@Mohamed_Nahli

BIOLOGIE MAROC
www.biologie-maroc.com

Chimie I: Chimie Générale

SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE

Shop

• Cahiers de Biologie + Lexique
• Accessoires de Biologie

Etudier

Visiter Biologie Maroc pour étudier et passer des QUIZ et QCM enligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.

Emploi

• CV • Lettres de motivation • Demandes...
• Offres d'emploi
• Offres de stage & PFE

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).

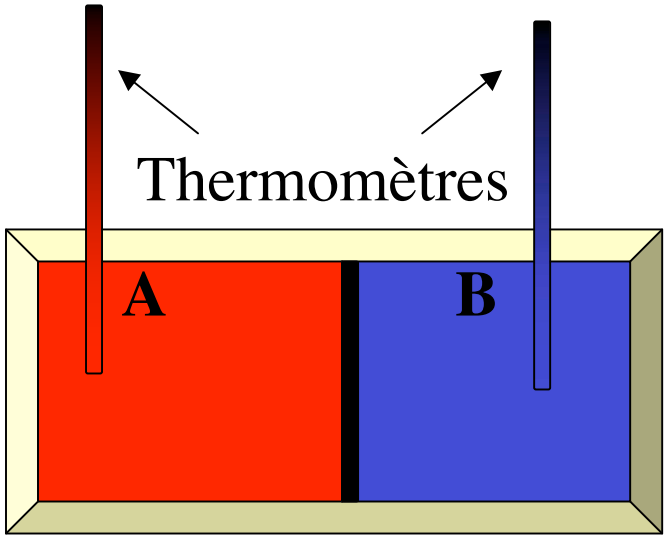
L'énergie chimique peut se transformer en chaleur Q, travail W, énergie électrique W_{el}, ...

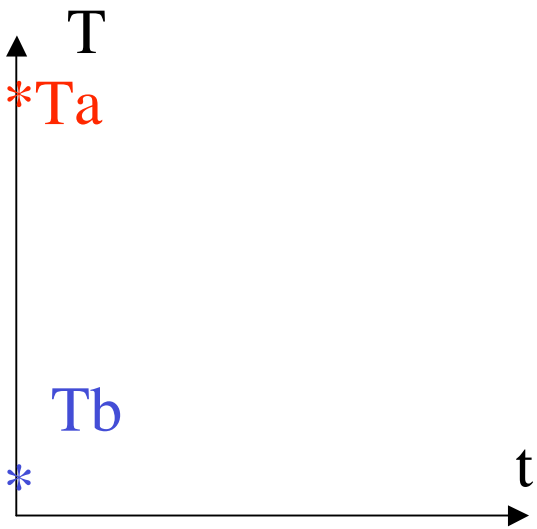
…. Concrètement, adoptons une approche phénoménologique

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 Ta et Tb

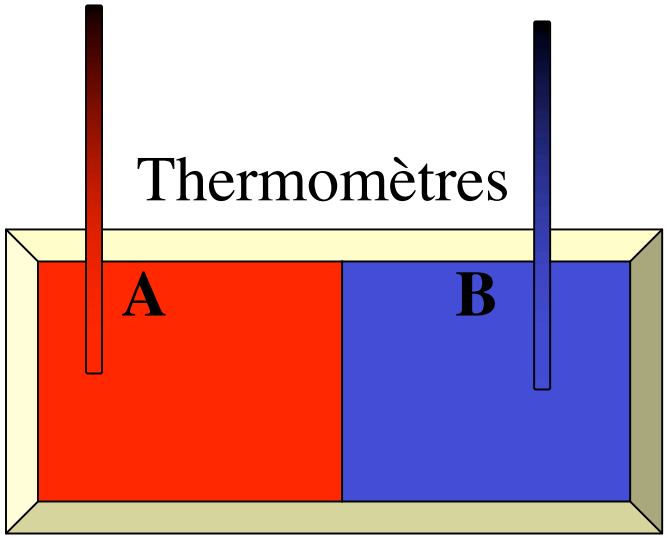


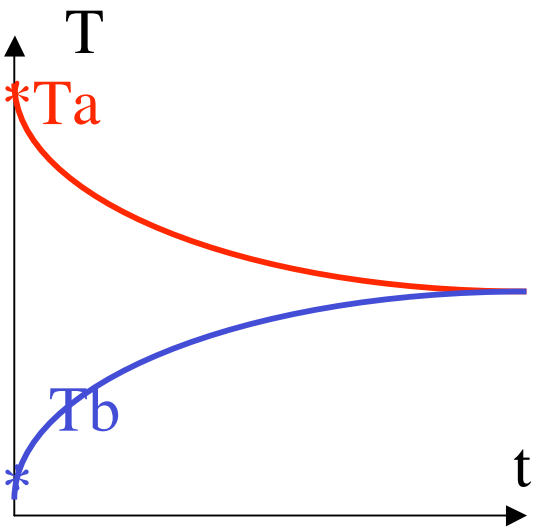


Par exemple: Ta=80°C; Tb=20°C.

Transfert de Chaleur

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

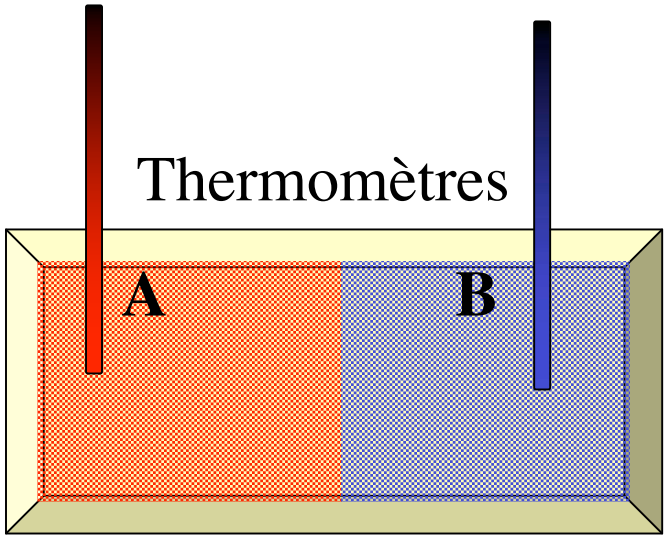


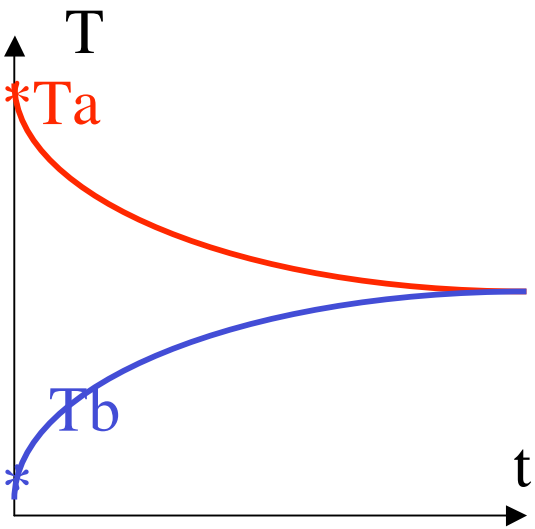


Par exemple: Ta=80°C; Tb=20°C. On mesure T et T

Transfert de Chaleur

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

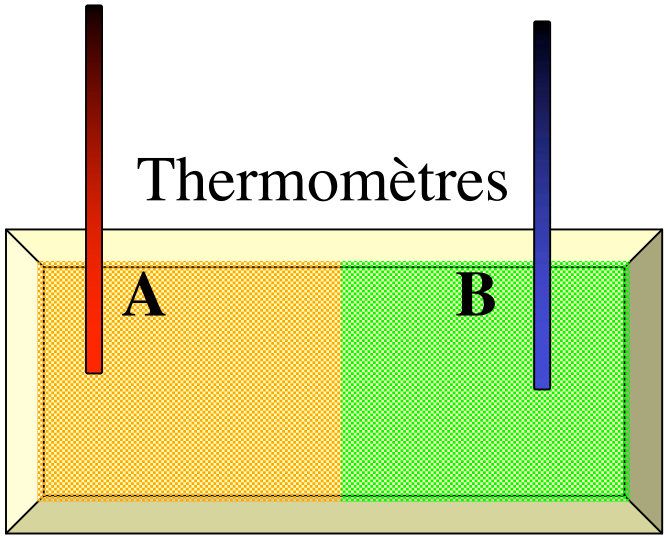


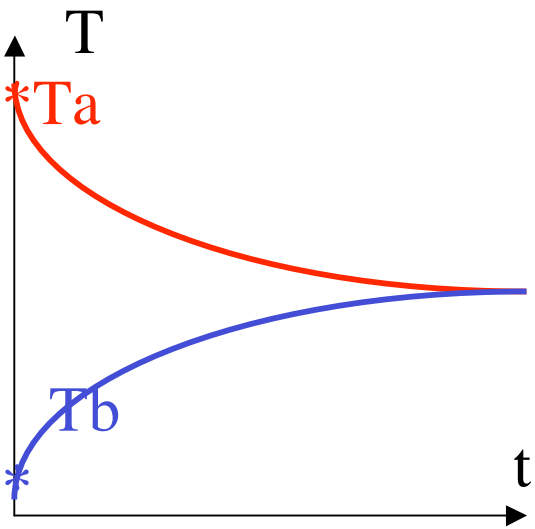


Par exemple: Ta=80°C; Tb=20°C. T ↘ et T ↗

Transfert de Chaleur

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



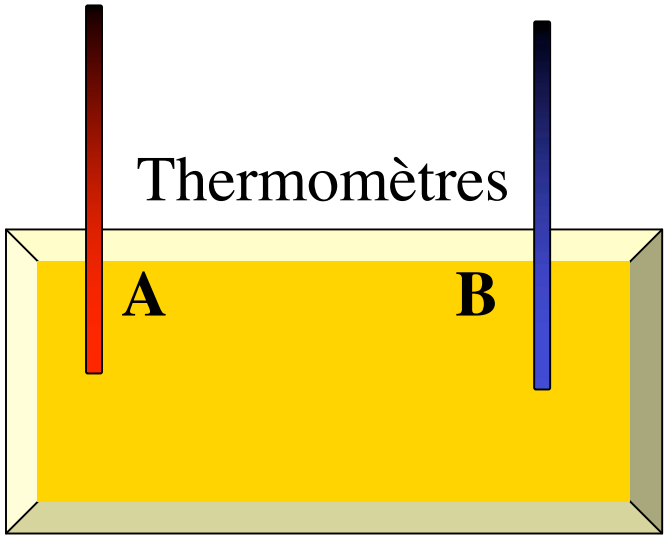


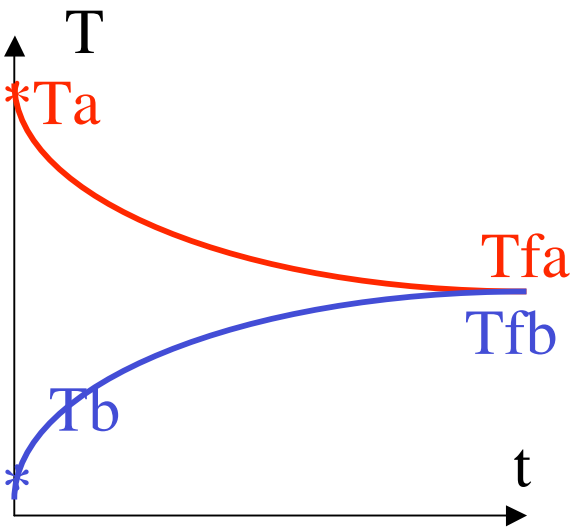
Par exemple: Ta=80°C; Tb=20°C. T ↘ et T ↗

Transfert de Chaleur

Après quelques temps, l'équilibre thermique s'installe,

les températures deviennent stationnaires.

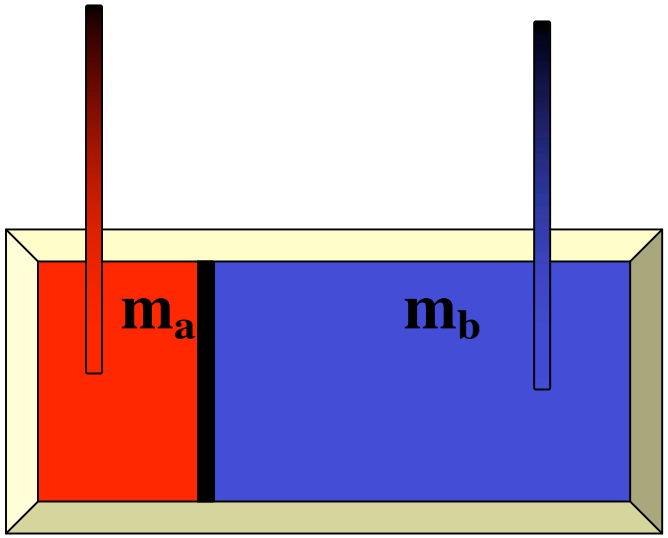


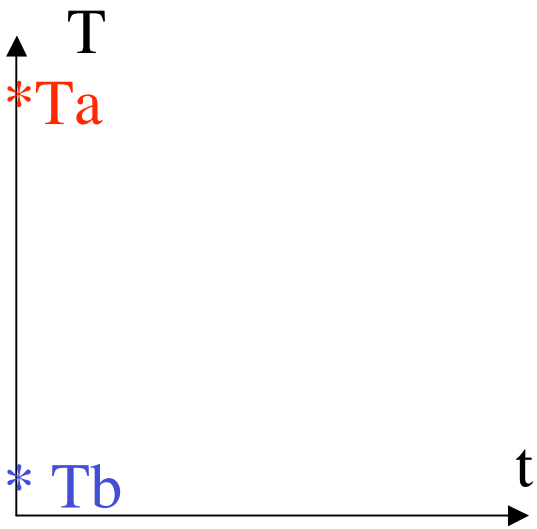


Par exemple: Ta=80°C; Tb=20°C. On mesure Tfa = Tfb =50°C

Transfert de Chaleur

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

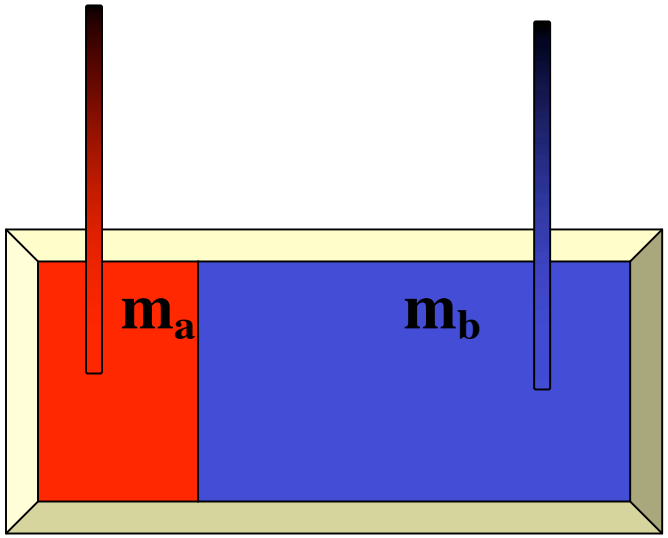


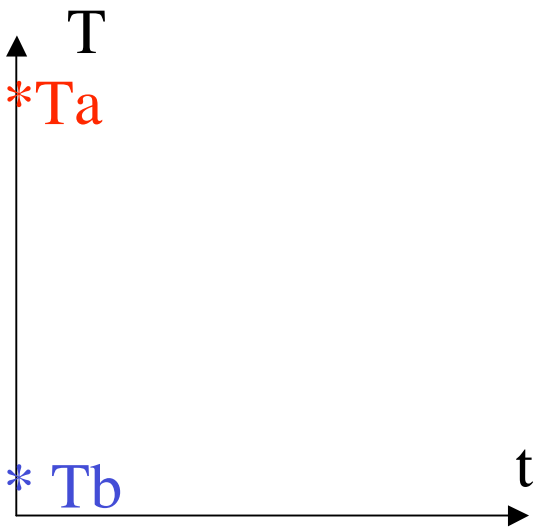


Exemple: m_a=0,5kg Ta=80°C; m_b=1,5kg Tb=20°C.

Transfert de Chaleur

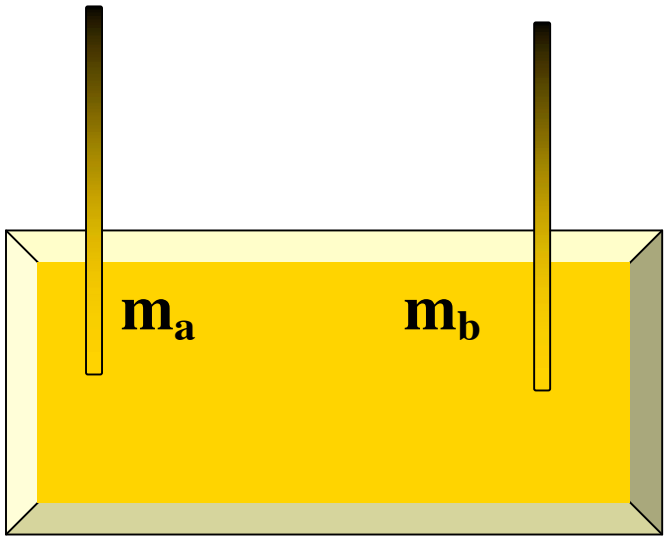
Considérons un système en 2 parties d'un même corps pur (eau); de masses différentes et de températures différentes.

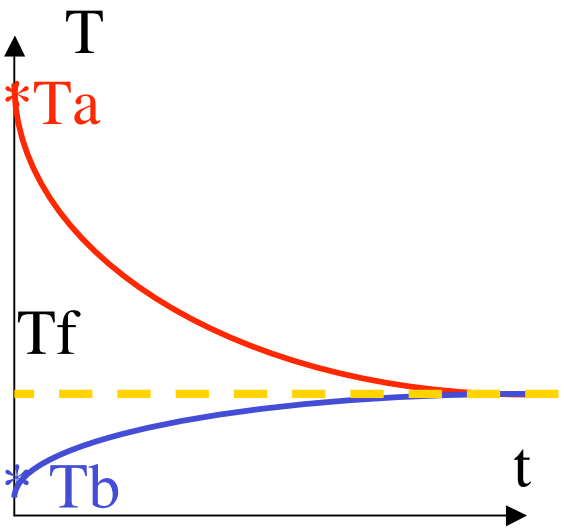




Exemple: m_a=0,5kg Ta=80°C; m_b=1,5kg Tb=20°C.

Transfert de Chaleur

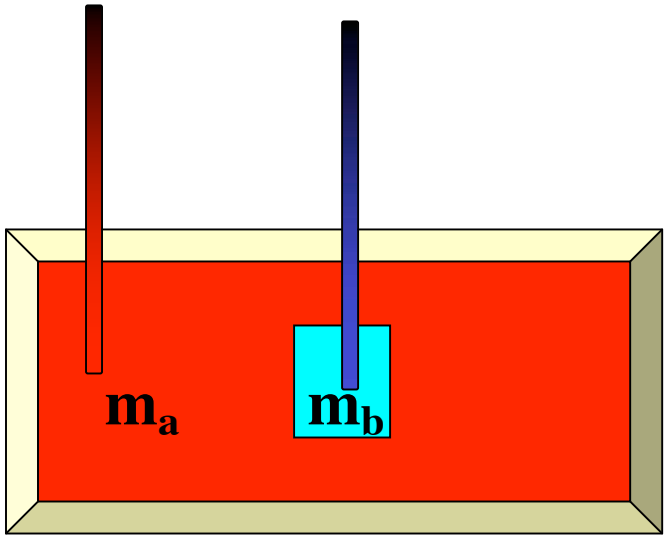


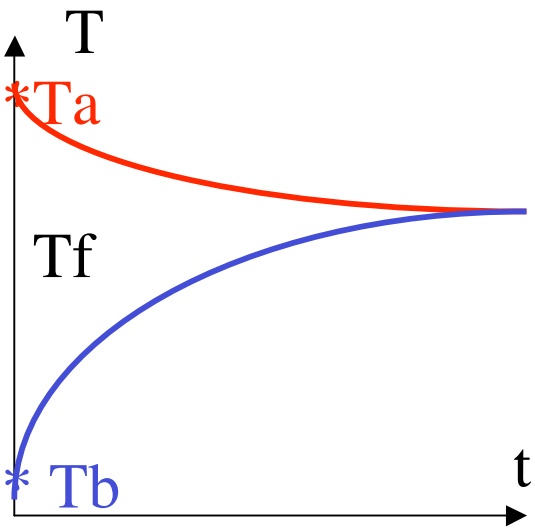


Exemple: m_a=0,5kg Ta=80°C; m_b=1,5kg Tb=20°C T_f=35°C.

Transfert de Chaleur entre 2 corps

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

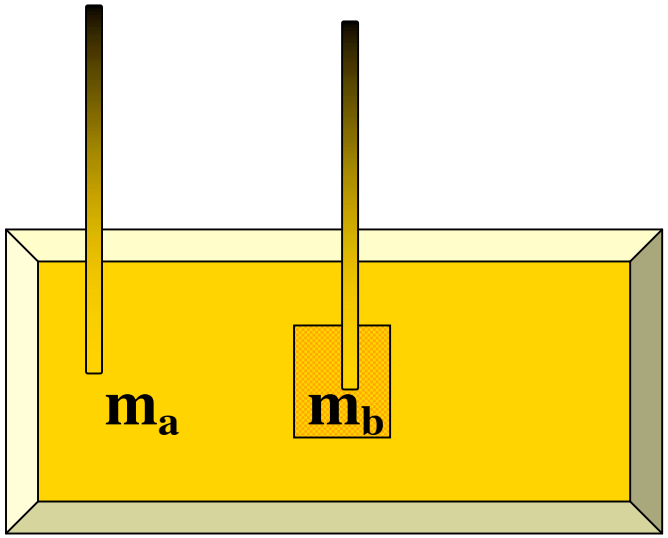


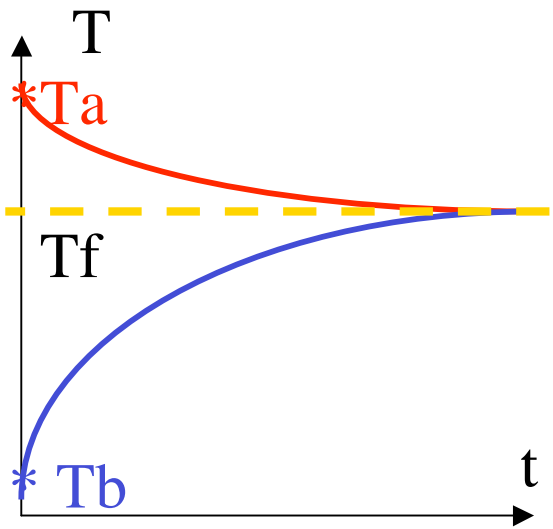


Transfert de Chaleur entre 2 corps

On observe, en toute généralité que :

$$\mathbf{m_a}\,\mathbf{c_a}(T_f-T)a+\mathbf{m_b}\,\mathbf{c_b}(T_f-T)b=0$$





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

Quelques définitions nouvelles

A ce stade, on définit :

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

la capacité calorifique : $C = \mathbf{m_a}\,\mathbf{c_a} = \mathbf{n_a}\,\mathbf{C_a}$ ($J.K^{-1}$)

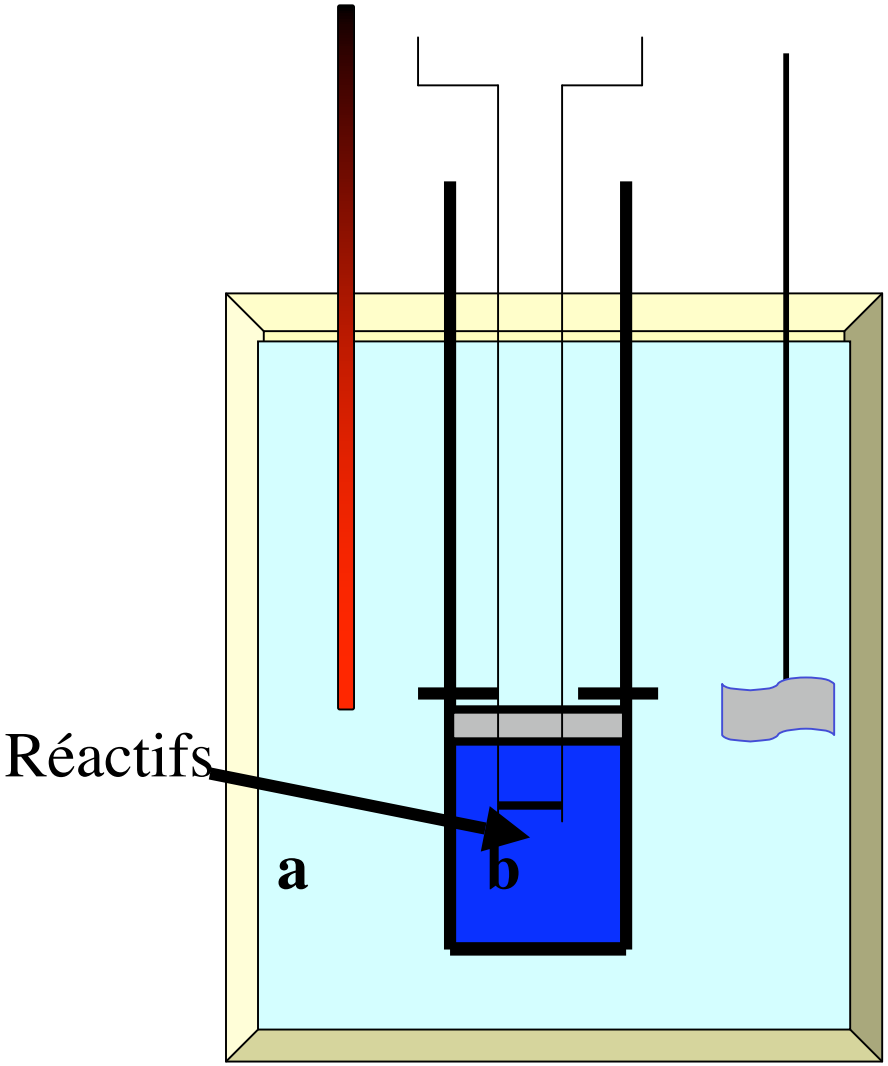
la chaleur spécifique : $\mathbf{c_a}$($J.g^{-1}.K^{-1}$)

la chaleur molaire : $\mathbf{C_a}$($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

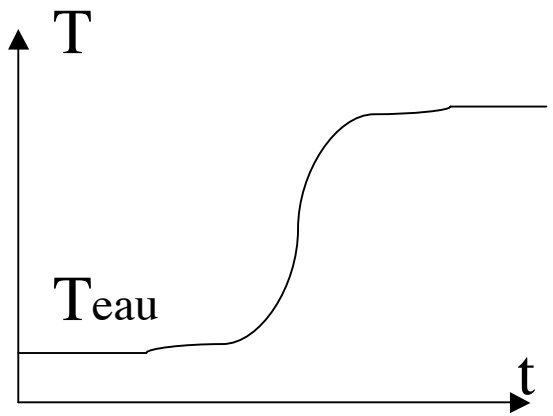
La chaleur s'échange.

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)



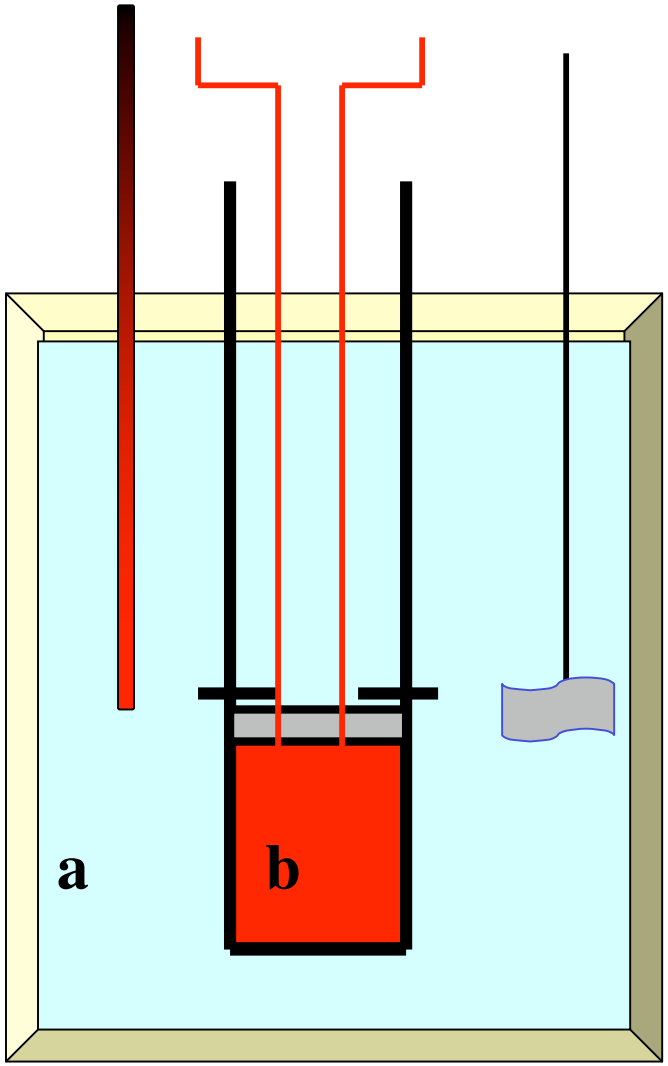
La bombe calorimétrique



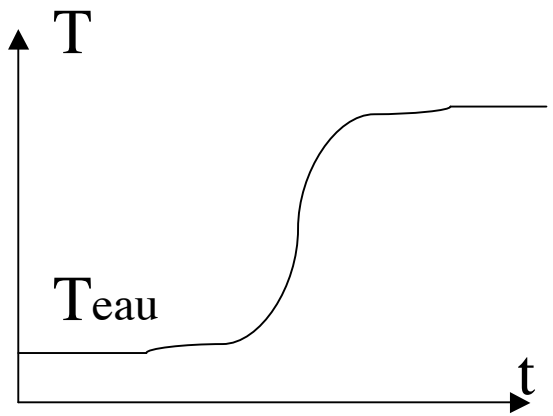
La mesure de Ta suffit.

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

Les Réactions chimiques (à volume constant)



La bombe calorimétrique

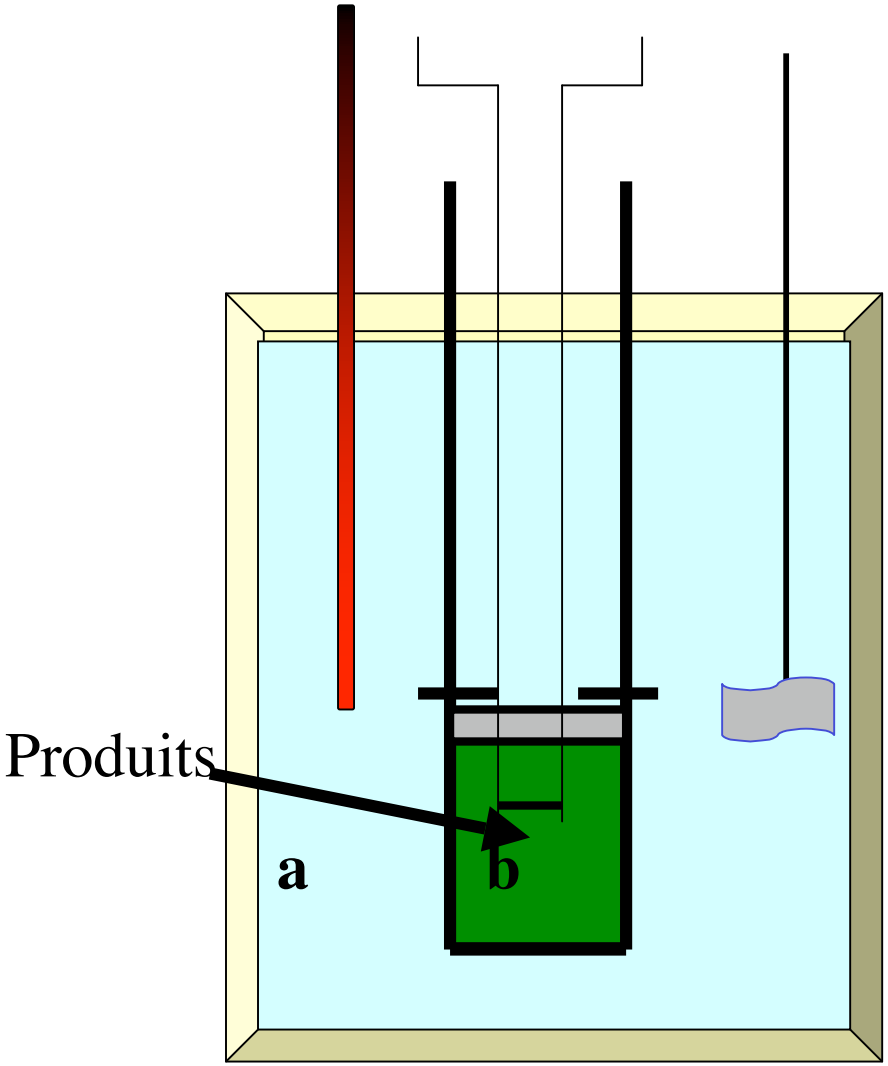


La mesure de Ta suffit.

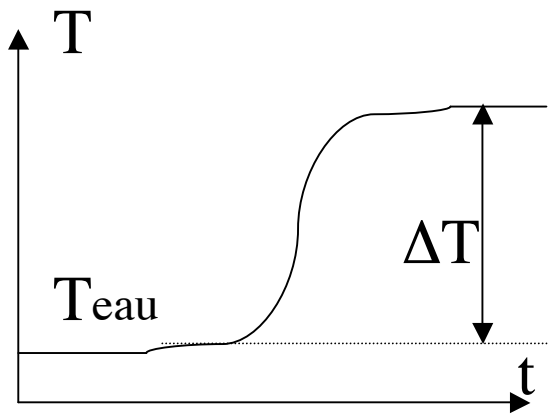
La chaleur reçue par **a** provient de l'énergie dégagée par **b**.

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 **ΔTa**

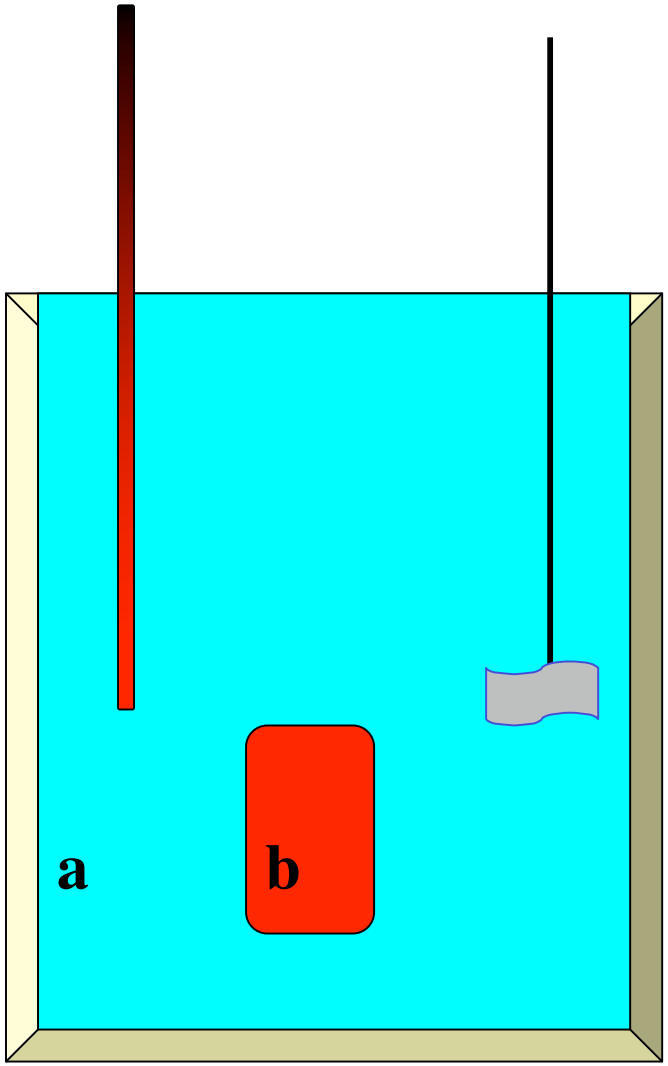
$(m_a c_a + Cst_{App})\Delta T_a = Q$ (ici >0)

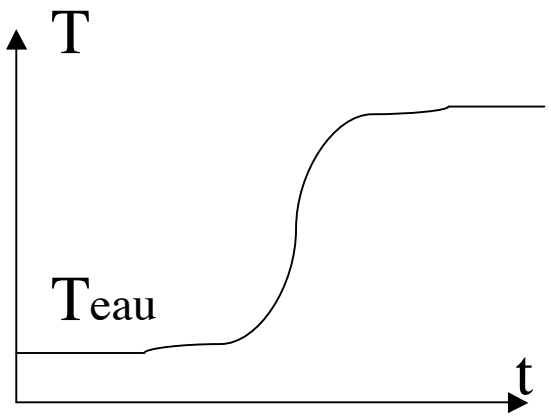
cad Qreçue par l'eau et l'appareil

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

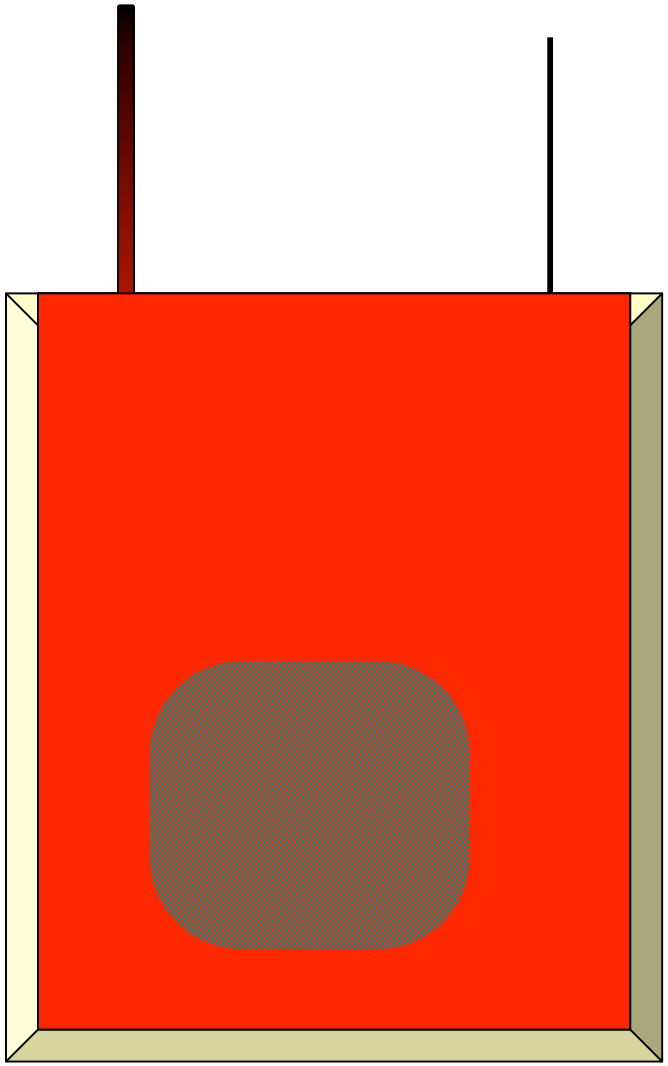
Celle-ci est fonction de la quantité de matière amenée en réaction, mais on la ramène en général à 1 mole de réactif.

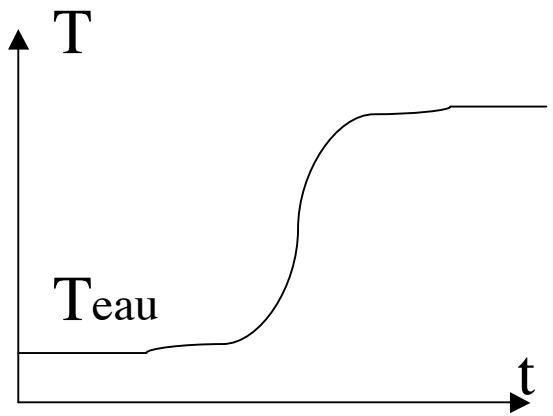
Les Réactions chimiques(à pression constante)

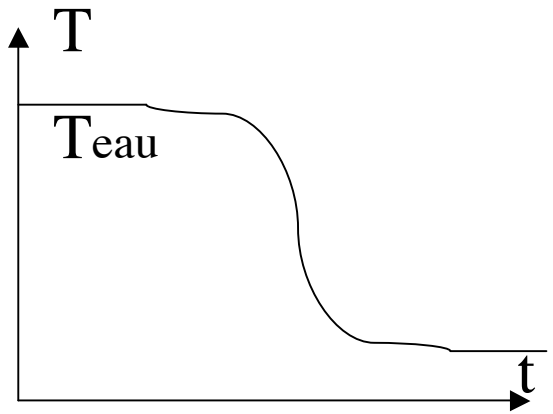




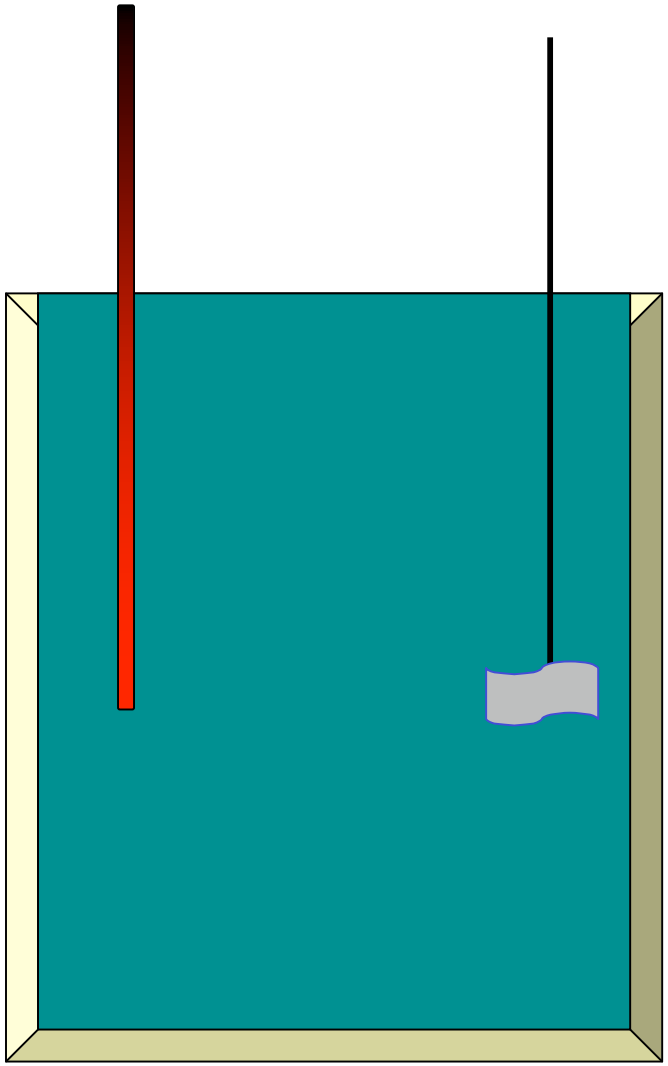
Les Réactions chimiques(à pression constante)



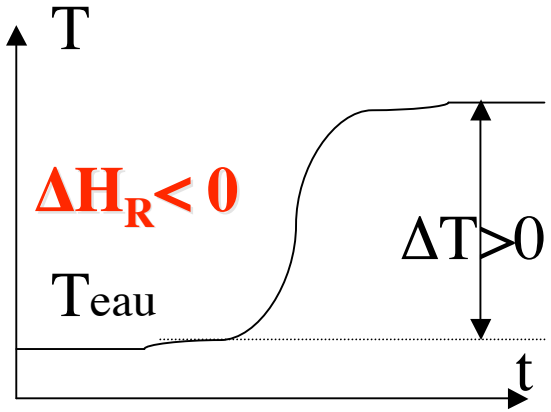




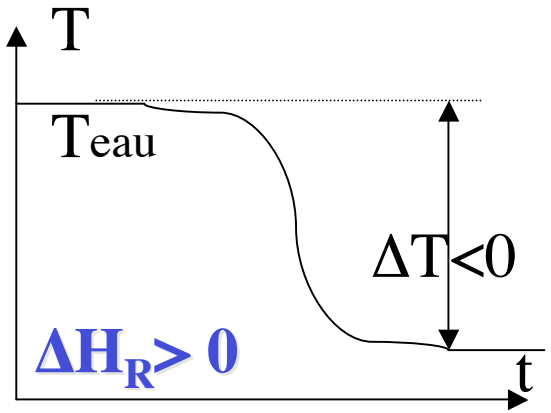
Les Réactions chimiques(à pression constante)



Réaction exothermique



Réaction endothermique



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

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.

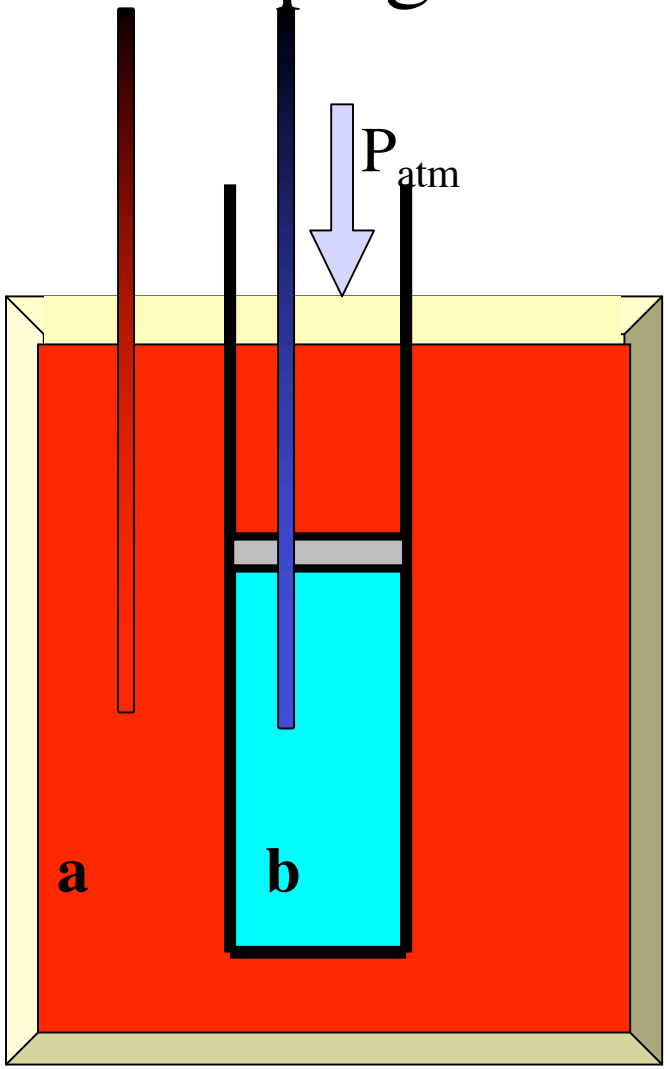
$$U_a \searrow \quad \text{donc } (U_f - U_i)_a < 0 \text{ et } \Delta U_a = Q_a < 0$$

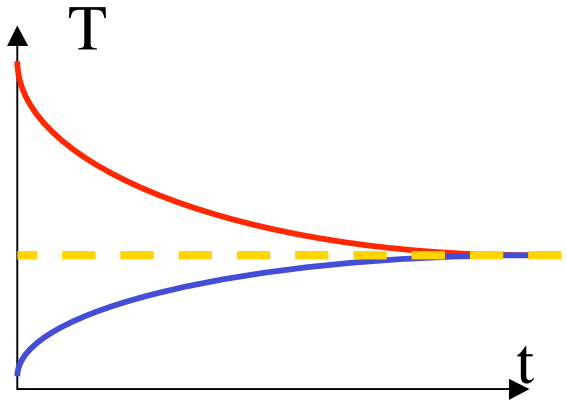
L'énergie interne **U** est un outil comptable qui permet de suivre les transactions du système avec son entourage: **Q, W** .
L'évaluation de cette réserve d'énergie se fait au moyen des variables qui caractérisent l'état du système: **U est une fonction d'état**.
Les variables sont: Quantité et nature chimique **n**, **T**, **P ou V**

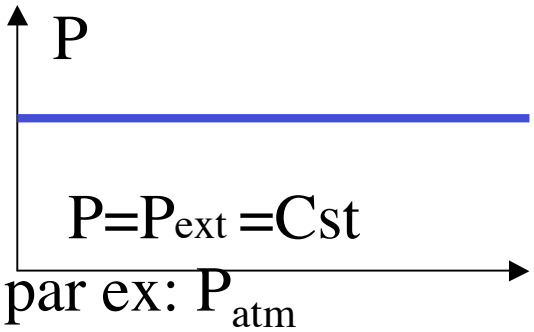
Cette énergie change aussi lors d'un changement de phase. On parle alors de chaleur latente de... Fusion Q_{fus}; Vaporisation Q_{vap}…

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad Q_{fus} = \Delta H_{fus} = 6{,}022 \text{kJ mol}^{-1}$$

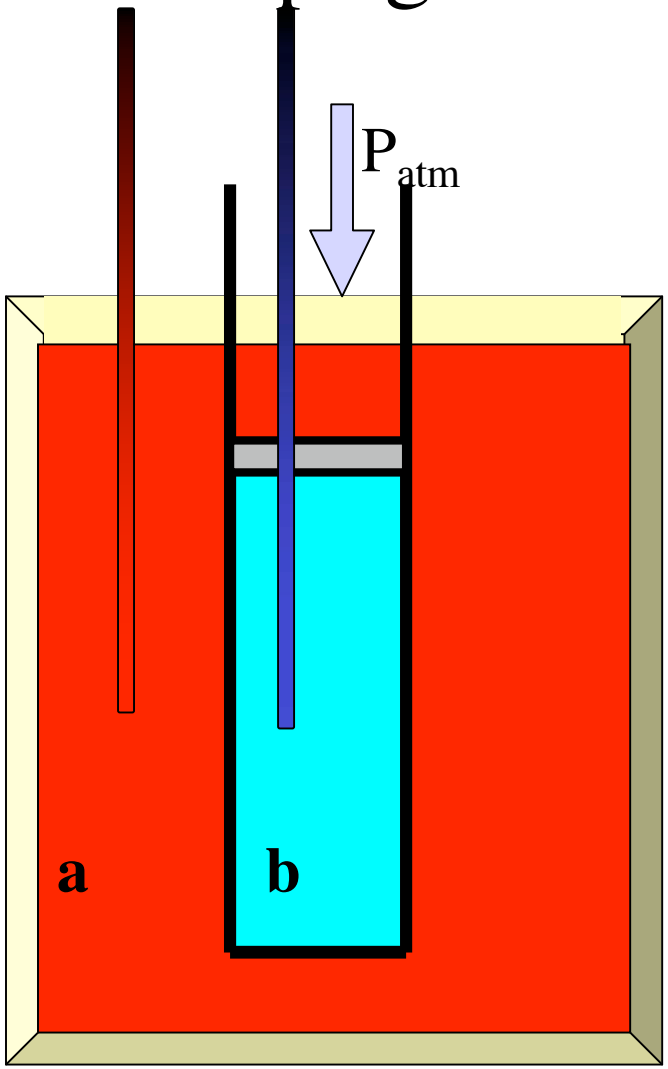
Un corps gazeux à pression constante

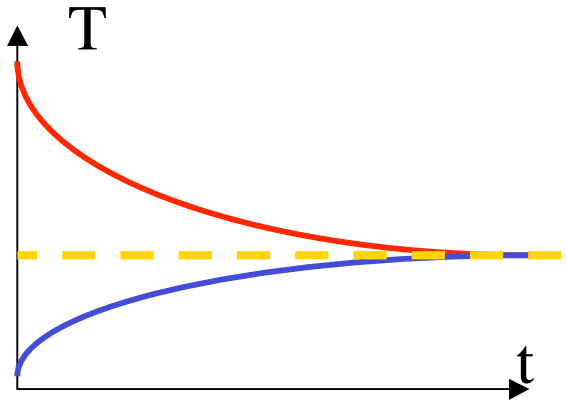


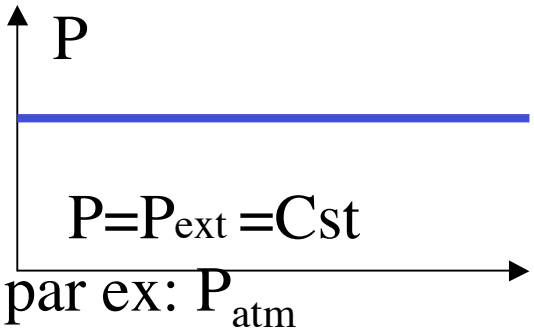




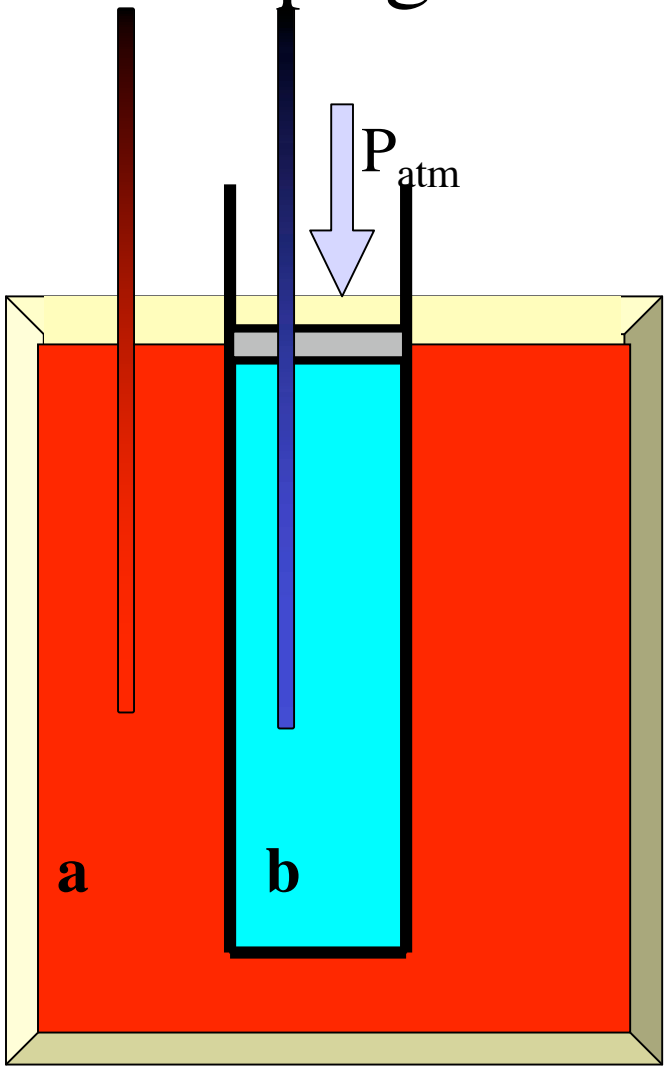
Un corps gazeux à pression constante

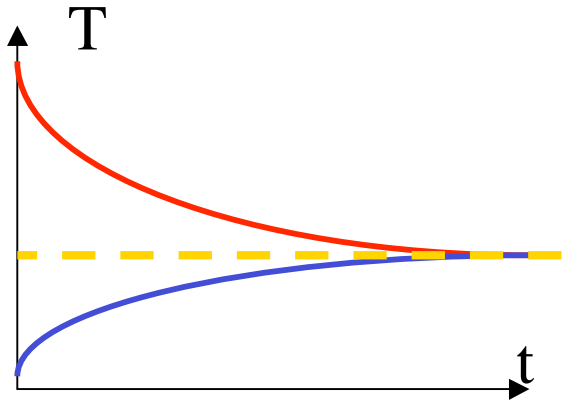


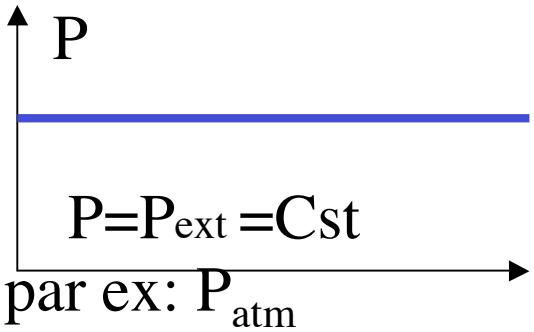


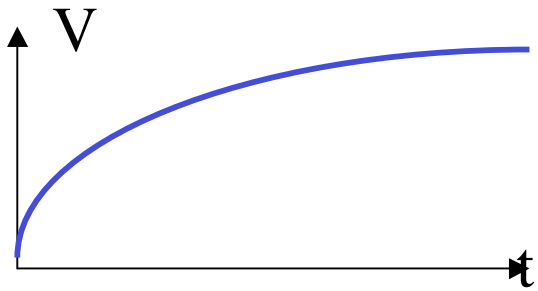


Un corps gazeux à pression constante

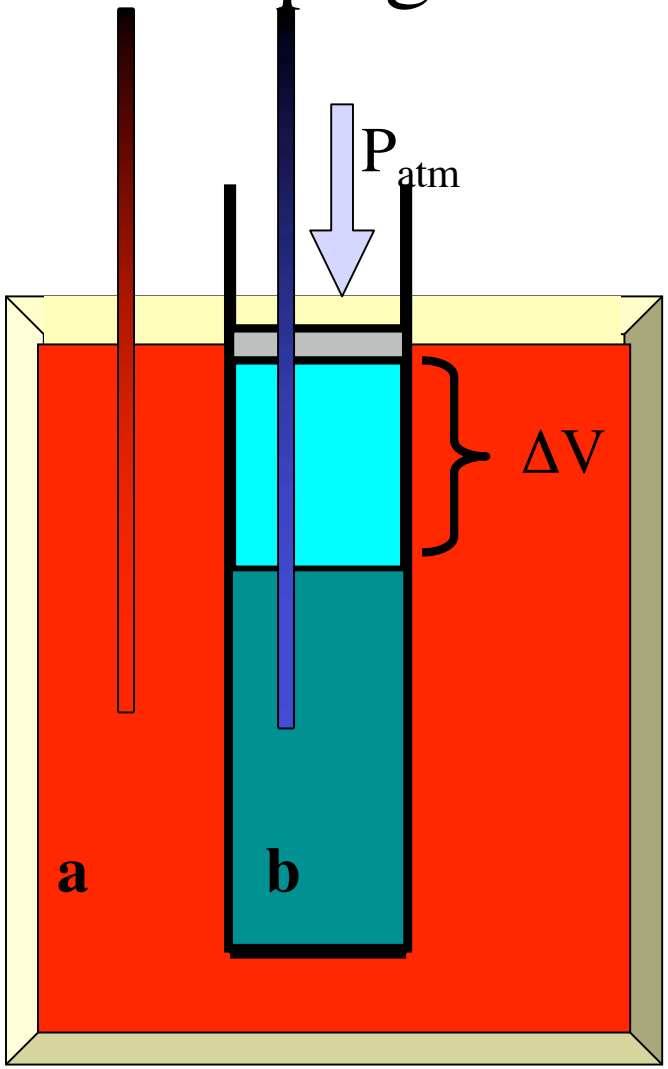


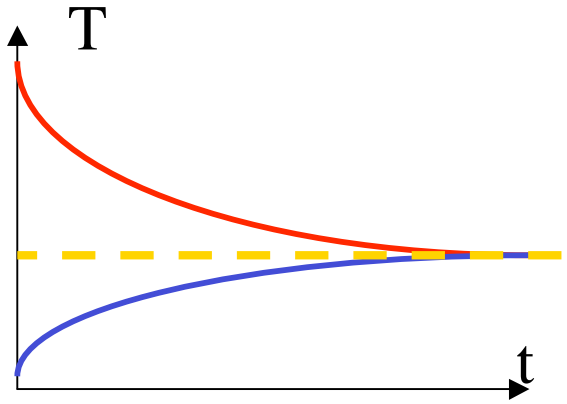






Un corps gazeux à pression constante





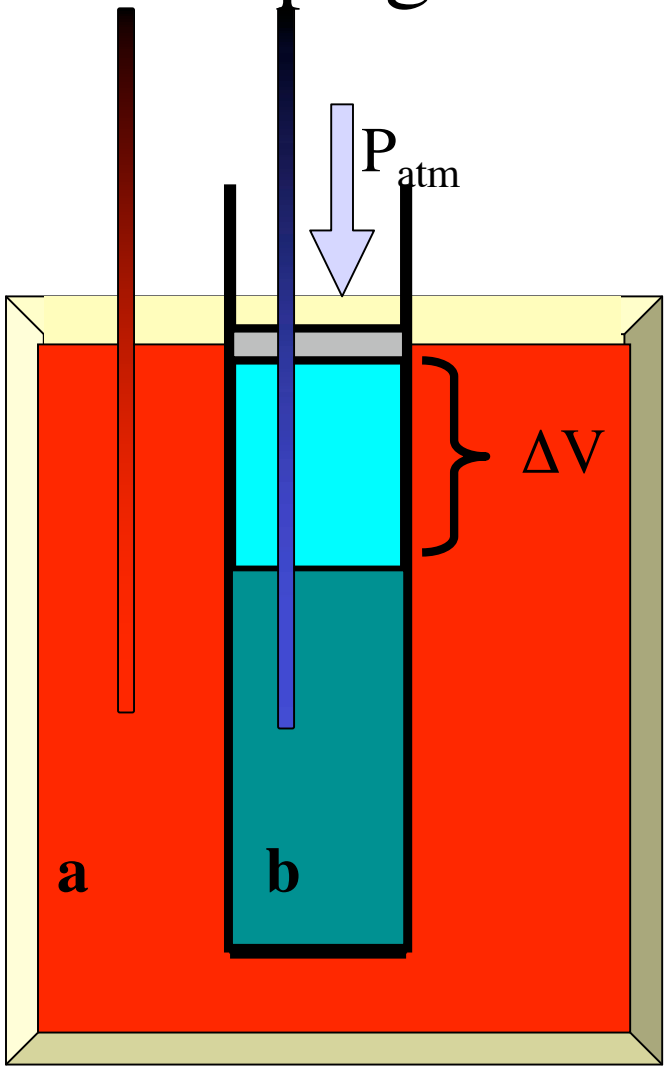
Un travail mécanique W a été effectué par b $\mathbf{W=P_{ext}(V_f-V_i)}$

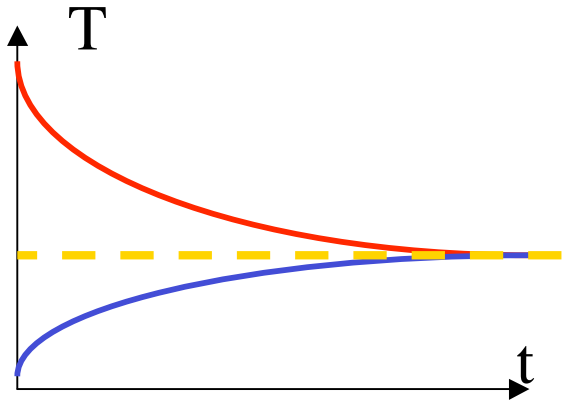
$\mathbf{=P_{ext}\Delta V}$

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 $\mathbf{Q}a+\mathbf{Q}b+\mathbf{W}b = 0$

Un corps gazeux à pression constante





L'enthalpie d'un corps H = U + PV
Si le corps est un gaz H= U + nRT

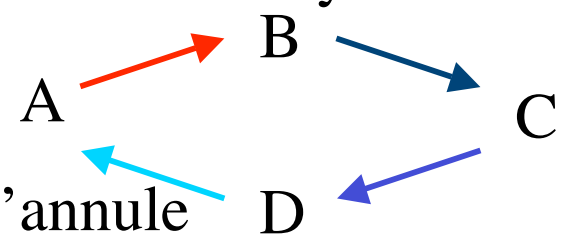
ΔH Mesure la chaleur de réaction à pression constante.

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V$$
$$= (U+PV)_f - (U+PV)_i$$
$$= \Delta H$$

Le cycle de HESS

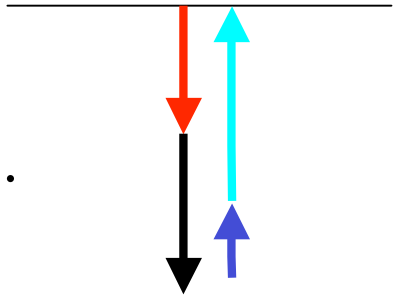
1) La calorimétrie permet de mesurer de nombreuses chaleurs de réaction à 25°C sous 1 atm.. Ramenées à 1 mole de réactif, on obtient à pression constante les $\Delta H°_R$ correspondants.

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

Donc : $\Delta H°_{A\rightarrow B} + \Delta H°_{B\rightarrow C} + \Delta H°_{C\rightarrow D} + \Delta H°_{D\rightarrow A} = 0$



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

4) Sachant que R → P $\Delta H°_{R\rightarrow P}$ et que $\Delta H°_{R\rightarrow P} = - \Delta H°_{P\rightarrow R}$

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

Un exemple de cycle

Un exemple : $C_6H_{6\,(l)} + 3H_{2\,(g)} \rightarrow C_6H_{12\,(l)}$ $\Delta H°_R = ?$

Admettons que nous connaissions les enthalpies de réactions :

$C_6H_{6(l)} + 7{,}5\ O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$ $\Delta H_C(I) = -3273$ kJ mol^{-1}

$H_{2(g)} + 0{,}5\ O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta H_C(II) = -286$ kJ mol^{-1}

$C_6H_{12(l)} + 9\ O_{2(g)} \rightarrow 6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$ $\Delta H_C(III) = -3923$ kJ mol^{-1}

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

Donc : $\mathbf{\Delta H°_R = \Delta H_C(I) + 3\Delta H_C(II) - \Delta H_C(III)}$

$\mathbf{\Delta H°_R = -3273 - 3*286 + 3923 = -208}$ 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 « **ΔH°** »

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: $\Delta H°_f$

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 »** :

$\Delta H°_f(N_2)=0.0$ kJ mol^{-1}; $\Delta H°_f(O_2)=0.0$ kJ mol^{-1};
$\Delta H°_f(C_{grap})=0.0$ kJ mol^{-1}; $\Delta H°_f(Fe)=0.0$ kJ mol^{-1} ...

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.

$C_{(s)} + 2H_{2\,(g)} \rightarrow CH_{4\,(g)}$ $\Delta H°_f$=-74,8 kJ mol^{-1}

$2Al_{(s)} + 1{,}5\ O_{2\,(g)} \rightarrow Al_2O_{3\,(s)}$ $\Delta H°_f$=-1675,7 kJ mol^{-1}

$2C_{(s)} + 2H_{2\,(g)} \rightarrow C_2H_{4\,(g)}$ $\Delta H°_f$=+52,3 kJ mol^{-1}

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

<u>Calculez</u> l'enthalpie de la réaction $Al_2O_{3\,(s)} + 3SO_{3\,(g)} \rightarrow Al_2(SO_4)_{3\,(s)}$

$2Al + 1{,}5\ O_2 \rightarrow Al_2O_3$ $\Delta H°_f$=-1675,7 kJ mol^{-1} (1)

$S + 1{,}5\ O_2 \rightarrow SO_3$ $\Delta H°_f$=-395,7 kJ mol^{-1} (2)

$2Al + 3S + 6\ O_2 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$ $\Delta H°_f$=-3440,9 kJ mol^{-1} (3)

$\Delta H°_R = \Delta H°_f(Al_2(SO_4)_3) - \Delta H°_f(Al_2O_3) - 3\ \Delta H°_f(SO_3) = -578{,}1$ 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 $H_2O_{(l)}$

$CH_3OH_{(l)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$ $\Delta H°_c$=-726 kJ mol^{-1}

L'enthalpie de combustion est toujours négative

NB: $\Delta H°_c (H_2) = \Delta H°_f (H_2O_{(l)})$; $\Delta H°_c (C) = \Delta H°_f (CO_{2\,(g)})$; …

<u>Calculez</u> l'enthalpie de la réaction $CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

$CH_3CH_2OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$ $\Delta H°_c$=-1368 kJ mol^{-1}

$CH_3COOH_{(l)} + 2O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\Delta H°_c$= -874 kJ mol^{-1}

$\Delta H°_R = \Delta H°_c(CH_3CH_2OH) - \Delta H°_c(CH_3COOH)$ =-494 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.

$CH_4 \rightarrow C + 4\ H$ $\Delta H°_a = 1648\ kJ\ mol^{-1} = 4 * E_{li}(C\text{-}H)$

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

<u>Calculez</u> l'enthalpie de la réaction $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$

$$\Delta H°_R = \Delta H°_a(C_2H_6) - \Delta H°_a(C_2H_4) - \Delta H°_a(H_2)$$
$$= 6\ E(C\text{-}H) + E(C\text{-}C) - 4\ E(C\text{-}H) - E(C{=}C) - E(H\text{-}H)$$
$$= 124\ kJ$$

Rappel : Les énergies d'hydratation

Les forces de cohésion sont défaites par le solvant. C'est la solvatation 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.

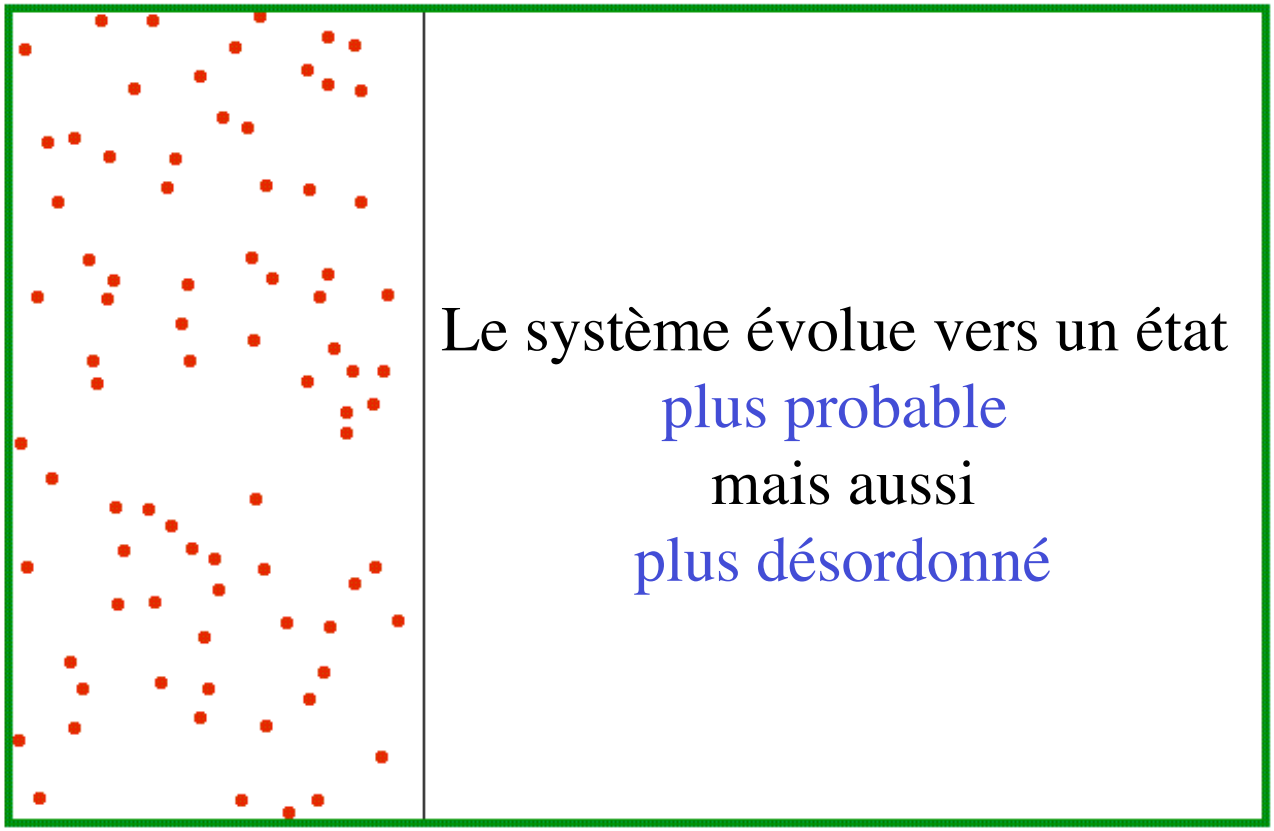
Subst.	ΔH° (kJ/mol)	Subst.	ΔH° (kJ/mol)	Subst.	ΔH° (kJ/mol)
LiCl	-37	NaCl	3,9	KCl	17
HCl(g)	-75	NaOH	-44	KOH	-58

Thermochimie et Thermodynamique Chimique

II. Entropie

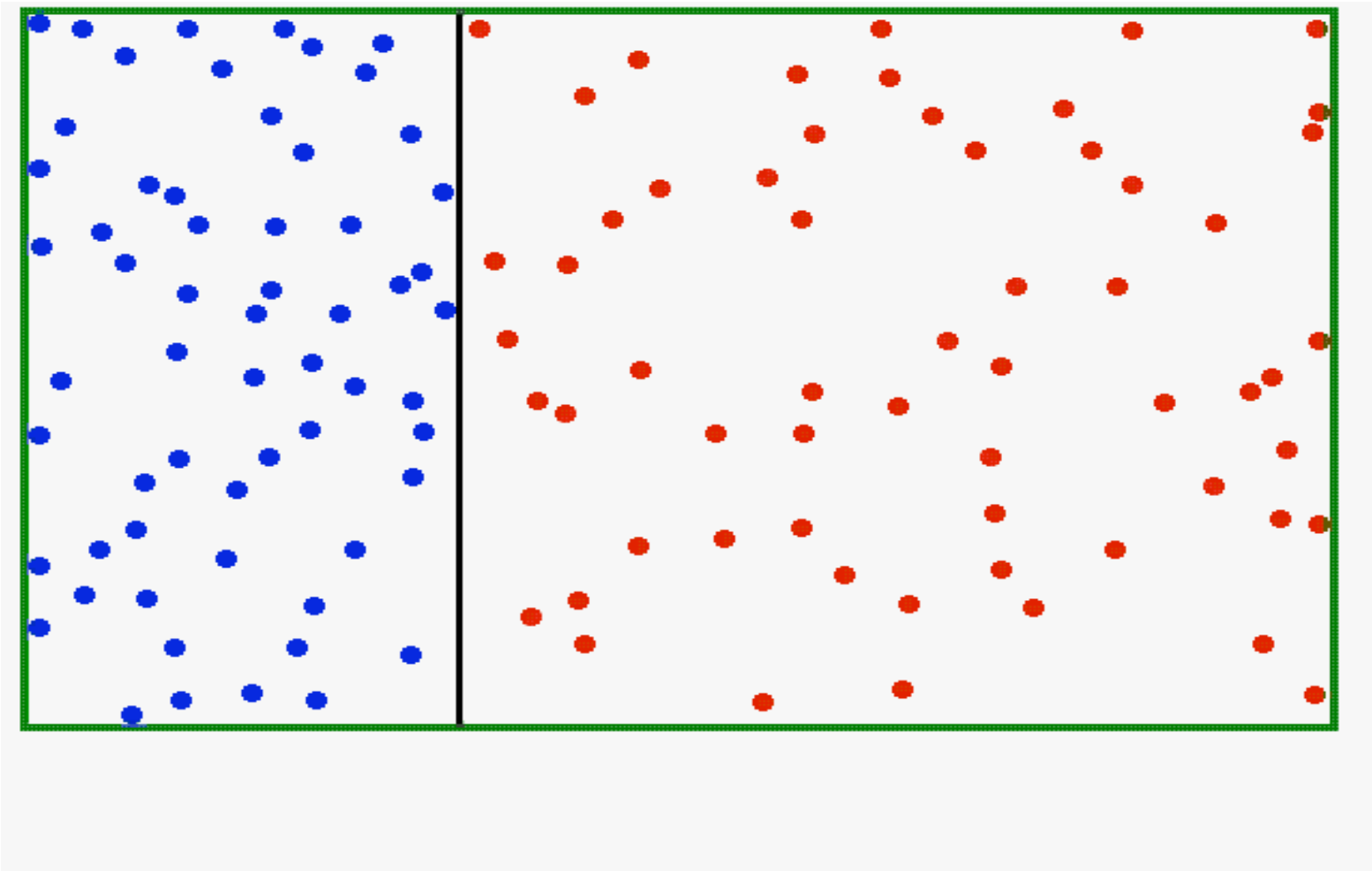
L'évolution spontanée d'un système

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.

$PV_{\mathbf{a}}=n_{\mathbf{a}}RT \Rightarrow P_{\mathbf{a}}V=n_{\mathbf{a}}RT$ $\qquad$ $PV_{\mathbf{b}}=n_{\mathbf{b}}RT \Rightarrow P_{\mathbf{b}}V=n_{\mathbf{b}}RT$

$P(V_{\mathbf{a}}+V_{\mathbf{b}}) = (n_{\mathbf{a}}+n_{\mathbf{b}})RT = (P_{\mathbf{a}}+P_{\mathbf{b}})V \Rightarrow PV=n_{\mathbf{T}}RT$

Où $V=V_{\mathbf{a}}+V_{\mathbf{b}}$; $n_{\mathbf{T}}=n_{\mathbf{a}}+n_{\mathbf{b}}$; $P=P_{\mathbf{a}}+P_{\mathbf{b}}$

Par définition, $P_{\mathbf{a}}$ est la pression partielle $\Rightarrow P_{\mathbf{a}}/P=n_{\mathbf{a}}/n_{\mathbf{T}} = X_{\mathbf{a}}$

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 : $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ $(J.K^{-1})$

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; $S_{gaz} >> S_{liquide} >> S_{solide}$

Les Bases de données contiennent **S°**, entropie du corps pur dans son état standard

Entropie et réaction

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

$$\Delta S°_R = d\,S°_D + c\,S°_C - a\,S°_A - b\,S°_B$$

Exemple : $C_3H_8 + 5\,O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O(g)$

S°	270	205	213,6	189	($Jmol^{-1}K^{-1}$)

$$\Delta S° = 3*213{,}6+4*189-270-5*205=+101{,}8\ (Jmol^{-1}K^{-1})$$

Exemple : $CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$ Si $2H_2O(l)$

S°	186	205	213,6	189	70

$$\Delta S° = 213{,}6+2*189-186-2*205=-4{,}4 \qquad -242{,}4$$

On notera que la différence du nombre de moles à l'état gazeux détermine la grandeur du ΔS° [**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 ↗)
- en dégageant des corps gazeux (Entropie S ↗)

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

Donc :

ΔH	ΔS	: Conséquence
		Réaction Totale (violente)
>0	>0	Réaction équilibrée endothermique (à activer)
<0	<0	Réaction équilibrée exothermique
		Réaction Impossible

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 :

$\Delta G<<0$ Réaction totale $\Delta G>>0$ Réaction impossible

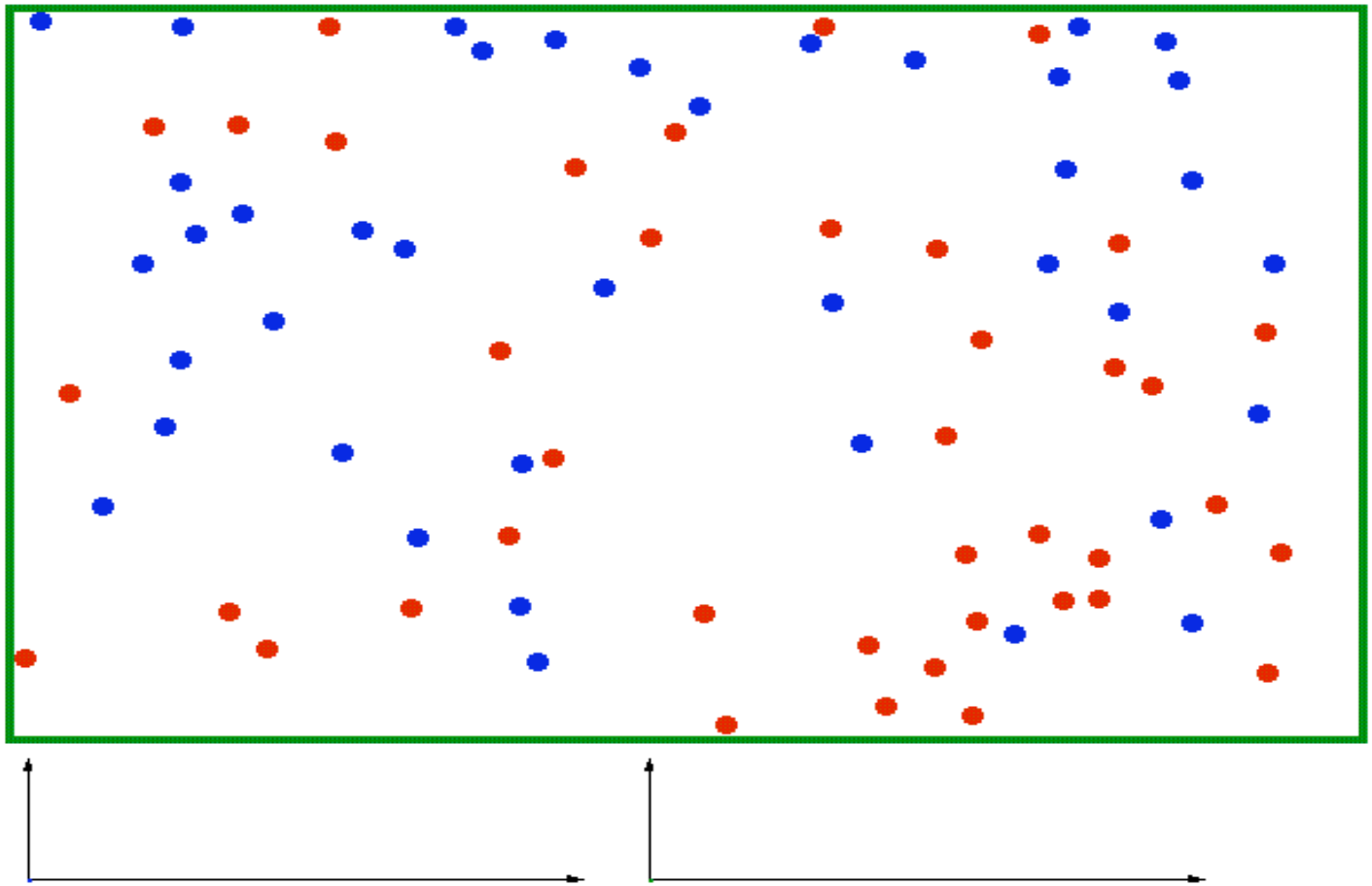
ΔG **petit (>0 ou <0)** Réaction équilibrée

$\Delta G=0$ 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

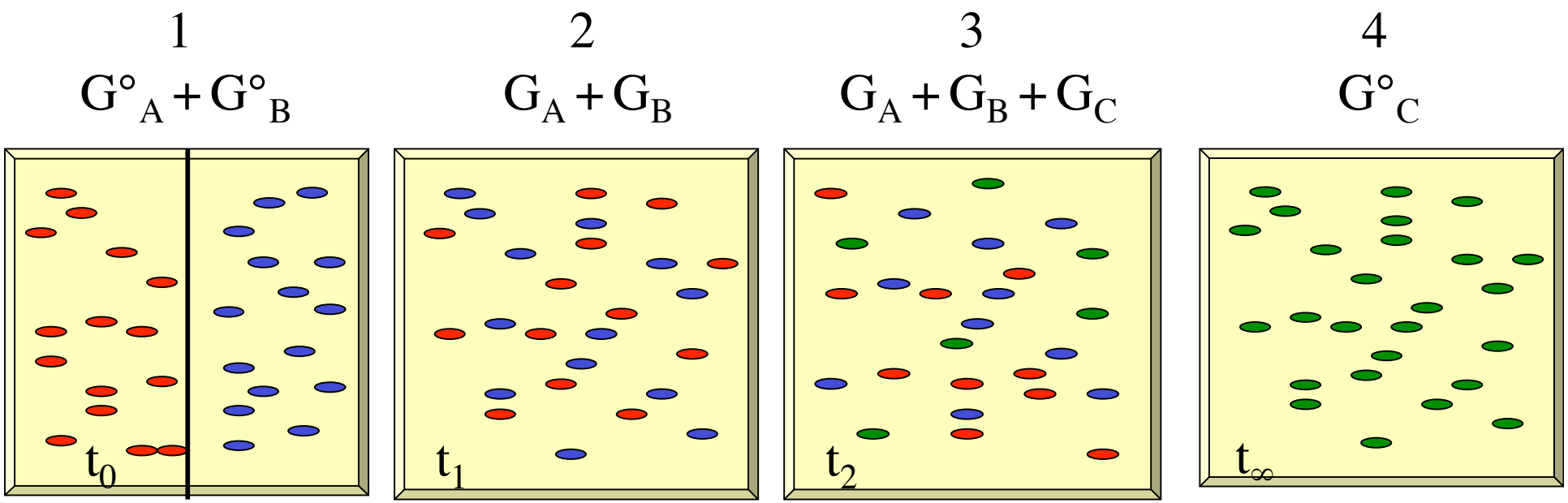
D’un point de vue microscopique



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 -> C Décomposons les diverses étapes(isothermes)

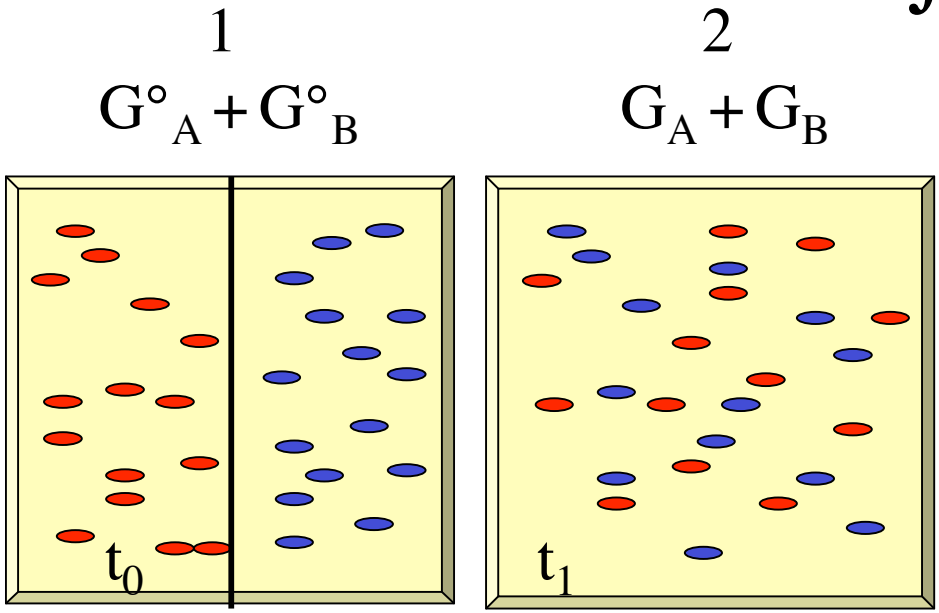


D'un point de vue thermodynamique

Une mole de A passe de 1-> 2; de $G°_A$ à G_A donc varie de ΔG

Il s'agit du travail d'expansion du gaz A -> $G_A - G°_A = \Delta G = W$ ou

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



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

$$G = G° + RT\ln\frac{V^0}{V}$$

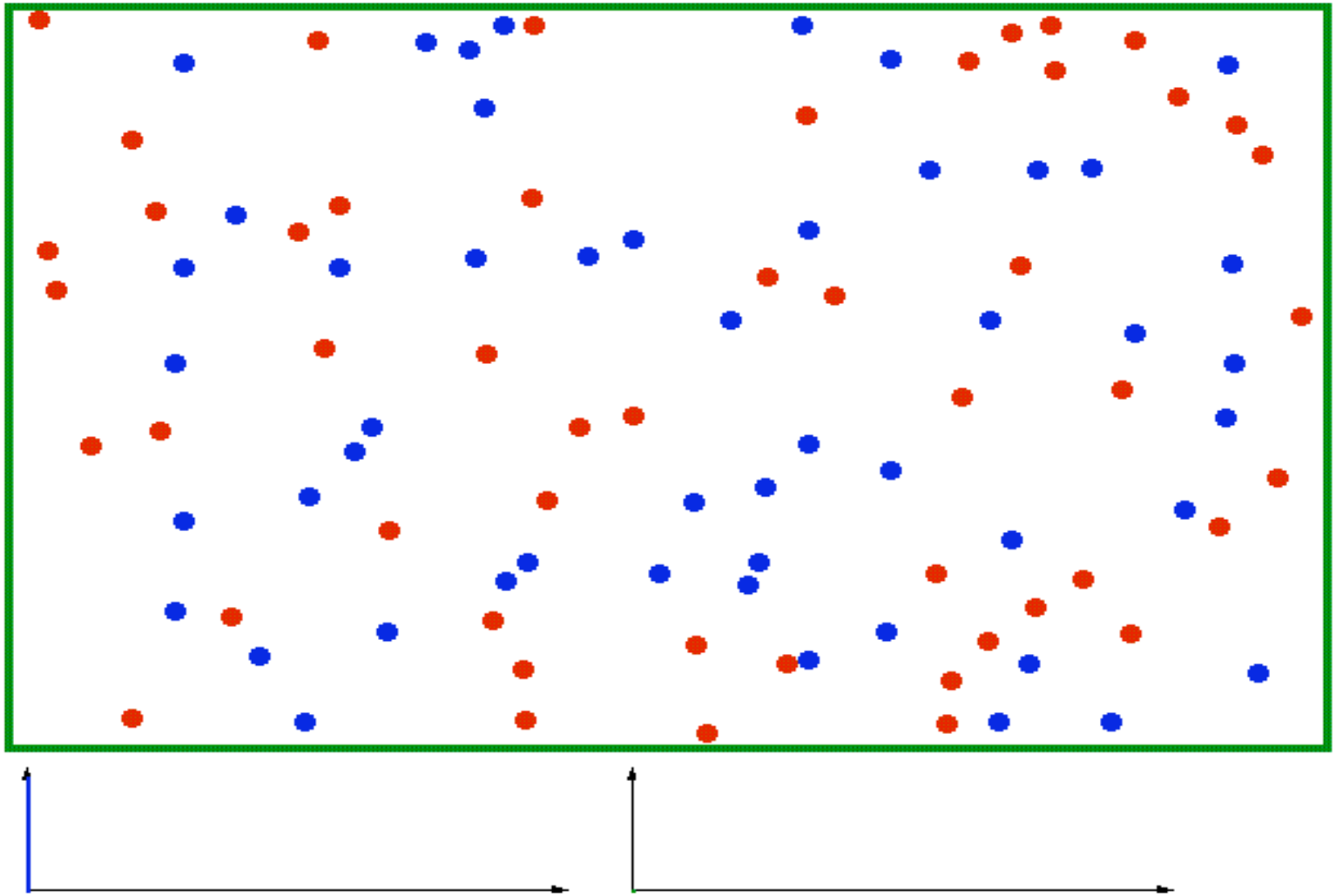
Mais aussi $G = G° + RT\ln\frac{P}{P^0}$

et $G = G° + RT\ln\frac{C}{C^0}$

L'équilibre chimique

Certaines réactions sont équilibrées : Ainsi $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$

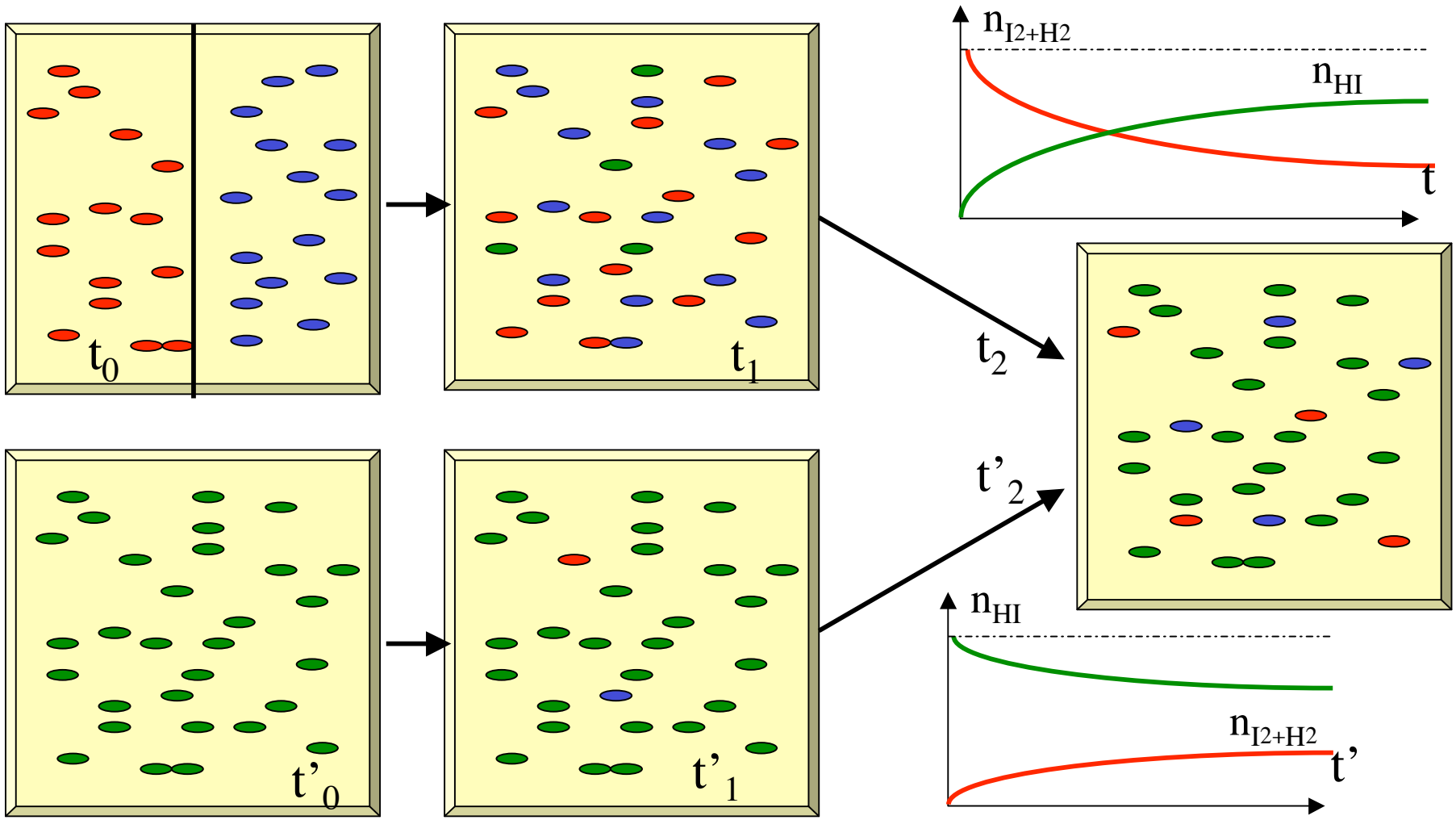
A 1000K on observe :



L'équilibre chimique

Certaines réactions sont équilibrées : Ainsi $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$

A 1000K on observe :



L'équilibre chimique

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

$$G = G^0 + RT\ln\frac{P}{P^0} \longrightarrow G_{H2} = G^0_{H2} + RT\ln P_{H2} \quad \text{id. } I_2 \text{ et HI}$$

$$\Delta G = 2G_{HI} - G_{H_2} - G_{I_2} = 2G^0_{HI} - G^0_{H_2} - G^0_{I_2} + RT[2\ln P_{HI} - \ln P_{H_2} - \ln P_{I_2}]$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT[2\ln P_{HI} - \ln P_{H_2} - \ln P_{I_2}] = \Delta G^0 + RT\ln\left(\frac{P^2_{HI}}{P_{H2}P_{I2}}\right)$$

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 $K = \frac{P^2_{HI}}{P_{H2}P_{I2}}$ ou $\frac{C^2_{HI}}{C_{H2}C_{I2}}$ ou $\frac{a^2_{HI}}{a_{H2}a_{I2}}$

En toute généralité $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ $K = \frac{a^c_C a^d_D}{a^a_A a^b_B}$

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

L'équilibre chimique

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

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

$\Delta H^0 = 2\Delta H_f^0 HI - \Delta H_f^0 H_2 - \Delta H_f^0 I_2 = 2*26,5 - 0 - 62,4 = -9,4$ kJ

$\Delta S^0 = 2S^0 HI - S^0 H_2 - S^0 I_2 = 2*206,3 - 130,6 - 260,6 = +21,4$ J.K^{-1}

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

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

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

$$K = \frac{P_{HI}^2}{P_{H2} P_{I2}} = 584$$

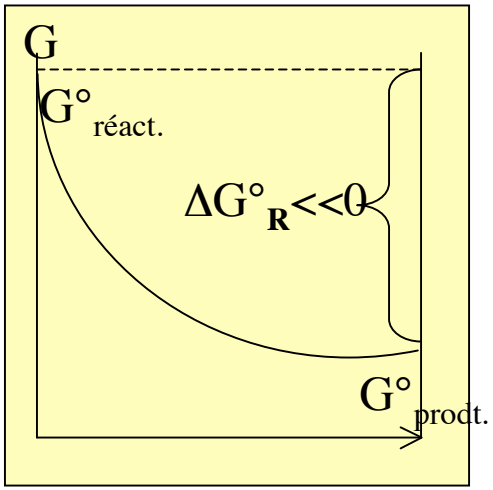
Equilibre et énergie Libre G

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

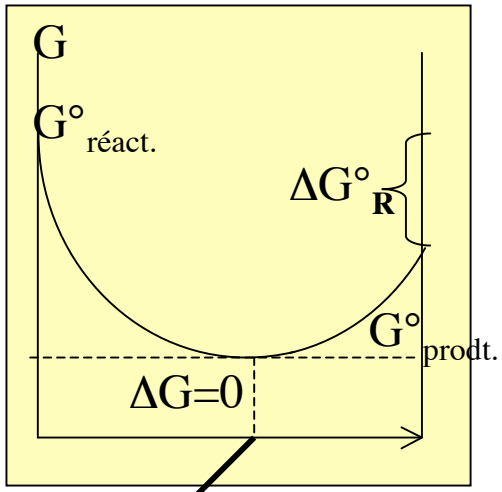
L'énergie libre G = H - TS et un système **évolue** tant que **ΔG< 0** Il sera à l'**équilibre** si **ΔG= 0**

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

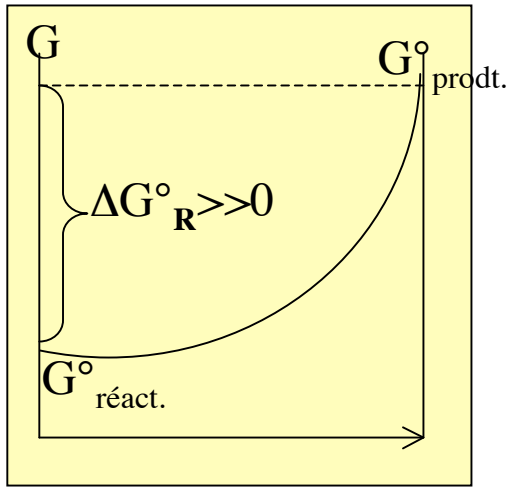
Réaction totale



Réaction équilibrée



Réaction impossible



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) <u>Pour l'enthalpie</u> : $H(T_2) = H(T_1) + C_p*(T_2-T_1)$

donc $\Delta H°(T_2) = \Delta H°(T_1) + \Delta C_p*(T_2-T_1)$

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

2) <u>Pour l'entropie</u> : $S°(T_2) = S°(T_1) + C_p[\ln(T_2)-\ln(T_1)]$

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

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

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

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

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 càd qui réduira la pression *(et inversement)*

Exemples : $N_{2g} + 3H_{2g} \rightleftharpoons 2NH_{3g}$

Si P augmente, la réaction évolue vers NH_3 (n_{gaz}=2 >< 4)

$$H_{2g} + I_{2g} \rightleftharpoons 2HI_g$$

P n'influence pas l'équilibre (n_{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, càd dans le sens endothermique

(et inversement: diminution T => sens exothermique)

Exemples : $N_{2g} + 3H_{2g} \rightleftarrows 2NH_{3g}$ $\Delta H°_R = -92{,}2$ kJ

Si T augmente, la réaction régresse vers N_2 et H_2

Si T diminue, la réaction progresse vers 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.

Exemple : $H_2SO_4 + NaCl \longrightarrow NaHSO_4 + HCl \nearrow$

$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow Na^+ + NO_3^- + AgCl \searrow$

Estimer K à diverses températures

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

$$\ln(K) = \frac{-\Delta G°_{(T)}}{RT} = \frac{-\Delta H°_{(T)}}{RT} + \frac{\Delta S°_{(T)}}{R}$$

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

On observe que $\Delta H°$varie peu avec T

et que le 2nd terme est négligeable, donc :

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

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

Pour la synthèse de HI ($\Delta H°$=-9,4kJ)on obtient $K_{(373K)}$ = 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 $CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O$

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

Donc, $$K = \frac{[CH_3COOCH_3][H_2O]}{[CH_3COOH][CH_3OH]} = \left[\frac{x}{V}\right]^2 \left[\frac{V}{n-x}\right]^2 = \left[\frac{x}{n-x}\right]^2 = 4$$

Ou encore x=±2(n-x), la seule solution acceptable étant x=n.2/3

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

Bon courage

LIENS UTILES ☝

Visiter :

1. https://biologie-maroc.com
   - Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. https://biologie-maroc.com/shop/
   - Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
   - Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
   - Trouver des bourses et des écoles privées

3. https://biologie-maroc.com/emploi/
   - Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
   - Trouver des offres d'emploi et de stage