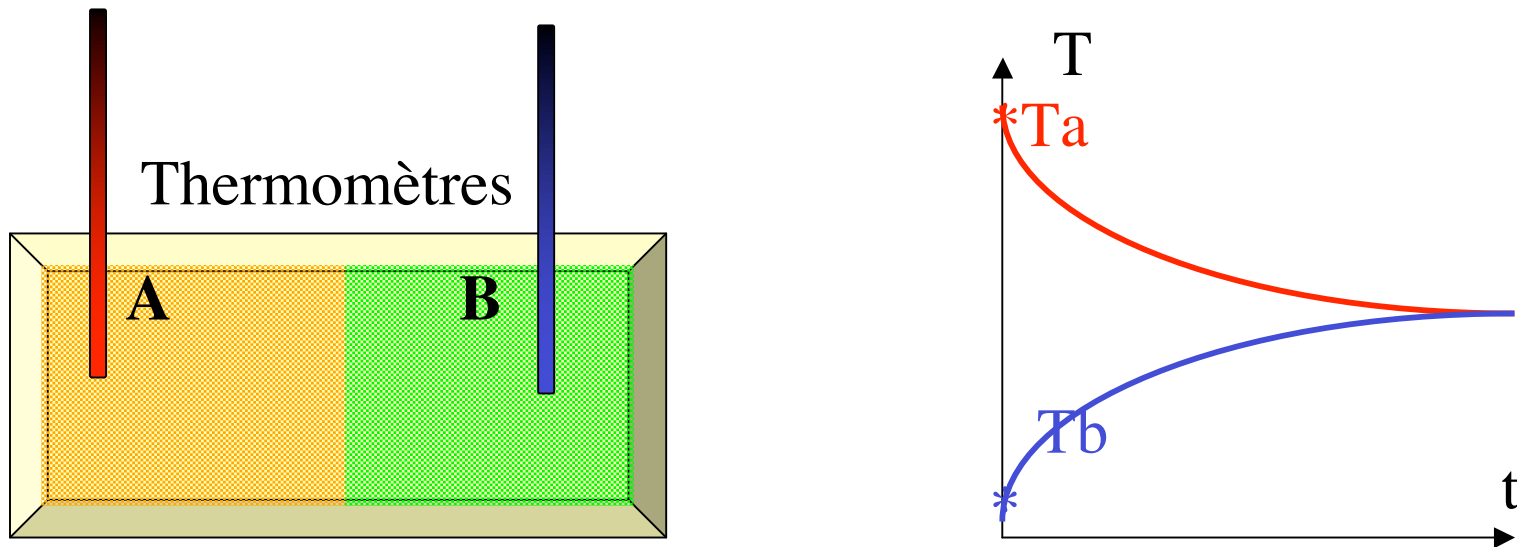
Lors du retrait de la paroi isolante, les températures évoluent.



Par exemple:  $T_a=80^{\circ}\text{C}$ ;  $T_b=20^{\circ}\text{C}$ .  $T \searrow$  et  $T \nearrow$

# Transfert de Chaleur

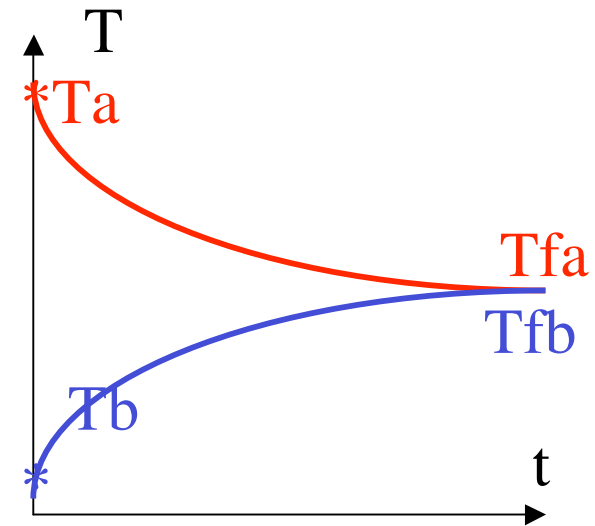
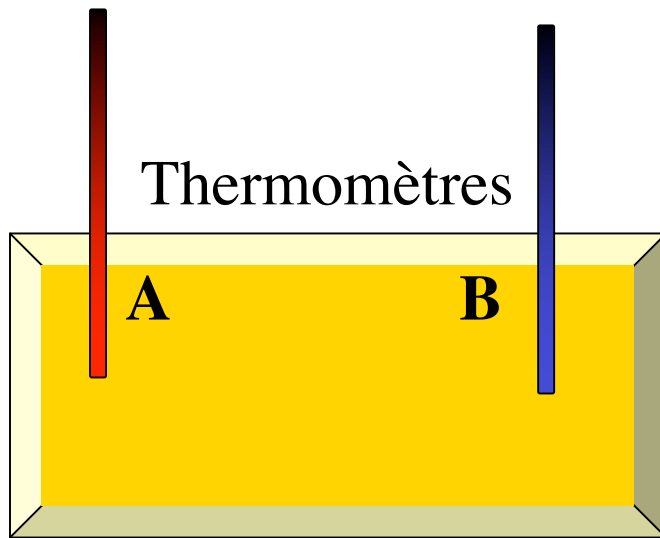
Lors du retrait de la paroi isolante, les températures évoluent.



Par exemple:  $T_a=80^{\circ}\text{C}$ ;  $T_b=20^{\circ}\text{C}$ .  $T \searrow$  et  $T \nearrow$

# Transfert de Chaleur

Après quelques temps, l'équilibre thermique s'installe, les températures deviennent stationnaires.

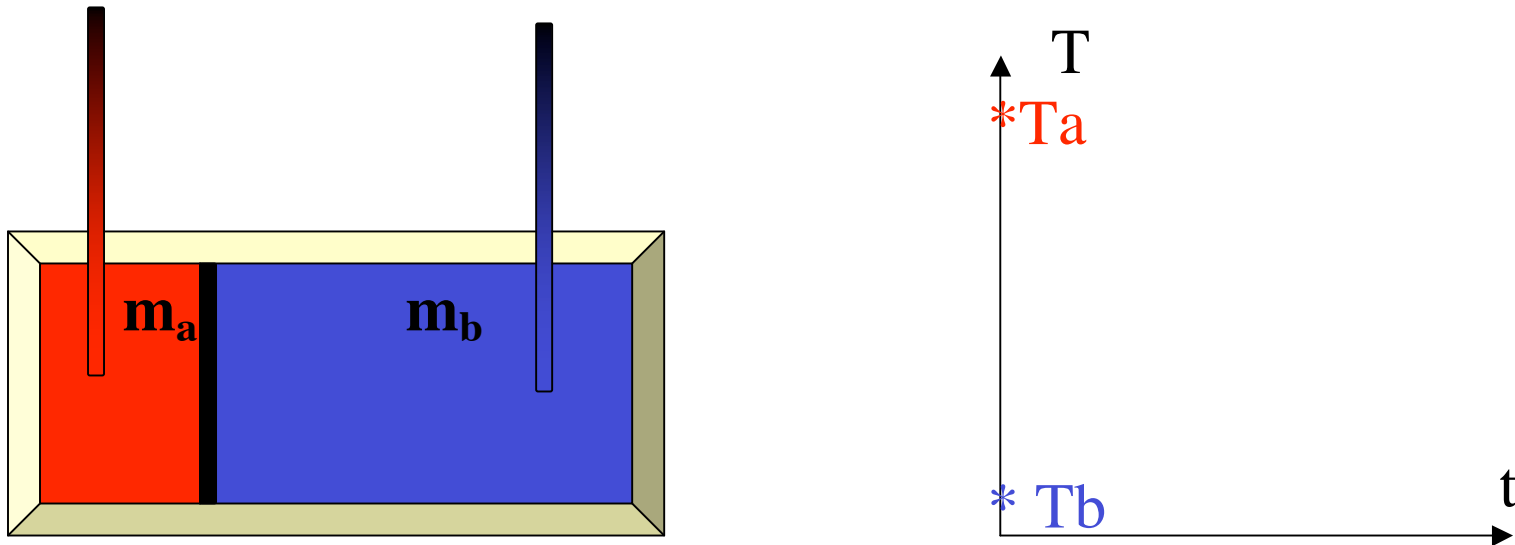


Par exemple:  $T_a=80^{\circ}\text{C}$ ;  $T_b=20^{\circ}\text{C}$ . On mesure  $T_{fa} = T_{fb} = 50^{\circ}\text{C}$



# Transfert de Chaleur

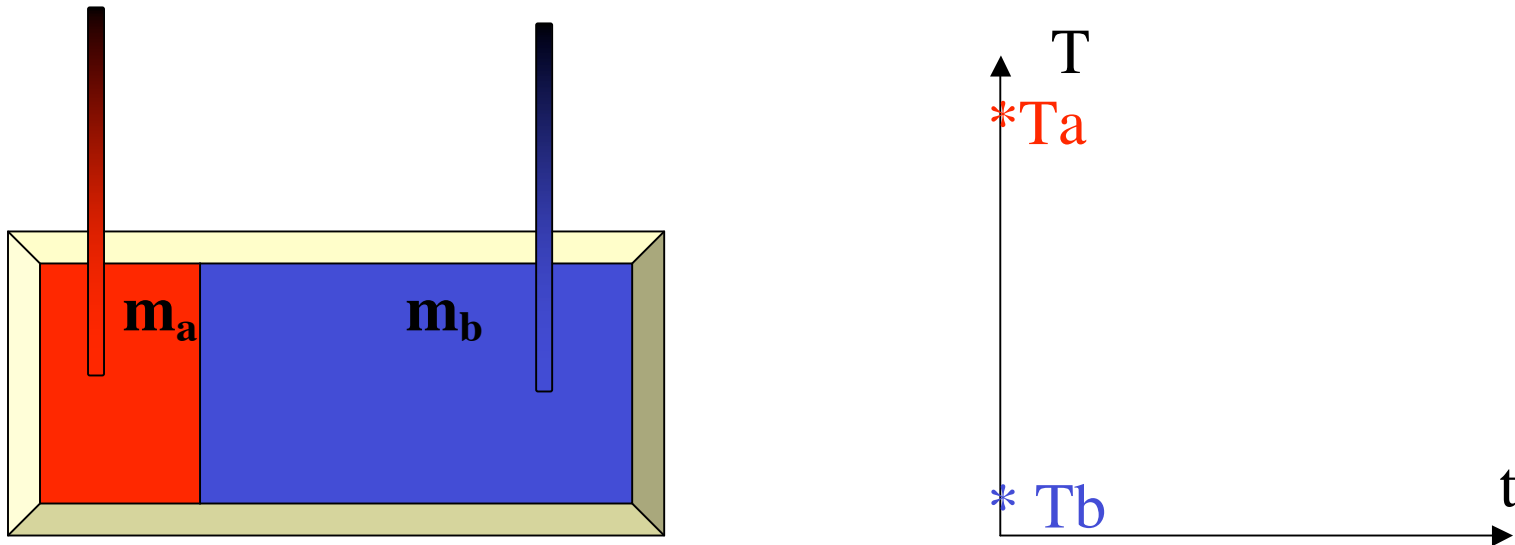
Considérons un système en 2 parties d'un même corps pur (eau);  
de masses différentes et de températures différentes.



Exemple:  $m_a=0,5\text{kg}$   $T_a=80^\circ\text{C}$ ;  $m_b=1,5\text{kg}$   $T_b=20^\circ\text{C}$ .

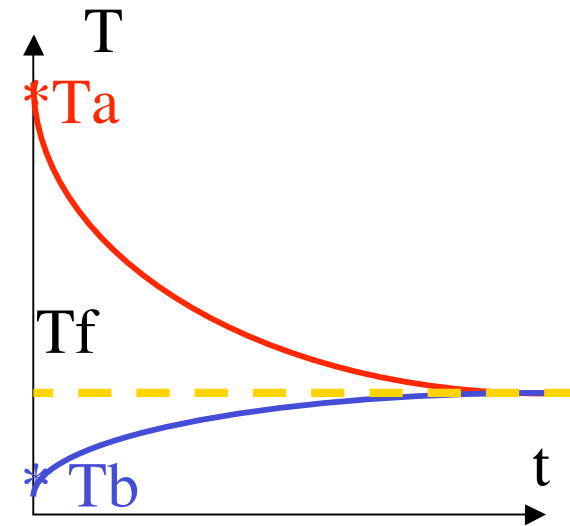
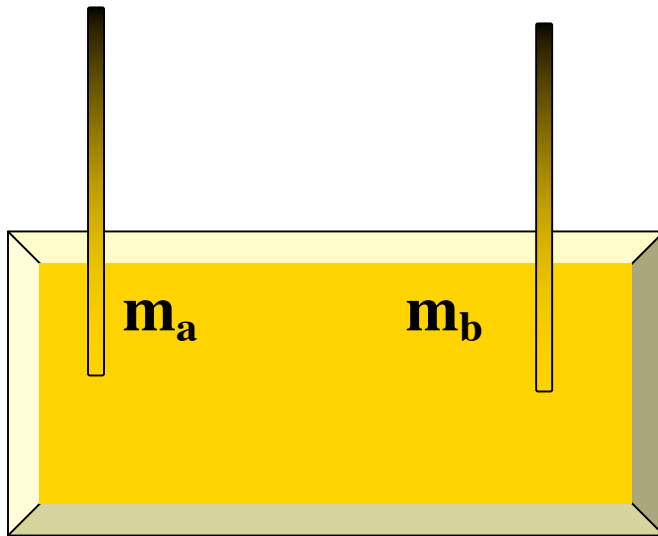
# Transfert de Chaleur

Considérons un système en 2 parties d'un même corps pur (eau);  
de masses différentes et de températures différentes.



Exemple:  $m_a=0,5\text{kg}$   $T_a=80^\circ\text{C}$ ;  $m_b=1,5\text{kg}$   $T_b=20^\circ\text{C}$ .

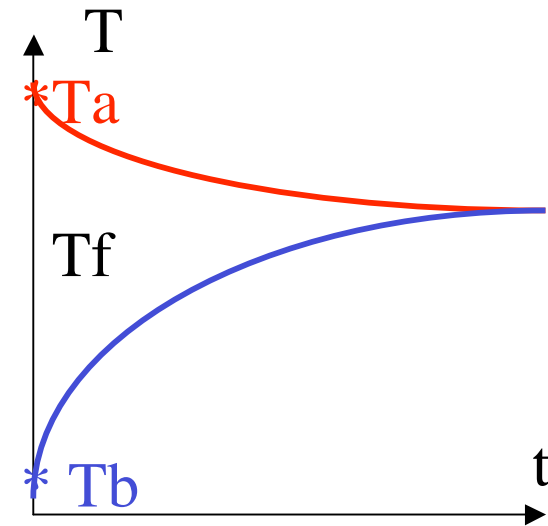
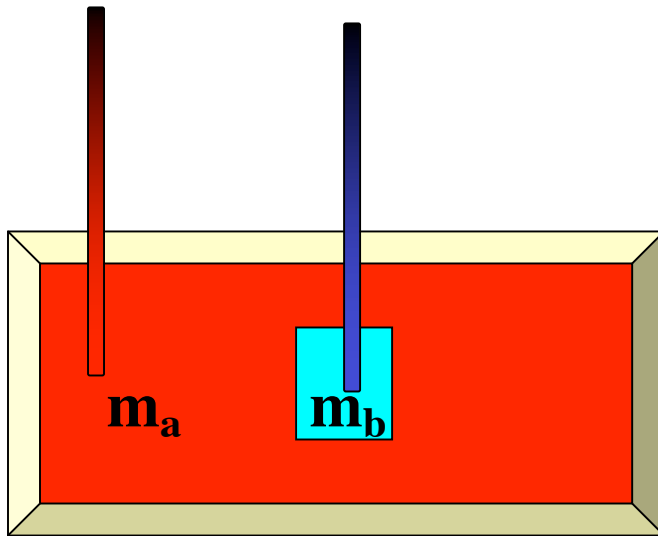
# Transfert de Chaleur



Exemple:  $m_a=0,5\text{kg}$   $T_a=80^\circ\text{C}$ ;  $m_b=1,5\text{kg}$   $T_b=20^\circ\text{C}$   $T_f=35^\circ\text{C}$ .

# Transfert de Chaleur entre 2 corps

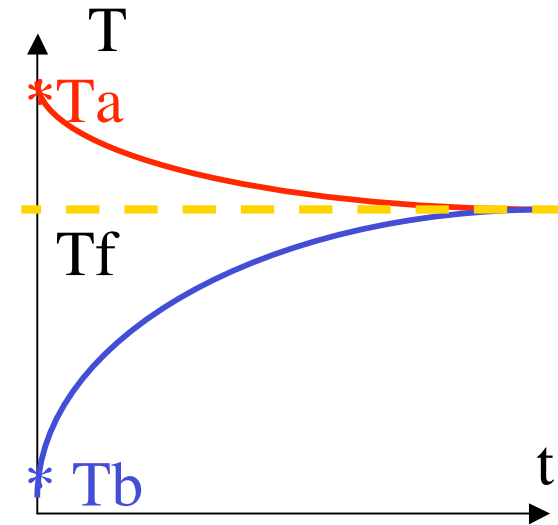
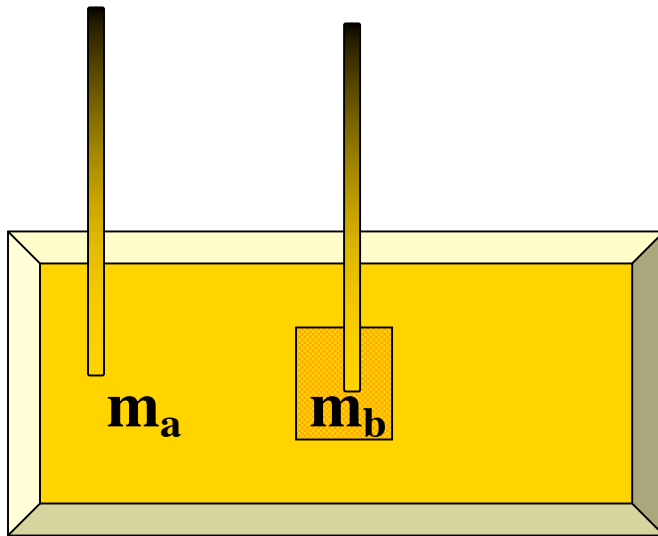
Considérons maintenant deux corps purs (eau-cuivre par exemple);  
de masses différentes et de températures différentes.



# Transfert de Chaleur entre 2 corps

On observe, en toute généralité que :

$$m_a c_a (T_f - T_a) + m_b c_b (T_f - T_b) = 0$$



Comme on ne peut déduire 2 coefficients d'une équation, on fixe  $c_{\text{eau}}$  à  $4,184(\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1})$  et on calcule  $c_{\text{cu}}$   $0,385(\text{J g}^{-1}\text{K}^{-1})$  à partir de la température finale mesurée

# Quelques définitions nouvelles

A ce stade, on définit :

la quantité de chaleur :  $Q = m_a c_a \Delta T$  (joules *avant calories*)

la capacité calorifique :  $C = m_a c_a = n_a C_a$  (J.K<sup>-1</sup>)

la chaleur spécifique :  $c_a$  (J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

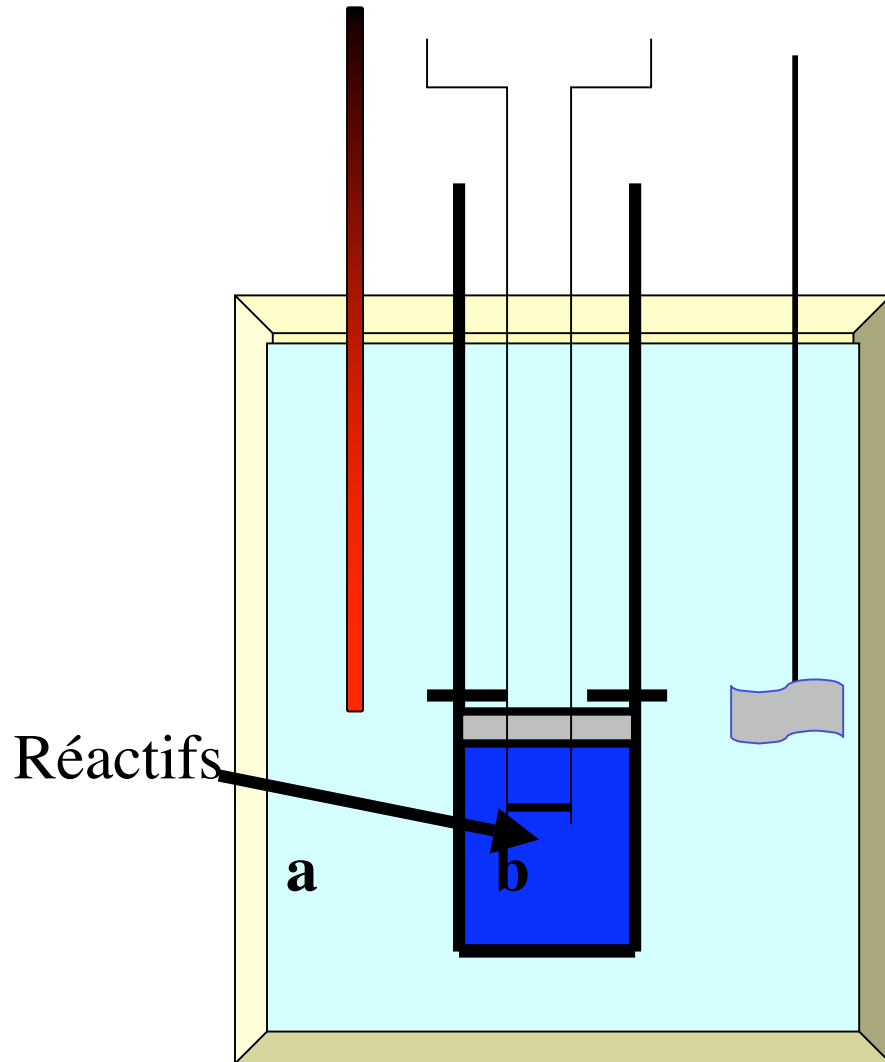
la chaleur molaire :  $C_a$  (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

## La chaleur s'échange.

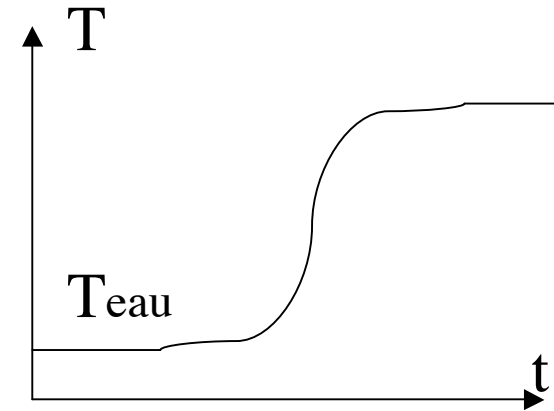
**La conservation de l'énergie nous apprend que toute la chaleur reçue par l'un (b) provient de l'autre (a).**

**Admettons qu'une réaction chimique se produise dans l'un des deux, il suffit donc de mesurer la température de l'autre pour connaître la quantité de chaleur échangée lors de la réaction.**

# Les Réactions chimiques (à volume constant)



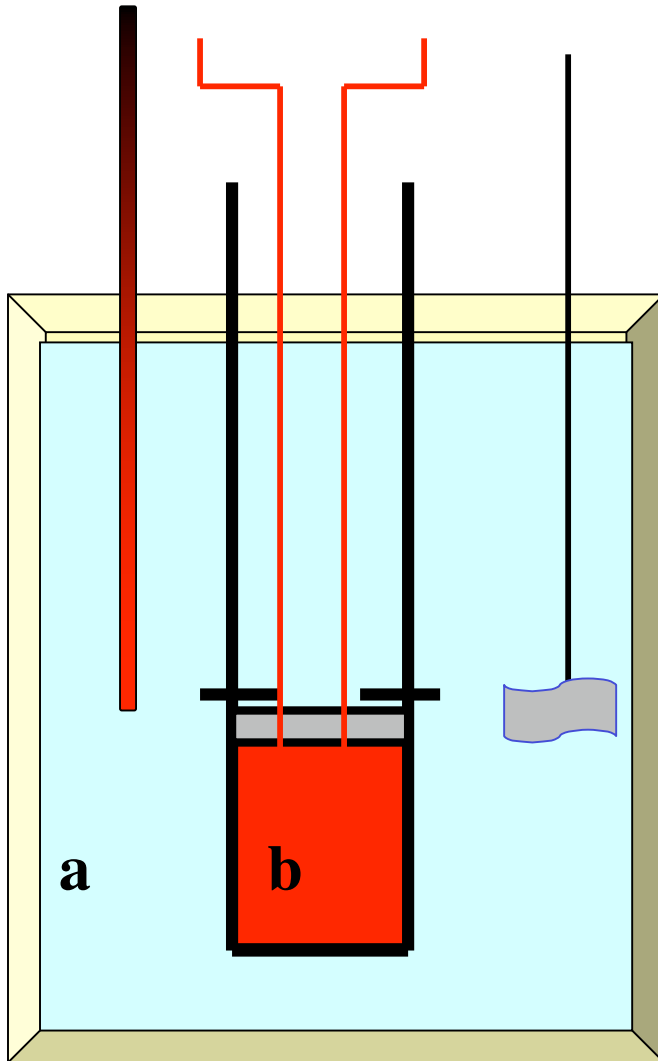
**La bombe calorimétrique**



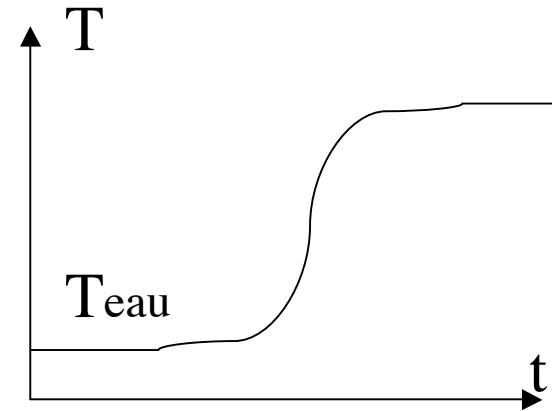
La mesure de  $T_a$  suffit.

Sa variation mesure le transfert de chaleur entre **a** et **b**.

# Les Réactions chimiques (à volume constant)



**La bombe calorimétrique**



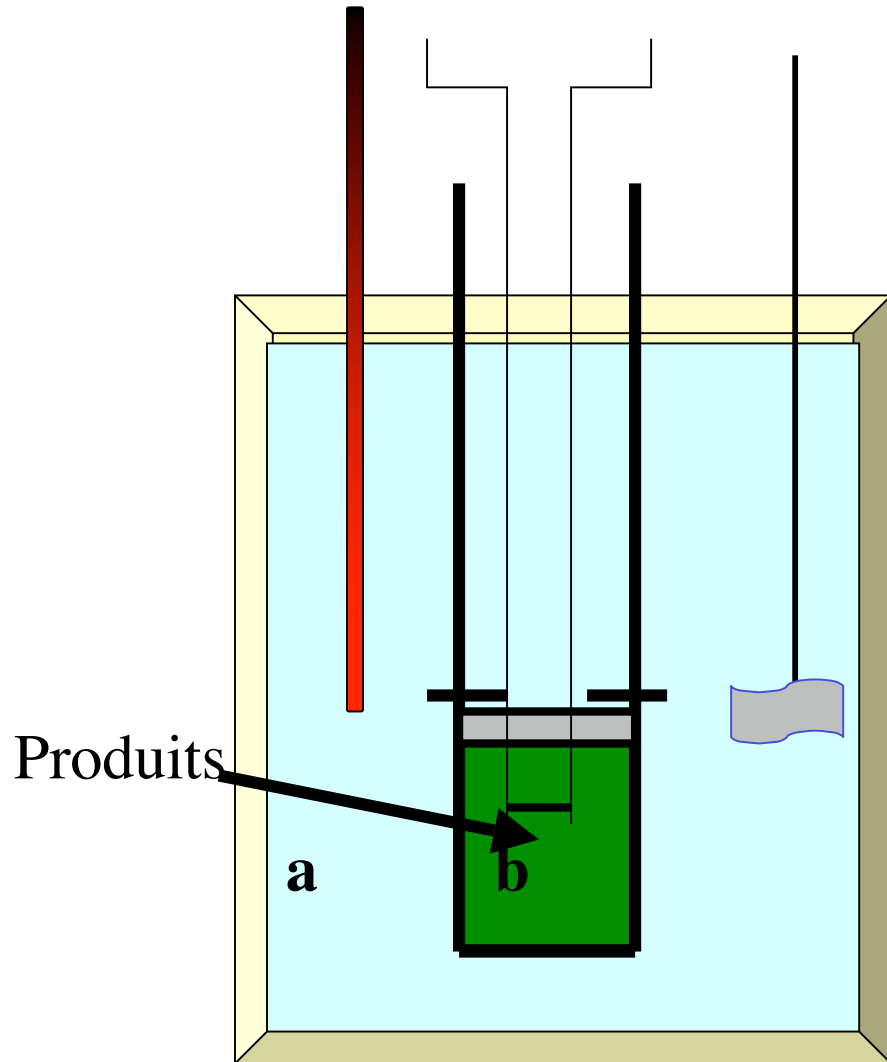
La mesure de  $T_a$  suffit.

La chaleur reçue par **a** provient de l'énergie dégagée par **b**.

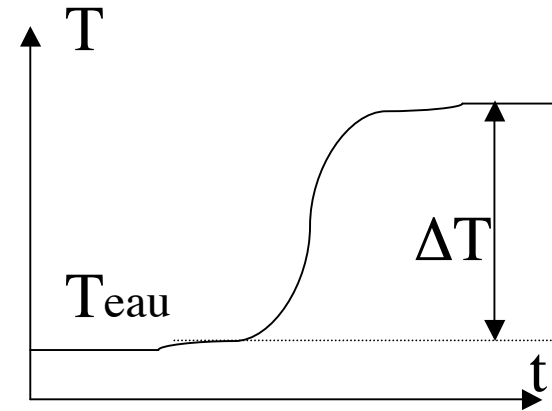
C'est aussi la chaleur transférée à l'eau et à l'appareil par la réaction.



# Les Réactions chimiques (à volume constant)



**La bombe calorimétrique**



On mesure donc

$\Delta T_a$

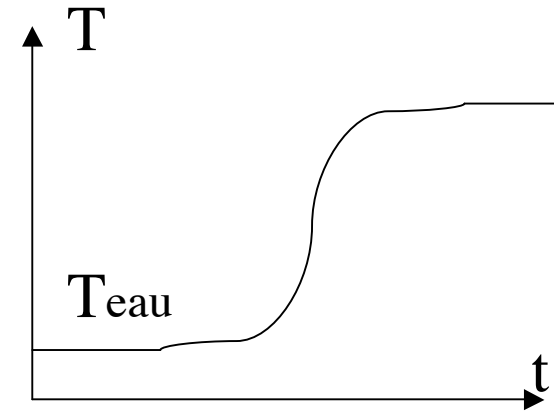
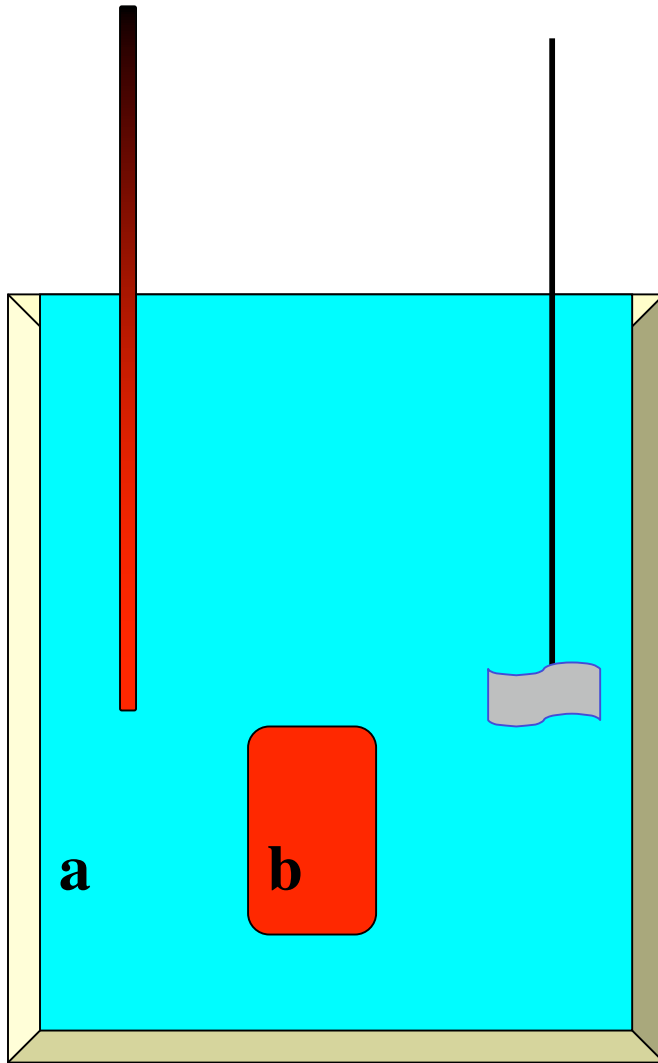
$$(m_a c_a + C_{st\_App}) \Delta T_a = Q \quad (\text{ici } > 0)$$

cad  $Q$  reçue par l'eau et l'appareil

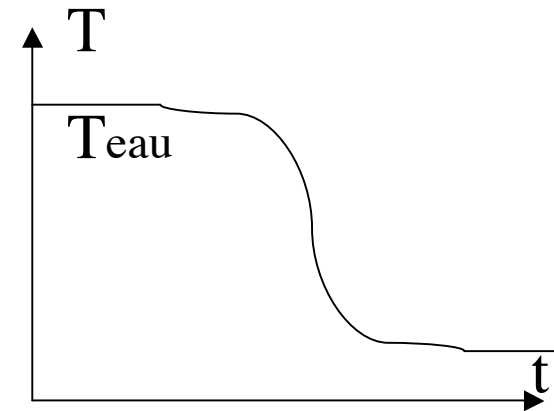
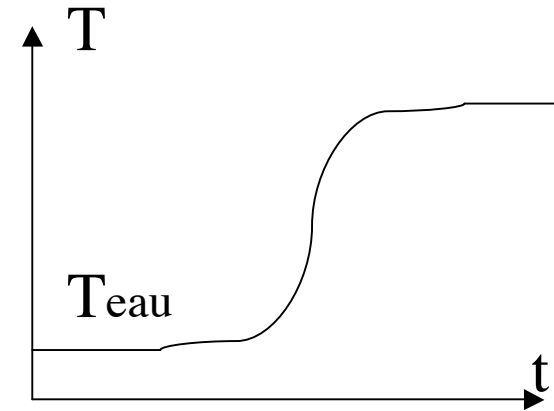
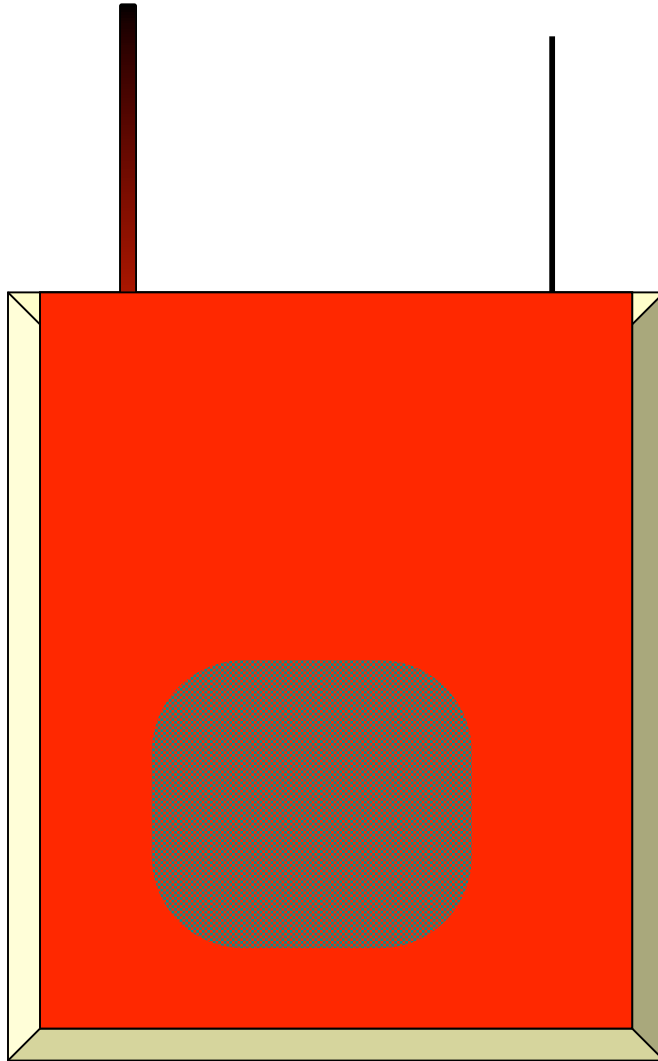
La quantité de chaleur donnée par la réaction vaut donc:  $-Q \Rightarrow Q_R < 0$

Celle-ci est fonction de la quantité de matière amenée en réaction, mais on la ramène en général à 1 mole de réactif.

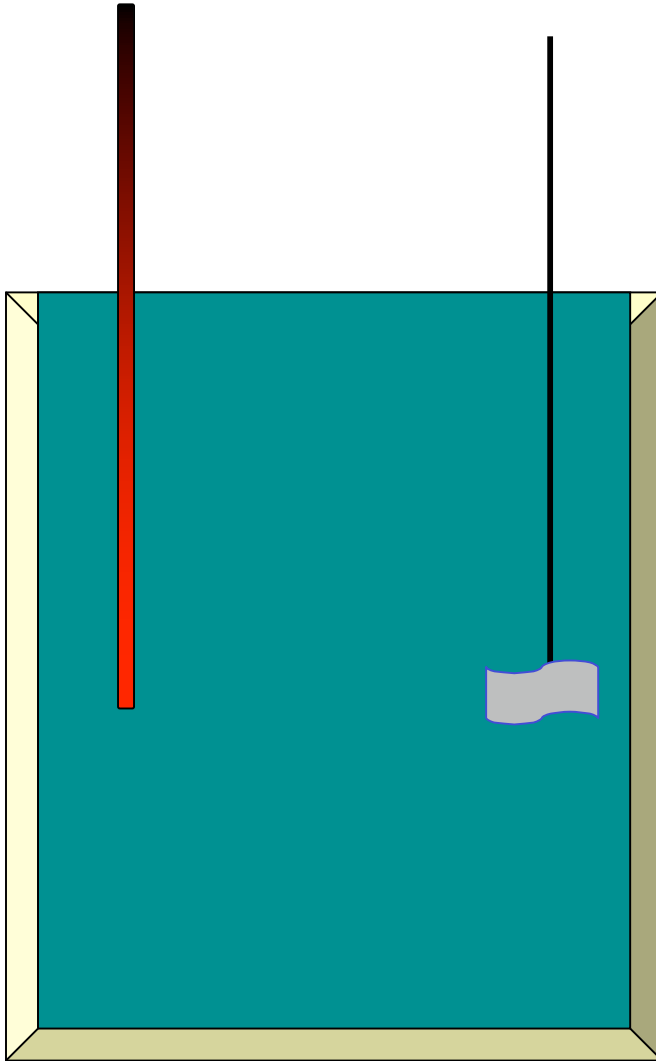
# Les Réactions chimiques (à pression constante)



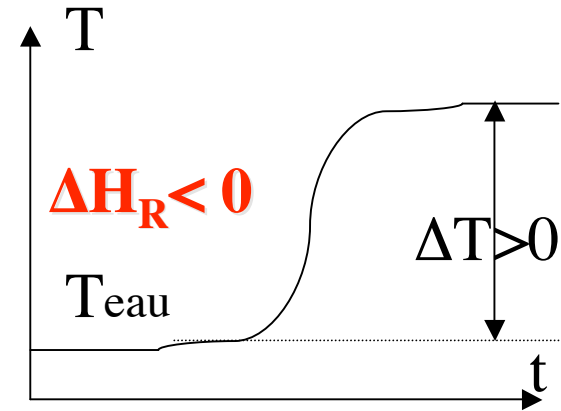
# Les Réactions chimiques (à pression constante)



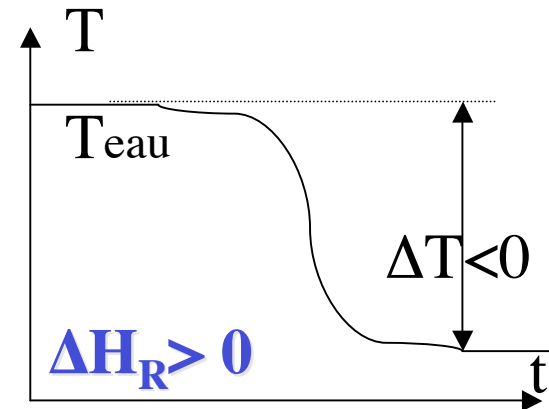
# Les Réactions chimiques(à pression constante)



Réaction **exothermique**



Réaction **endothermique**



$$(m_a c_a + C_{\text{st App}}) \Delta T_a = Q_{\text{échangée}} = - \Delta H_{\text{Réact}}$$

# Encore quelques précisions ...

**Si un corps échange de la chaleur, c'est qu'il a de l'énergie en lui.**  
**C'est son énergie interne  $U$** , caractéristique de sa nature « chimique »  
L'origine de cette énergie se trouve dans les **mouvements moléculaires**

**Un corps qui cède de la chaleur voit son énergie interne diminuer.**

$$U_a \searrow \text{ donc } (U_f - U_i)_a < 0 \text{ et } \Delta U_a = Q_a < 0$$

L'énergie interne  $U$  est un outil comptable qui permet de suivre les transactions du système avec son entourage:  $Q$ ,  $W$  .

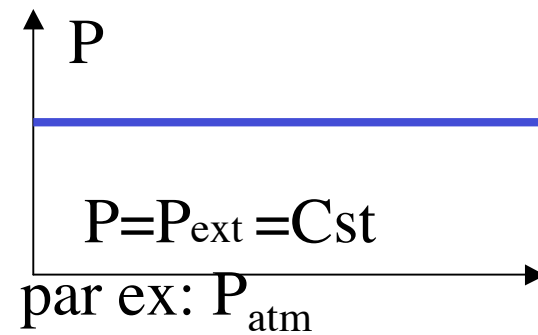
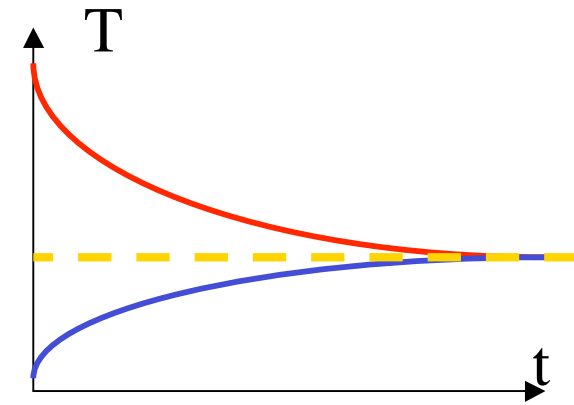
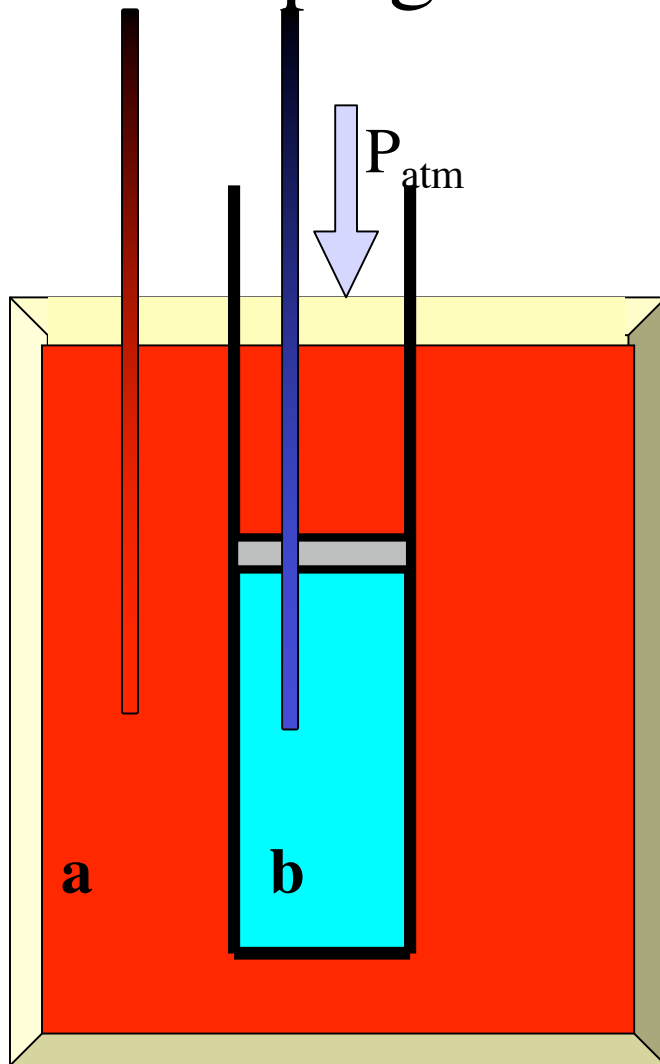
L'évaluation de cette réserve d'énergie se fait au moyen des variables qui caractérisent l'état du système:  **$U$  est une fonction d'état.**

Les variables sont: Quantité et nature chimique  $n$ ,  **$T$** ,  **$P$**  ou  **$V$**

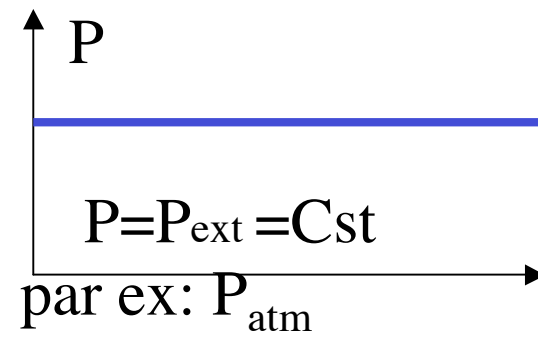
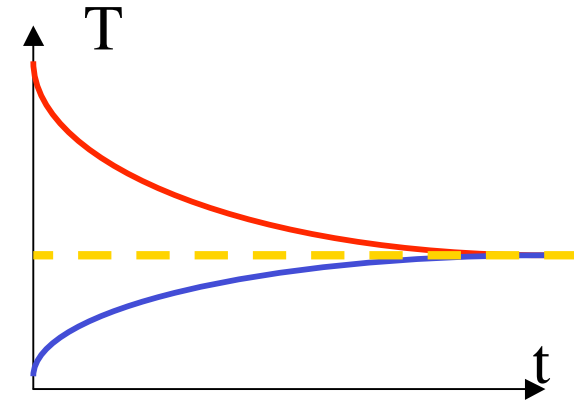
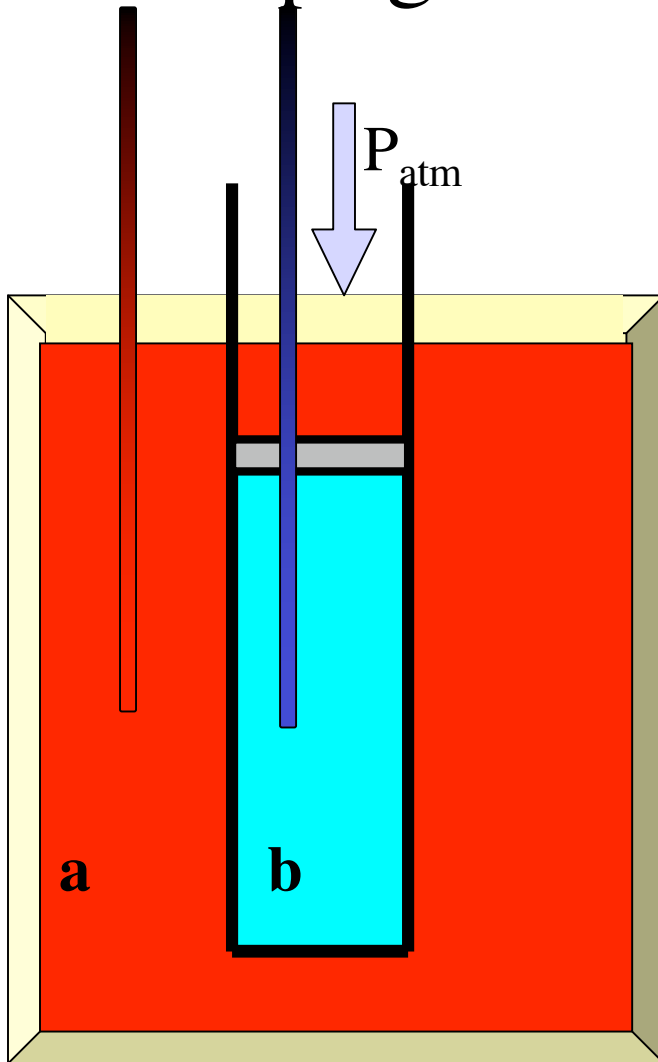
Cette énergie change aussi lors d'un changement de phase. On parle alors de chaleur latente de... Fusion  $Q_{\text{fus}}$ ; Vaporisation  $Q_{\text{vap}}$ ...



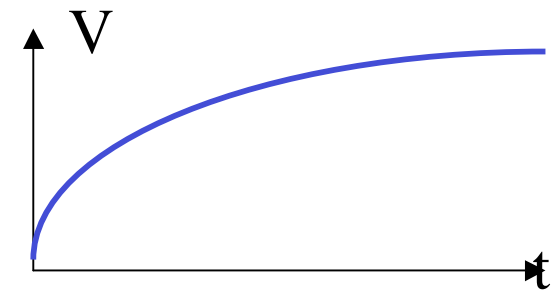
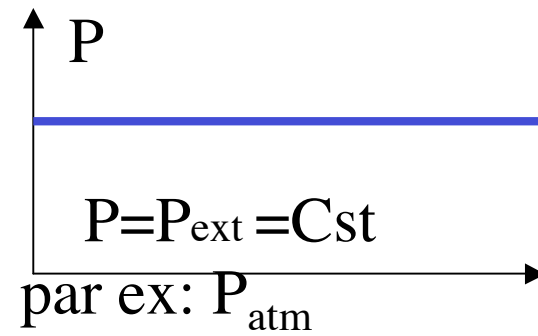
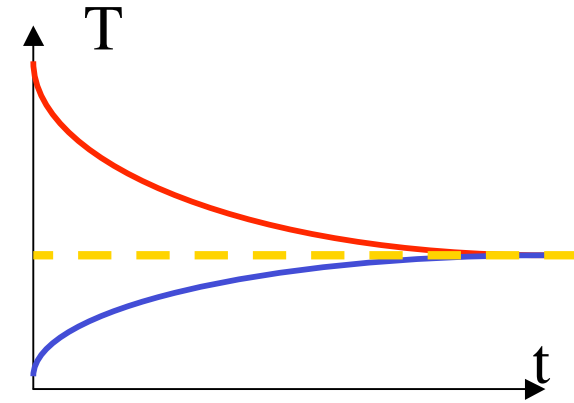
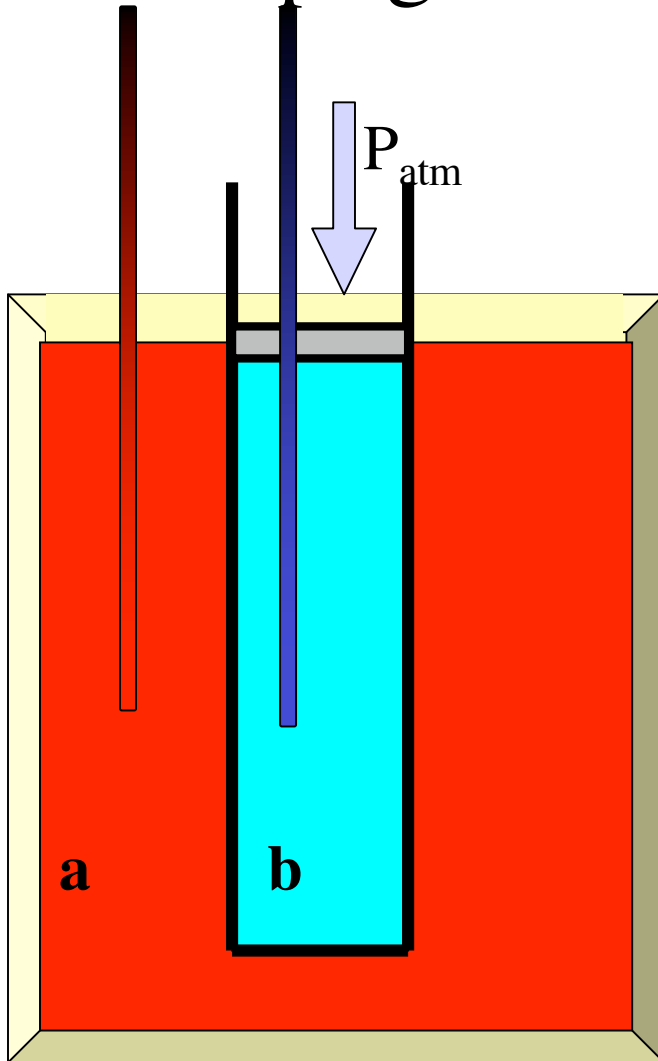
# Un corps gazeux à pression constante



# Un corps gazeux à pression constante

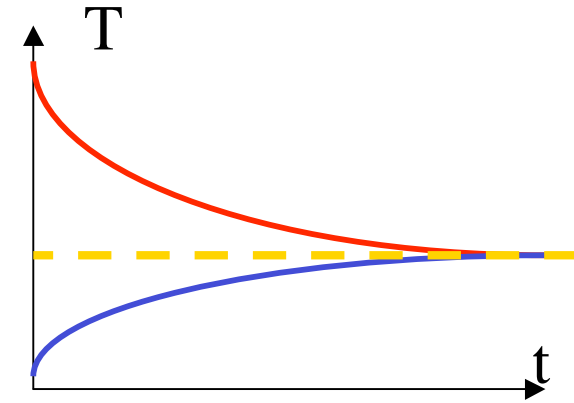
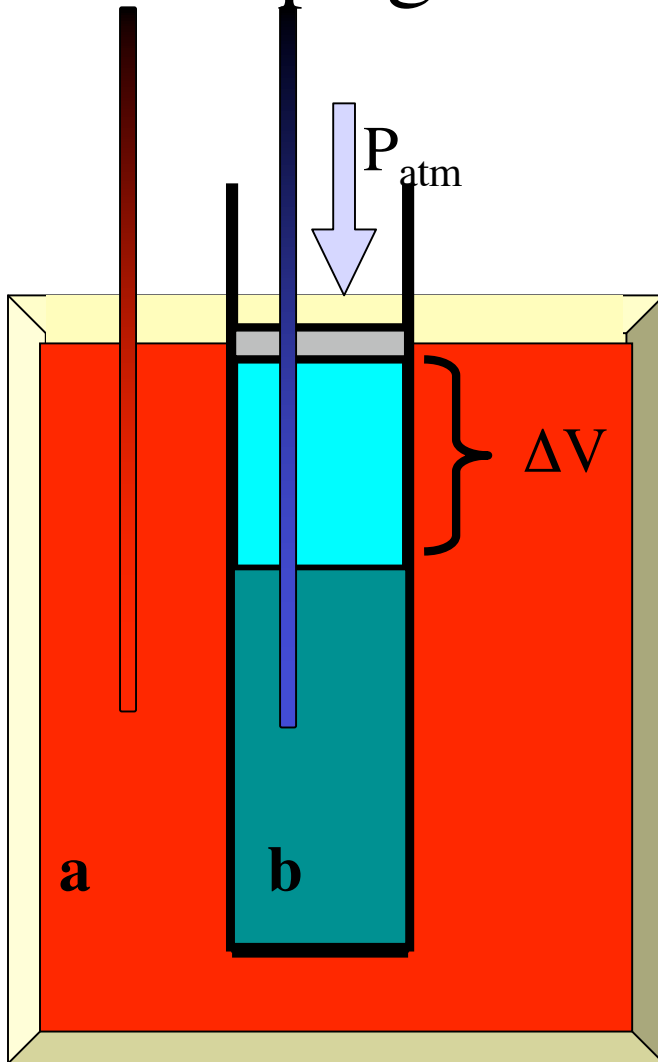


# Un corps gazeux à pression constante





# Un corps gazeux à pression constante

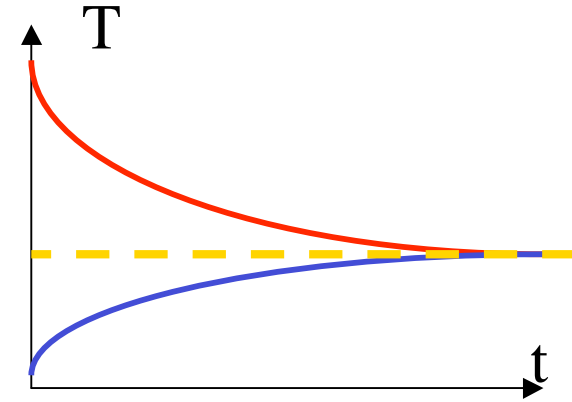
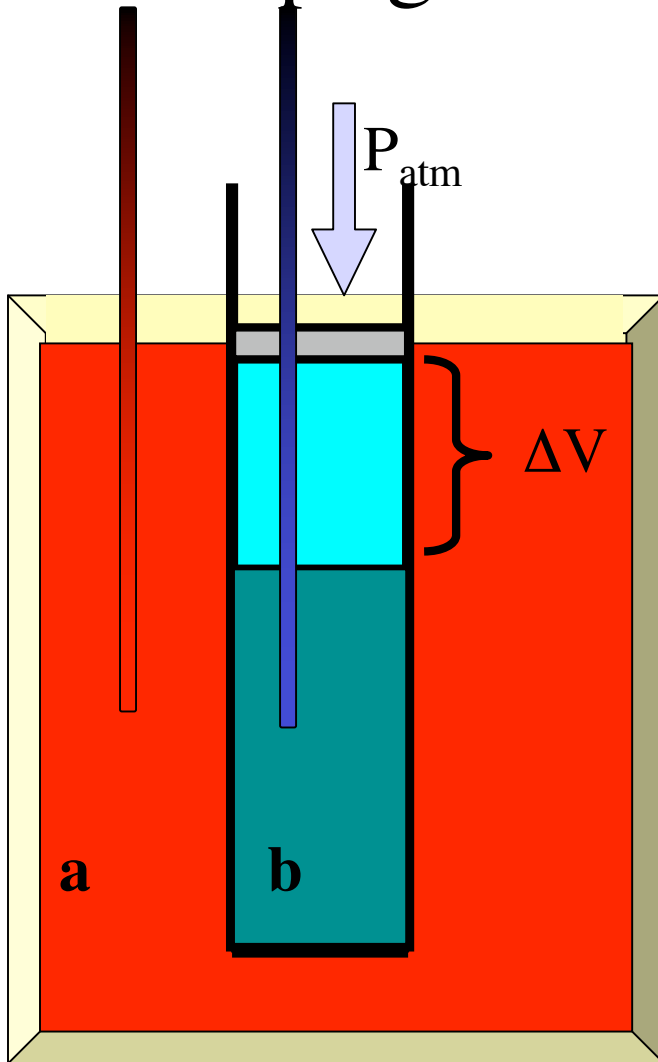


Un travail mécanique  $W$  a été effectué par **b**  $W = P_{ext}(V_f - V_i)$   
 $= P_{ext}\Delta V$

Toute la chaleur de **a** n'a pas été récupérée par **b** sous forme de chaleur. Une partie permet à **b** d'effectuer un travail.

Donc  $Q_a + Q_b + W_b = 0$

# Un corps gazeux à pression constante



L'enthalpie d'un corps  $H = U + PV$

Si le corps est un gaz  $H = U + nRT$

$\Delta H$  Mesure la chaleur de réaction à pression constante.

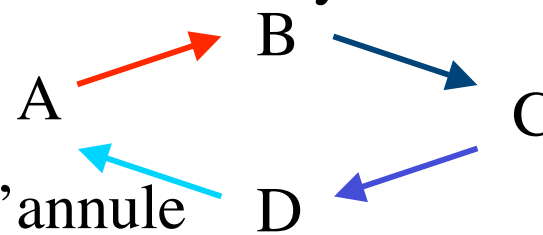
$$\begin{aligned} Q_P &= \Delta U + P\Delta V \\ &= (U + PV)_f - (U + PV)_i \\ &= \Delta H \end{aligned}$$

# Le cycle de HESS

1) La calorimétrie permet de mesurer de nombreuses chaleurs de réaction à 25°C sous 1 atm.. Ramenées à 1 mole de réactif, on obtient à pression constante les  $\Delta H^\circ_R$  correspondants.

2) La conservation de l'énergie permet de concevoir des cycles thermochimiques.

L'ensemble des énergies échangées dans un cycle (cad qui revient à son point de départ) s'annule

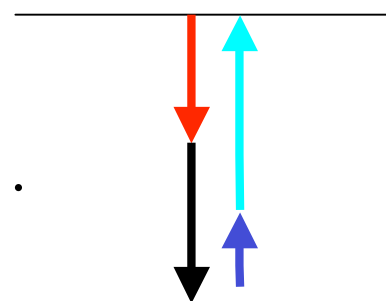


$$\text{Donc : } \Delta H^\circ_{A \rightarrow B} + \Delta H^\circ_{B \rightarrow C} + \Delta H^\circ_{C \rightarrow D} + \Delta H^\circ_{D \rightarrow A} = 0$$

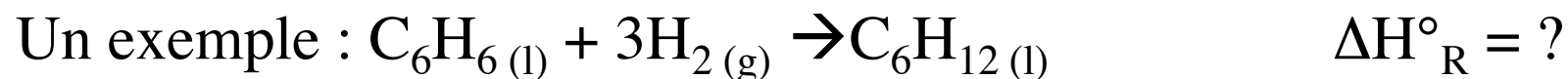
3) Des combinaisons de réactions mènent à des cycles .  
Ce sont les « cycles de Hess ».

4) Sachant que  $R \rightarrow P$   $\Delta H^\circ_{R \rightarrow P}$  et que  $\Delta H^\circ_{R \rightarrow P} = - \Delta H^\circ_{P \rightarrow R}$

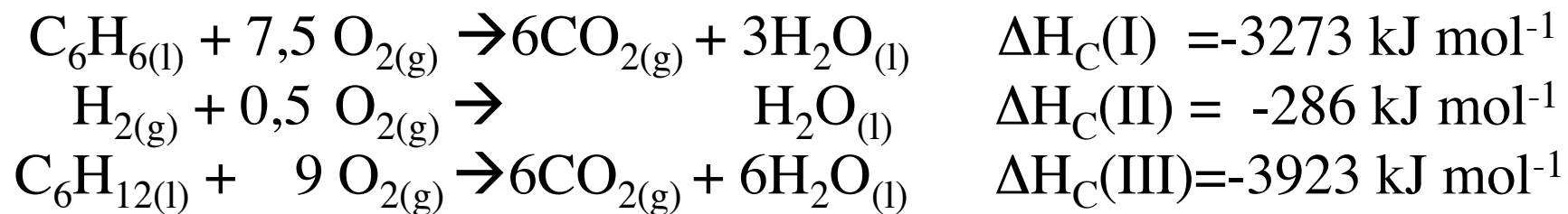
Alors des chaleurs de réaction peuvent être «calculées» sans devoir réaliser l'expérience



# Un exemple de cycle



Admettons que nous connaissions les enthalpies de réactions :



La réaction demandée peut être obtenue en combinant I, 3\*II et en inversant III.

Donc :  $\Delta\text{H}^\circ_{\text{R}} = \Delta\text{H}_{\text{C}}(\text{I}) + 3\Delta\text{H}_{\text{C}}(\text{II}) - \Delta\text{H}_{\text{C}}(\text{III})$

$$\Delta\text{H}^\circ_{\text{R}} = -3273 - 3*286 + 3923 = -208 \text{ kJ mol}^{-1}$$



# Les réactions de référence

Des chaleurs de réaction peuvent être «calculées» à partir de réactions connues.

Des réactions de référence sont tabulées dans des bases de données thermochimiques, sous pression et température constantes (1 atm. 25°C **TPS**). Sous forme de **variations d'enthalpie standard** ou «  **$\Delta H^\circ$**  »

3 familles de réactions de référence sont choisies.

- **Les réactions de formation**: Une mole de produit est obtenue à partir des éléments (corps simples) qui entrent dans sa composition
- **Les réactions de combustion**: Une mole de réactif réagit avec  $O_2(g)$  pour produire du  $CO_2(g)$  et  $H_2O(l)$
- **Les réactions d'atomisation**: Une mole de réactif est décomposée en ses atomes constitutifs



# Précisons les conditions standard

Ce sont des conditions de référence choisies.

L'état standard correspond au **corps pur dans son état stable** à la température considérée, en général 25°C (valeurs tabulées).

Si le corps est gazeux, sa pression est fixée à 1 atm.

L'état standard se signale par un indice « ° »; par ex:  $\Delta H^\circ_f$

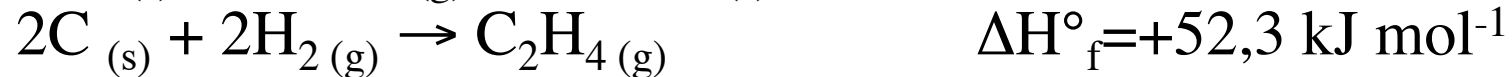
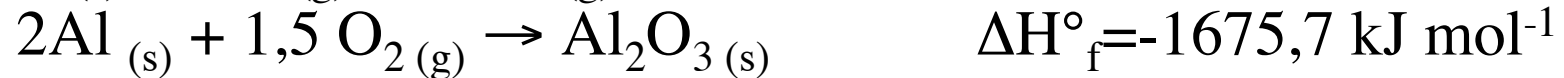
Par convention, on décide de fixer un niveau d'enthalpie standard égal à zéro aux éléments dans leur état normal à 25°C (298K) et sous pression atmosphérique normale « **TPS** » :

$$\Delta H^\circ_f(\text{N}_2)=0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f(\text{O}_2)=0.0 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{\text{grap}})=0.0 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f(\text{Fe})=0.0 \text{ kJ mol}^{-1} \dots$$

# L'enthalpie de formation

• **Les réactions de formation:** Une mole de produit est obtenue à partir des éléments (corps simples) qui entrent dans sa composition.



L'enthalpie de formation est  $>0$  ou  $<0$  suivant le cas.

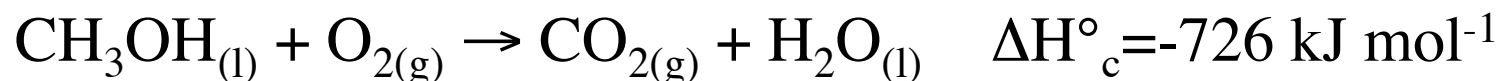
Calculez l'enthalpie de la réaction  $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{SO}_{3(g)} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(s)$



$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - \Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3 \Delta H_f^\circ(\text{SO}_3) = -578,1 \text{ kJ}$$

# L'enthalpie de combustion

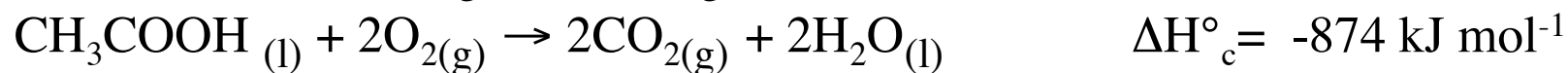
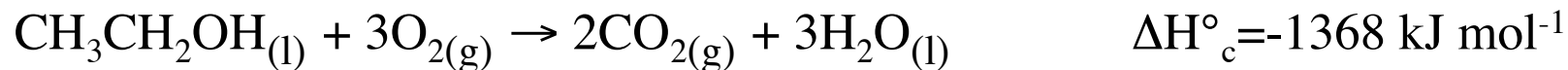
• **Les réactions de combustion:** Une mole de réactif réagit avec  $O_{2(g)}$  pour produire du  $CO_{2(g)}$  et  $H_2O_{(l)}$



L'enthalpie de combustion est toujours négative

**NB:**  $\Delta H^\circ_c (H_2) = \Delta H^\circ_f (H_2O_{(l)})$  ;  $\Delta H^\circ_c (C) = \Delta H^\circ_f (CO_{2(g)})$  ; ...

Calculez l'enthalpie de la réaction  $CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$



$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_c(CH_3CH_2OH) - \Delta H^\circ_c(CH_3COOH) = -494 \text{ kJ}$$

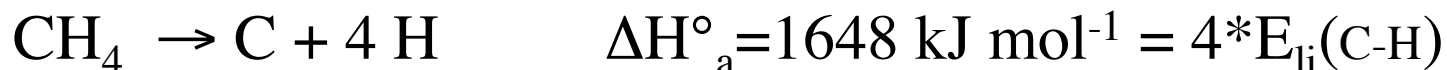


# L'enthalpie d'atomisation

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

L'enthalpie d'atomisation est toujours positive

L'enthalpie d'atomisation est égale à la somme des énergies de liaison.



Une **table d'énergies de liaison** permet d'estimer les enthalpies d'atomisation et par la suite les enthalpies de réaction.

Calculez l'enthalpie de la réaction  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_R &= \Delta H^\circ_a(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H^\circ_a(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H^\circ_a(\text{H}_2) \\ &= 6 E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}) - 4 E(\text{C-H}) - E(\text{C=C}) - E(\text{H-H}) \\ &= 124 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## Rappel : Les énergies d'hydratation

Les forces de cohésion sont défaits par le solvant. C'est la solvation ou hydratation (dans l'eau).

Des ions sont produits. Ce sont des **électrolytes**.

Une sphère d'hydratation entoure ces ions.

Ils se dispersent spontanément dans le solvant (tendance au désordre).

Une enthalpie molaire de dissolution accompagne le phénomène.

Subst.	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	Subst.	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	Subst.	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
LiCl	-37	NaCl	3,9	KCl	17
HCl(g)	-75	NaOH	-44	KOH	-58

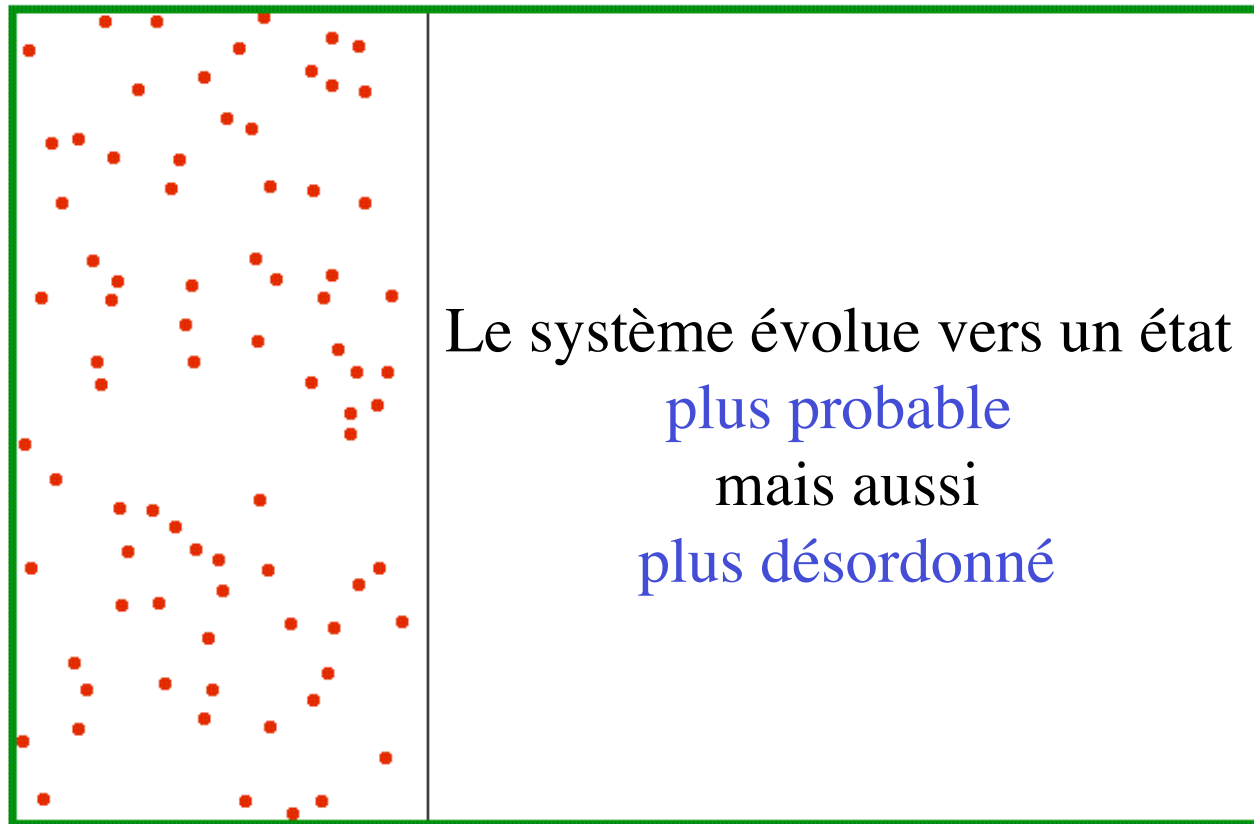
# **Thermochimie et Thermodynamique Chimique**

## **II. Entropie**

# L'évolution spontanée d'un système

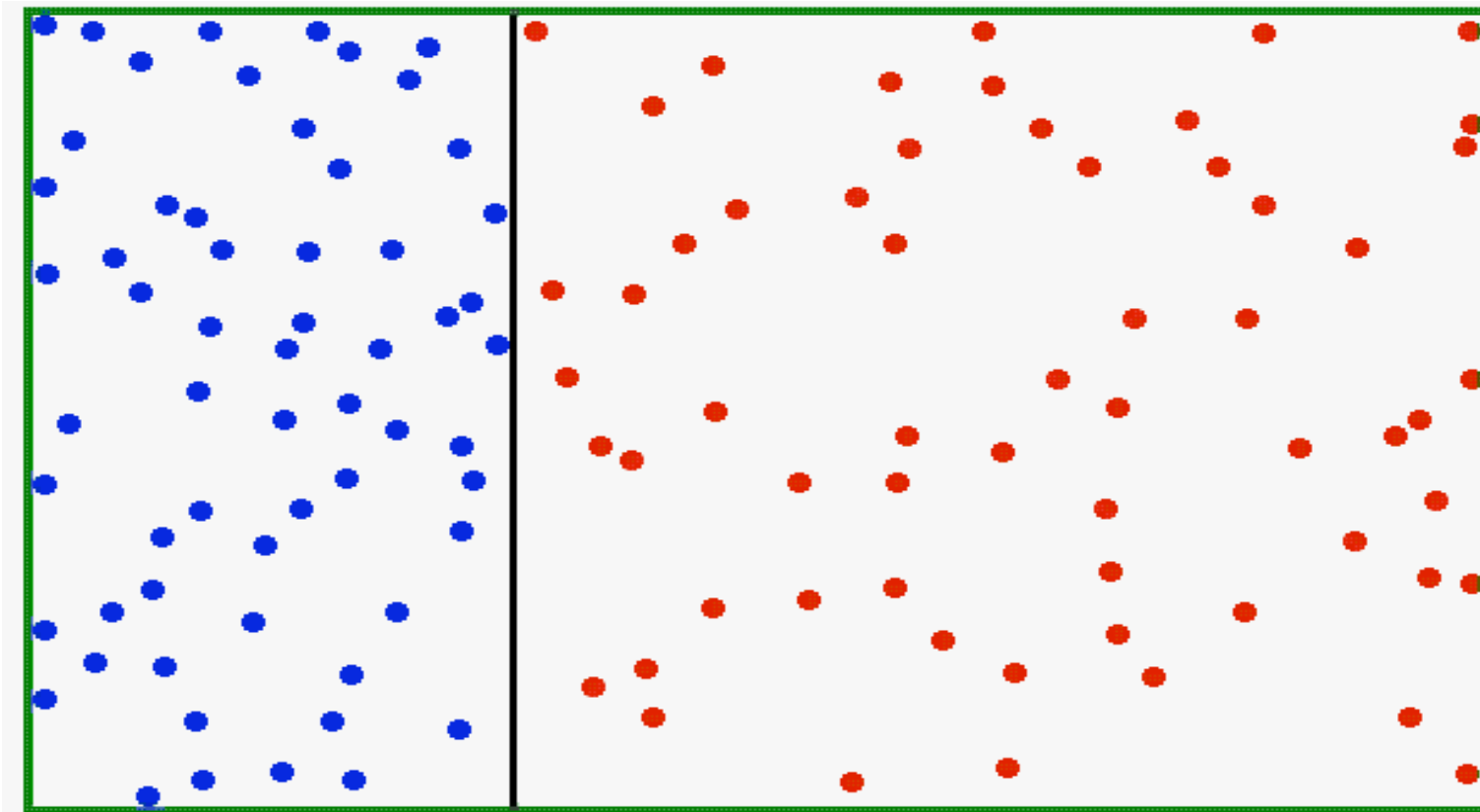
La chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid.

Un gaz se détend spontanément en occupant le volume accessible



## Le mélange des gaz

Un gaz se détend et tend à occuper tout le volume disponible: c'est le phénomène « spontané » de la **diffusion**



## Le mélange des gaz

Un gaz se détend et tend à occuper tout le volume disponible:  
c'est le phénomène « spontané » de la **diffusion**

Les Gaz Parfaits maintenus à même pression et même température se mélangent spontanément. Le mélange obéit à la loi des gaz parfaits.

$$PV_a = n_a RT \Rightarrow P_a V = n_a RT \quad PV_b = n_b RT \Rightarrow P_b V = n_b RT$$

$$P(V_a + V_b) = (n_a + n_b)RT = (P_a + P_b)V \Rightarrow PV = n_T RT$$

$$\text{Où } V = V_a + V_b ; n_T = n_a + n_b ; P = P_a + P_b$$

$$\text{Par définition, } P_a \text{ est la pression partielle } \Rightarrow P_a/P = n_a/n_T = X_a$$

# L'évolution d'un système

En fait, l'évolution d'un système sera un compromis entre :

la stabilité qu'il acquiert.

Exothermicité

la répartition statistique des molécules. Désordre ou Entropie

➤ Un solide ne va pas spontanément se sublimer pour permettre à ses molécules d'occuper tout le volume parce que les forces de cohésion sont dominantes.

➤ Deux gaz vont spontanément se mélanger. A température constante l'énergie interne reste constante et les molécules de l'un et de l'autre vont occuper tout le volume par diffusion.

➤ La dissolution de NaCl est endothermique, mais spontanément les ions vont se répartir uniformément au sein du solvant par diffusion.

L'agitation thermique favorise la distribution statistique des molécules.

La température à laquelle un phénomène se déroule sera déterminante

# L'entropie d'un système

Nous définirons l'Entropie par la relation :  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$  (J.K<sup>-1</sup>)

Elle mesure la variation du Désordre.

T est la température à laquelle se déroule la transformation.

L'accroissement du désordre constitue le second principe de la thermodynamique

Le désordre d'un corps parfaitement ordonné est nul.

L'entropie d'un cristal parfait à 0K est nul.  
C'est le troisième principe de la thermodynamique

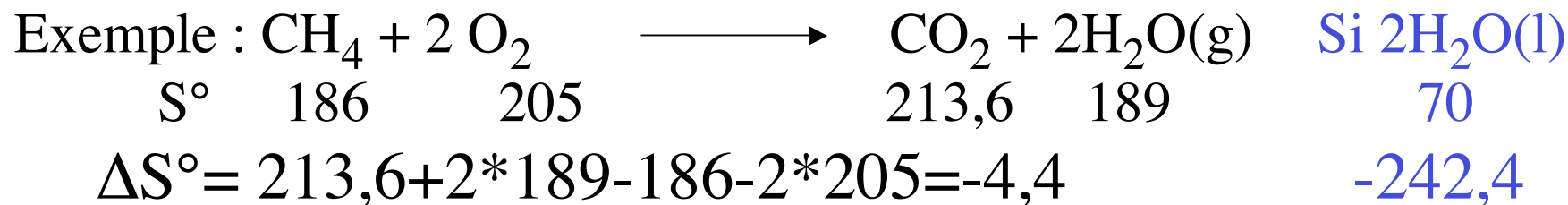
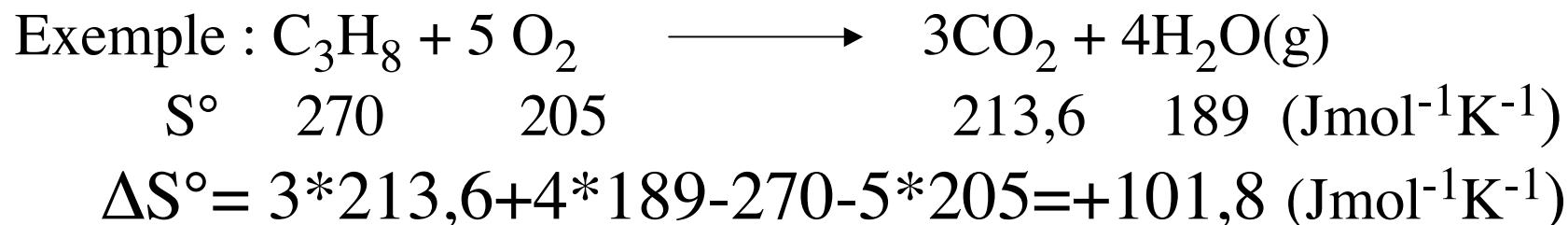
L'entropie augmente avec la température;  $S_{\text{gaz}} \gg S_{\text{liquide}} \gg S_{\text{solide}}$   
Les Bases de données contiennent  $S^\circ$ , entropie du corps pur dans son état standard



# Entropie et réaction

⇒ La variation d'entropie des corps purs au cours d'une réaction chimique peut être calculée aisément :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta S^{\circ}_R = d S^{\circ}_D + c S^{\circ}_C - a S^{\circ}_A - b S^{\circ}_B$$



On notera que la différence du nombre de moles à l'état gazeux détermine la grandeur du  $\Delta S^{\circ}$  [ **6/7 > 0 ; 3/3 ≈ 0 ; 3/1 < 0** ]


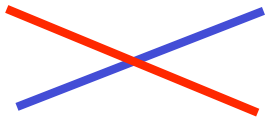

# Evolution des réactions

Pour nous résumer, on constate qu'en général une réaction évolue :

- en dégageant de l'énergie (Exothermique  $Q \nearrow$ )
- en dégageant des corps gazeux (Entropie  $S \nearrow$ )

L'enthalpie et l'entropie de réaction sont le moteur des réactions.

Donc :

$\Delta H$	$\Delta S$	:	Conséquence
$>0$	$>0$		<b>Réaction Totale (violente)</b>
$>0$	$<0$		Réaction équilibrée endothermique (à activer)
$<0$	$<0$		Réaction équilibrée exothermique
			<b>Réaction Impossible</b>

# Energie libre de Gibbs

L'enthalpie et l'entropie de réaction sont le moteur des réactions.

Elles se combinent pour définir **G Energie libre de Gibbs**

$$G=H-TS$$

La variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$  permet d'interpréter le comportement des réactions :

$\Delta G \ll 0$  Réaction totale       $\Delta G \gg 0$  Réaction impossible

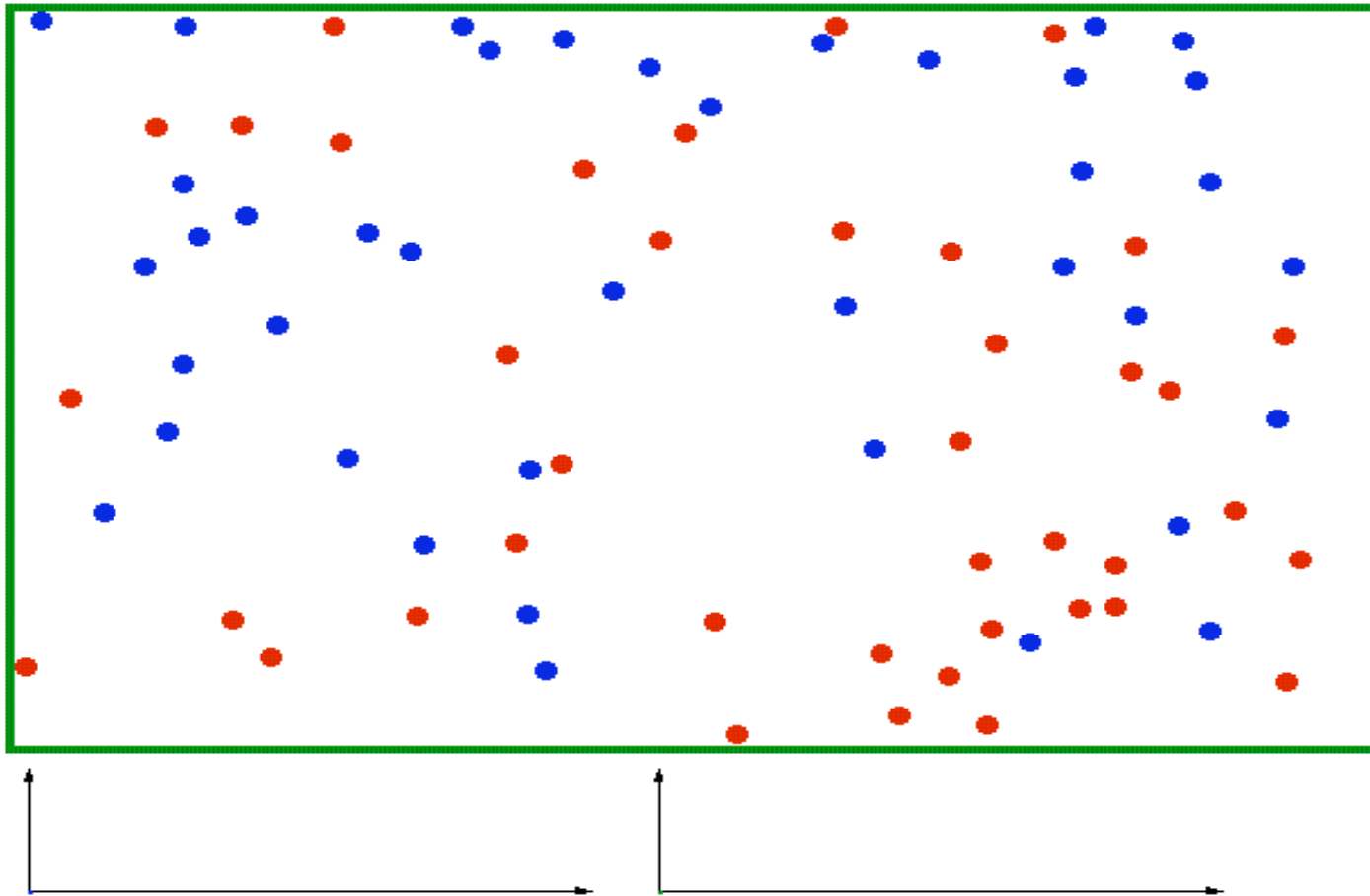
$\Delta G$  petit ( $>0$  ou  $<0$ ) Réaction équilibrée

$\Delta G=0$  Equilibre vrai entre réactifs et produits, il n'évolue plus  
Plus aucun changement ne se produit, le système est stationnaire

# **Thermochimie et Thermodynamique Chimique**

## **III. Enthalpie Libre et Equilibre Chimique**

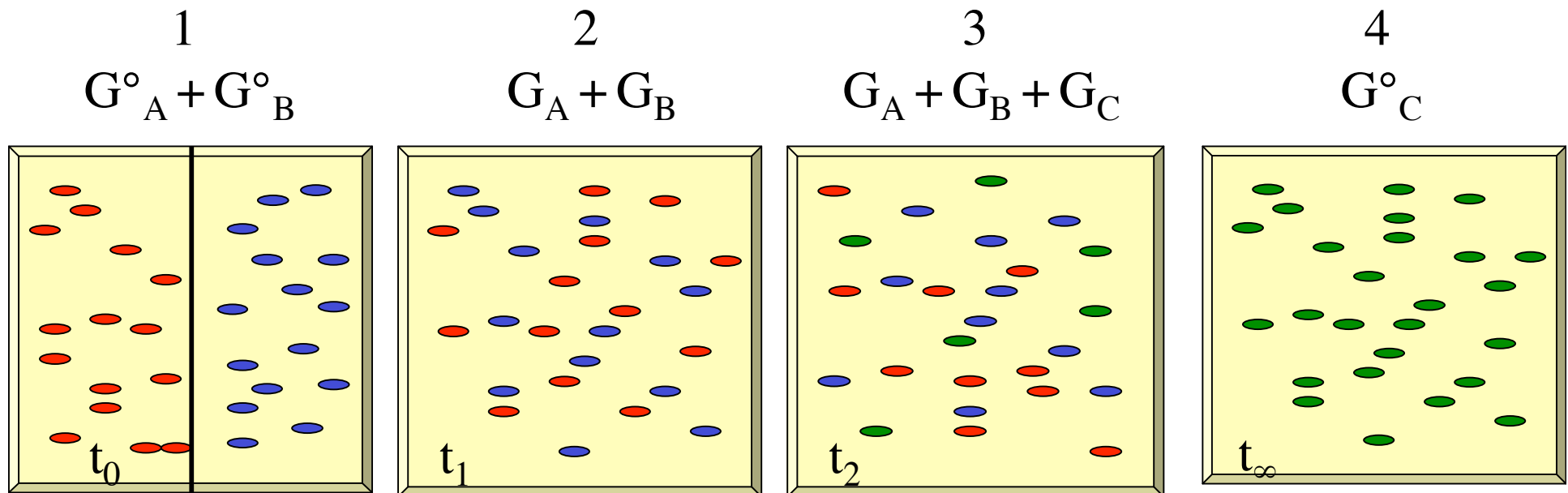
# D'un point de vue microscopique



La réaction totale provient d'une variation de la composition du système au cours du temps, telle que tous les réactifs disparaissent au profit des produits.

# D'un point de vue microscopique

La réaction provient d'une variation de la composition du système au cours du temps, telle que tous les réactifs disparaissent au profit des produits.  $A+B \rightarrow C$  Décomposons les diverses étapes(isothermes)



# D'un point de vue thermodynamique

Une mole de A passe de 1-> 2; de  $G^\circ_A$  à  $G_A$  donc varie de  $\Delta G$

Il s'agit du travail d'expansion du gaz A  $\rightarrow G_A - G^\circ_A = \Delta G = W$  ou

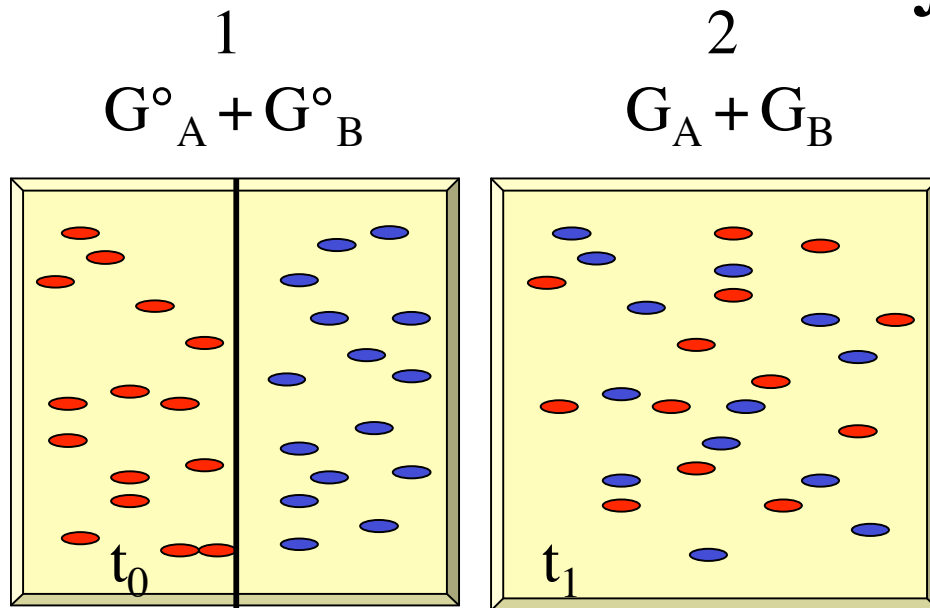
$$\Delta G = - \int_{V^0}^V PdV = -RT \int_{V^0}^V \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V}{V^0}$$

$$G - G^\circ = -RT \ln \frac{V}{V^0} = RT \ln \frac{V^0}{V}$$

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{V^0}{V}$$

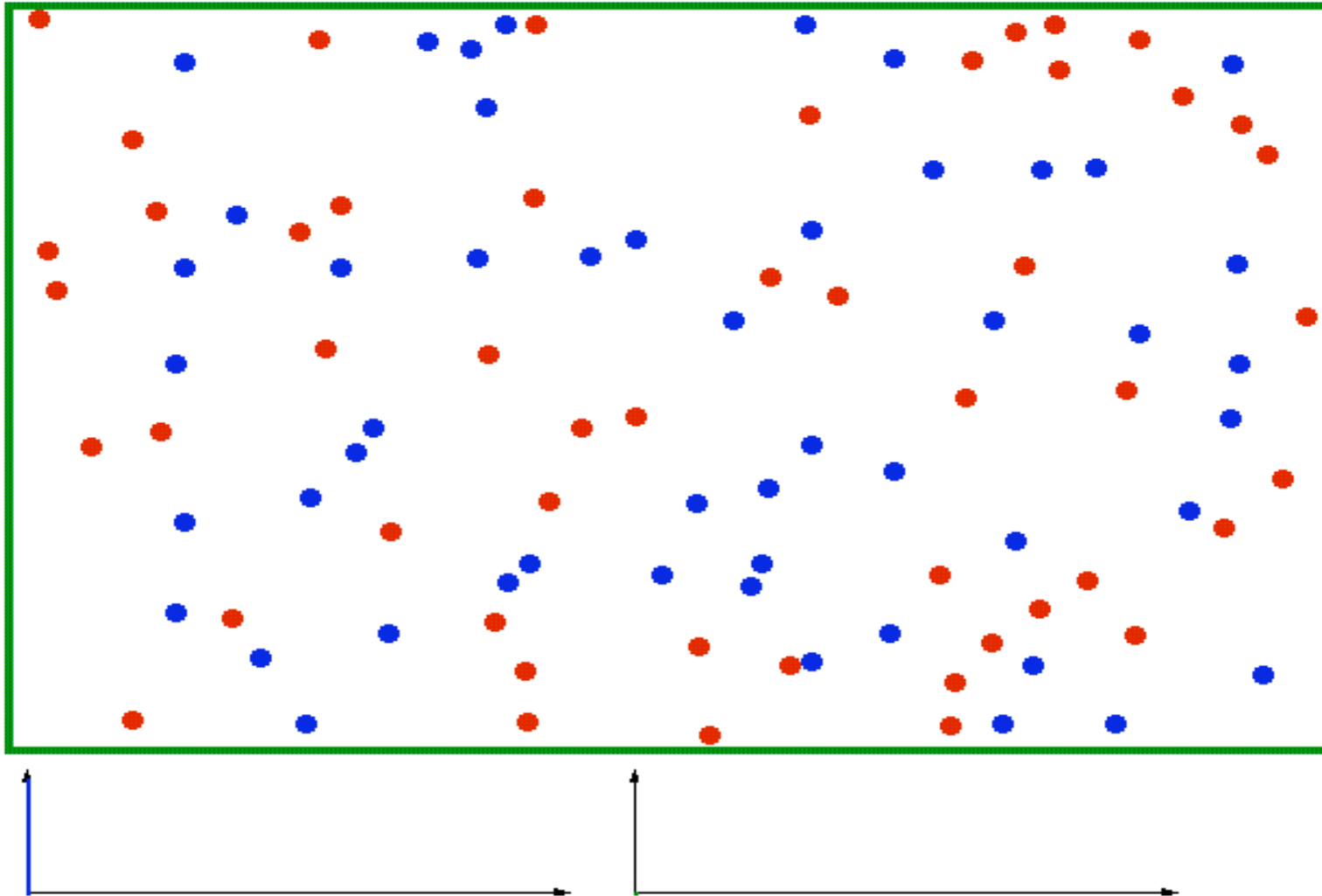
Mais aussi  $G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^0}$

et  $G = G^\circ + RT \ln \frac{C}{C^0}$



# L'équilibre chimique

Certaines réactions sont équilibrées : Ainsi  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$   
A 1000K on observe :

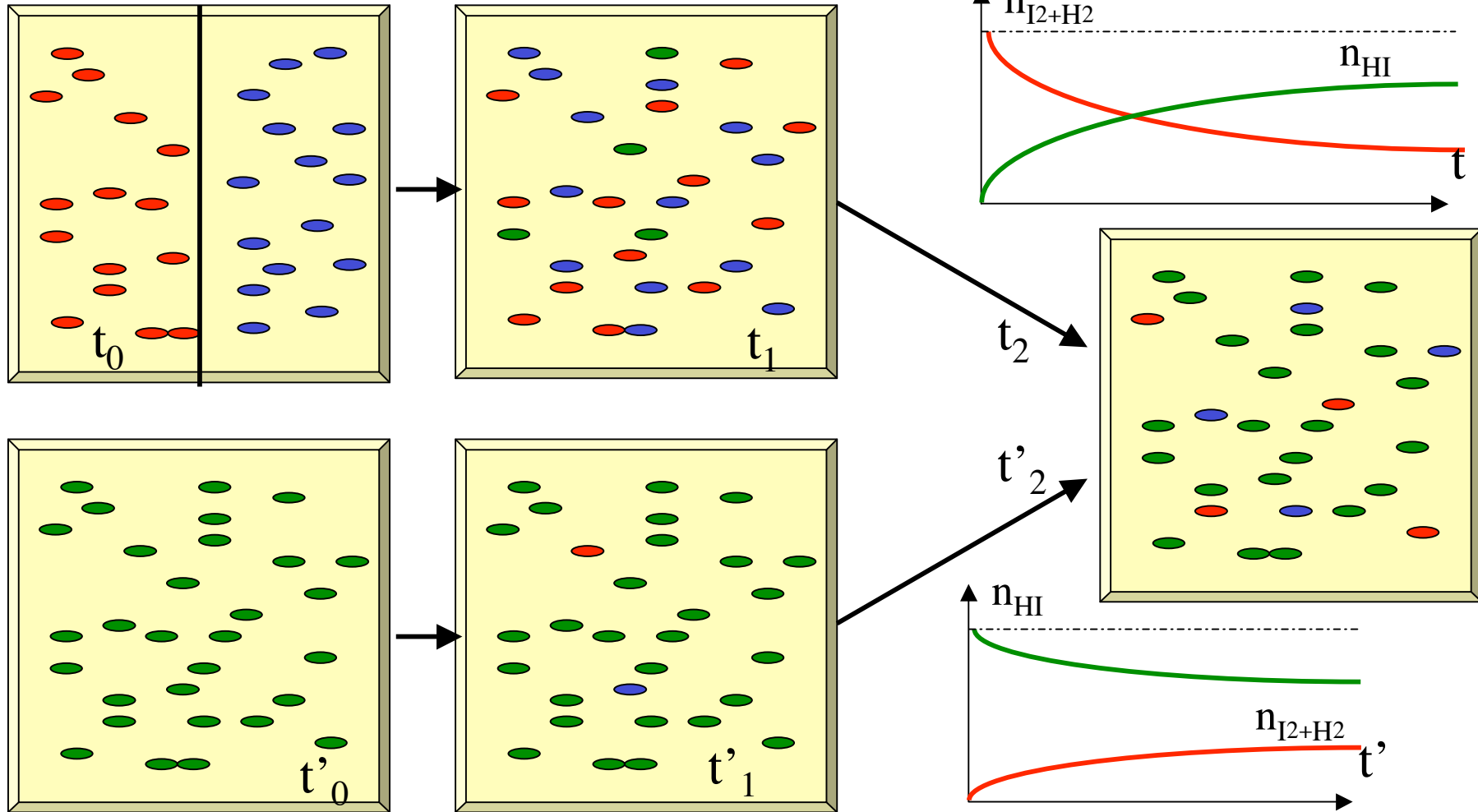




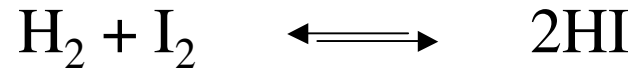
# L'équilibre chimique

Certaines réactions sont équilibrées : Ainsi  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

A 1000K on observe :



# L'équilibre chimique



$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \longrightarrow G_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2}^0 + RT \ln P_{\text{H}_2} \quad \text{id. I}_2 \text{ et HI}$$

$$\Delta G = 2G_{\text{HI}} - G_{\text{H}_2} - G_{\text{I}_2} = 2G_{\text{HI}}^0 - G_{\text{H}_2}^0 - G_{\text{I}_2}^0 + RT[2 \ln P_{\text{HI}} - \ln P_{\text{H}_2} - \ln P_{\text{I}_2}]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT[2 \ln P_{\text{HI}} - \ln P_{\text{H}_2} - \ln P_{\text{I}_2}] = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}} \right)$$

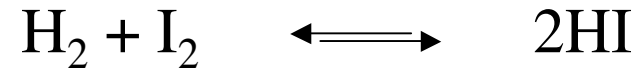
A l'équilibre la réaction n'évolue plus  $\Delta G = 0$  donc  $-\Delta G^0 = RT \ln K$

Avec  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  et  $K = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{I}_2}}$  ou  $\frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2}}$  ou  $\frac{a_{\text{HI}}^2}{a_{\text{H}_2} a_{\text{I}_2}}$

En toute généralité  $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$   $K = \frac{a_{\text{C}}^c a_{\text{D}}^d}{a_{\text{A}}^a a_{\text{B}}^b}$

Les **Bases de données**  contiennent les  $\Delta G^0$  des corps purs dans leur état standard

# L'équilibre chimique



Concrètement, comment calcule-t-on la constante d'équilibre?

$$\Delta H^0 = 2\Delta H_f^0\text{HI} - \Delta H_f^0\text{H}_2 - \Delta H_f^0\text{I}_2 = 2*26,5 - 0 - 62,4 = -9,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = 2S^0\text{HI} - S^0\text{H}_2 - S^0\text{I}_2 = 2*206,3 - 130,6 - 260,6 = +21,4 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta G^0 = -9400 - 298*(+21,4) = -15777,2 \text{ J}$$

$$-\Delta G^0 = RT \ln K \rightarrow 15777,2 = 8,314*298*\ln K \text{ ou } \ln K = 6,37$$

$$K = e^{6,37} = 584$$

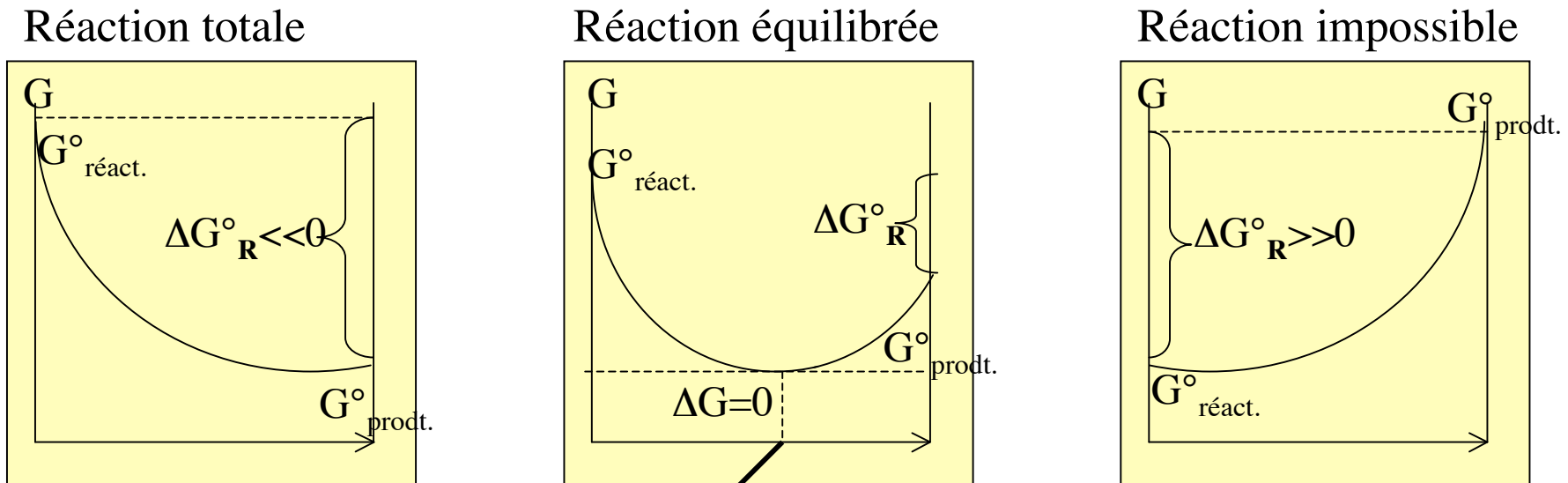
$$K = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2}P_{\text{I}_2}} = 584$$

# Equilibre et énergie Libre G

**Toute transformation spontanée s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre**

**L'énergie libre  $G = H - TS$  et un système évolue tant que  $\Delta G < 0$  Il sera à l'équilibre si  $\Delta G = 0$**

L'énergie libre G se modifie au cours de la réaction.



L'avancement de la réaction est limité à la position de l'équilibre

# Influence de la température

Si on souhaite modifier la température de travail, il faut corriger les données à 298K (25°C)                      Traitons HI à 373K (100°C)

1) Pour l'enthalpie :             $H(T_2) = H(T_1) + C_p \cdot (T_2 - T_1)$

donc                                     $\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1)$

$$\Delta H^\circ(373K) = -9,4 \text{ kJ} + (2 \cdot 29,1 - 28,9 - 36,9) \cdot 75 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} = -10,0 \text{ kJ}$$

2) Pour l'entropie :             $S^\circ(T_2) = S^\circ(T_1) + C_p [\ln(T_2) - \ln(T_1)]$

donc                                     $\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1) + \Delta C_p [\ln(T_2) - \ln(T_1)]$

$$\Delta S^\circ(373K) = 21,4 + (2 \cdot 29,1 - 28,9 - 36,9) \cdot [\ln(373) - \ln(298)] = 19,7 \text{ J/K}$$

3)  $\Delta G^\circ(373K) = \Delta H^\circ(373K) - T \Delta S^\circ(373K)$

$$= -10,0 - 373 \cdot (19,7) \cdot 0,001 = -17,3 \text{ kJ} \rightarrow K = 266$$

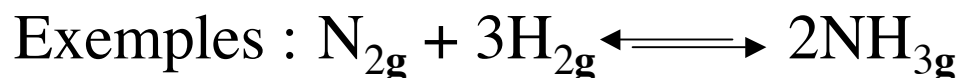
La valeur de la constante d'équilibre est modifiée (ici de 584 à 266)

# Les modifications de l'équilibre

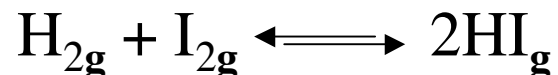
Toute modification d'une variable d'état entraîne une modification du système qui le conduira vers un nouvel équilibre.

Le **Principe de Le Châtelier** permet de prévoir le sens de la variation:  
« **Un système en équilibre soumis à une variation d'une de ses variables d'état réagit de manière à réduire ou à annuler cette modification** »

• **Influence de la pression** : Une augmentation de la pression amène le système à évoluer dans la direction qui diminuera la contrainte c'ad qui réduira la pression *(et inversement)*



Si P augmente, la réaction évolue vers  $\text{NH}_3$  ( $n_{\text{gaz}}=2 >< 4$ )



P n'influence pas l'équilibre ( $n_{\text{gaz}}=2 ; 2$ )

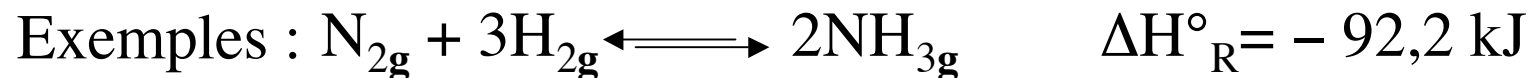
# Les modifications de l'équilibre

## Principe de Le Châtelier

« Un système en équilibre soumis à une variation d'une de ses variables d'état réagit de manière à réduire ou à annuler cette modification »

### • Influence de la pression

• Influence de la température : Une augmentation de la température amène le système à évoluer dans la direction qui absorbera la chaleur, c'ad dans le sens endothermique  
(*et inversement: diminution  $T \Rightarrow$  sens exothermique*)



Si  $T$  augmente, la réaction régresse vers  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$

Si  $T$  diminue, la réaction progresse vers  $\text{NH}_3$

# Les modifications de l'équilibre

## Principe de Le Châtelier

« Un système en équilibre soumis à une variation d'une de ses variables d'état réagit de manière à réduire ou à annuler cette modification »

• Influence de la pression

• Influence de la température

• Influence de la composition : L'addition d'un réactif à un système à l'équilibre entraîne la réaction dans le sens de la formation des produits. (*L'addition de produits régénère les réactifs*)

En conséquence, l'élimination d'un produit (par volatilisation ou précipitation) entraîne la consommation totale des réactifs par déplacement de l'équilibre chimique.





# Estimer K à diverses températures

On peut estimer K à diverses températures à partir de  $\Delta G^\circ$  à ces températures. Mais on peut aussi plus simplement écrire :

$$\ln(K) = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{RT} = \frac{-\Delta H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta S^\circ(T)}{R}$$
$$\ln(K) - \ln(K') = \left[ \frac{-\Delta H^\circ(T)}{RT} - \frac{-\Delta H^\circ(T')}{RT'} \right] + \left[ \frac{\Delta S^\circ(T)}{R} - \frac{\Delta S^\circ(T')}{R} \right]$$

On observe que  $\Delta H^\circ$  varie peu avec T

et que le 2nd terme est négligeable, donc :

$$\ln(K) - \ln(K') = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[ \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right]$$

C'est la **relation de Van 't Hoff**. Elle permet d'estimer aisément K à diverses températures à partir de la valeur de  $\Delta H^\circ$ .

Pour la synthèse de HI ( $\Delta H^\circ = -9,4 \text{ kJ}$ ) on obtient  $K(373\text{K}) = 272$

# Déterminer la composition à l'équilibre

A partir de K, il est aisé de connaître la composition à l'équilibre.

Par exemple  $K=4$  pour  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Si nous partons, avant mélange, de n moles de chacun des réactifs, alors la composition du mélange sera :

au début de la réaction :	n	n	0	0 moles
à l'équilibre :	n-x	n-x	x	x moles

$$\text{Donc, } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{OH}]} = \left[ \frac{x}{V} \right]^2 \left[ \frac{V}{n-x} \right]^2 = \left[ \frac{x}{n-x} \right]^2 = 4$$

Ou encore  $x = \pm 2(n-x)$ , la seule solution acceptable étant  $x = n \cdot 2/3$

On dira que l'avancement de la réaction est de 66%.