

## Chapitre I:

### I- Généralités et conventions en thermodynamique

#### La thermodynamique prévoit:

- Dans quel sens se produit une réaction chimique
- Quelles sont les proportions (nombre de moles) des constituants de la réaction.
- La quantité d'énergie échangée
- La conversion de la chaleur en d'autres formes d'énergie

#### 1- Définitions :

**a- le système** : il correspond à la partie de l'espace qui est le siège de la réaction

**b- le milieu extérieur** : il correspond au reste de l'espace qui n'est pas le siège de la réaction

Exemple : la solubilité du sel dans l'eau

Le système = solution (sel + eau)

Milieu extérieur = le reste c'est-à-dire tous ce qui est étranger à la solution.

Il y a trois types de système:

Système	Nature des échanges		Exemple
	Matière	énergie (chaleur)	
Ouvert	+	+	Cellule vivante
Fermé	-	+	Bombe calorimétrique
Isolé	-	-	univers

#### L'état d'un système:

Il sera bien déterminer si on connaît la masse (g), le volume (V) (litre ou  $\text{cm}^3$  :

$1\text{l} = 1\text{dm}^3$ ), la pression (p) (atmosphère (atm) ou Pascal (Pa), la température (T) (Degré Kelvin ( $^{\circ}\text{K}$ )  $T^{\circ}\text{K} = t^{\circ}\text{C} + 273$ ], la composition du mélange (concentrations). Toutes ces variables sont des variables d'état. Si une variable change, le système subit une transformation. Ces variables dépendent les unes des autres et, les variables les plus utilisées sont celle de Gibbs: T, P et V. Les variables d'état sont liées par des fonctions d'état et des équations d'état.

#### 2- Les fonctions d'état:

Les fonctions d'état ne dépendent que de l'état initial et de l'état final, elles ne dépendent pas du chemin suivi.

Les fonctions suivantes sont des fonctions d'état:

P = pression, V = volume, T = température, E = U = énergie interne, H = enthalpie et G = énergie libre.

Parmi les équations d'état on a l'équation d'état d'un gaz parfait :  $P V = n R T$

#### 3- L'état d'équilibre :

Le système est en état d'équilibre quand il ne subit aucune transformation, les variables d'état ne changent pas; il existe différents types d'équilibres:



Equilibre chimique  $\rightarrow$  pas de variation de composition  
 Equilibre thermique  $\rightarrow$  pas de variation de température  
 Equilibre mécanique  $\rightarrow$  pas de variation de la pression et le volume.

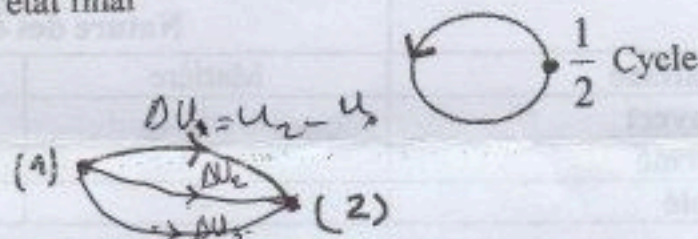
**4- la transformation:** le système subit une transformation quand il y a changement d'une ou de plusieurs variables d'état, on a les transformations suivantes

- transformation **isotherme**  $T = \text{constante}$  PV changent
- transformation **isobare**  $P = \text{constante}$  TV changent
- transformation **isochore**  $V = \text{constante}$  TP changent
- $\sim$  **adiabatique** **chaleur constante**

Une transformation peut être:

1. **Reversible:** c'est une transformation lente, un petit changement d'une variable peut changer le sens de la transformation  $(\rightleftharpoons)$   
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
2. **Irréversible:** transformation rapide et brutale, elle est impossible à avoir dans l'autre sens  $(\rightarrow)$   
 $\text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
3. **Fermée en cyclique:** l'état initial = l'état final

4. **Ouverte:** l'état initial  $\neq$  état final.



## II- Le premier principe de la thermodynamique (Principe de la conservation de l'énergie)

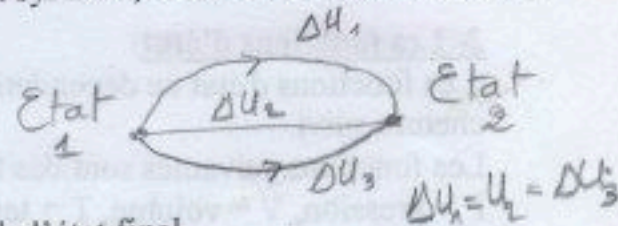
### 1-Enoncé :

Lors d'une transformation d'un système de l'état initial (1) à l'état final (2), il y a échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Le 1er principe indique que quelque soit le chemin suivi l'énergie restera constante (Il y a conservation de l'énergie).

Cette énergie correspond à la variation de l'énergie totale du système, c'est une fonction d'état et elle est appelée **Energie interne** notée  $\Delta U$ .

Quand un système passe de l'état (1) à l'état (2) on écrit :

Variations d'énergie  $\Delta U = U_2 - U_1 = \text{constante}$



$\Delta U$  : Fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

$\Delta U = 0$  pour un système isolé.

$\Delta U = 0$  pour un cycle (une transformation fermée).

$\Delta U \neq 0$  pour une transformation ouverte.



Remarque :

- Si l'énergie est cédée par le système  $\Delta U < 0$
  - Si l'énergie est gagnée par le système  $\Delta U > 0$
- dégagé  
absorbé

- L'énergie entre le système et le milieu extérieur se fait sous forme de travail (W) ou de chaleur (Q) ou bien sous les deux formes ensemble, on aura donc :  
(au même temps)

$$\Delta U = W + Q$$

Energie  
Mécanique

Energie  
Calorifique

La chaleur Q: Energie thermique

Le travail W : Energie mécanique = le travail fait contre la force de pression.

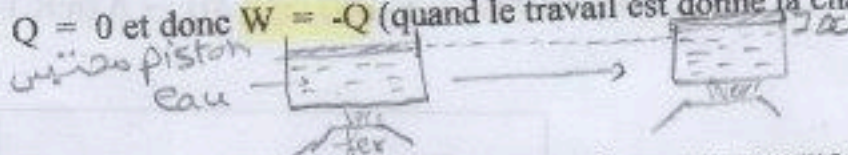
On pose:

$$W = - \int_1^2 P dv$$

Si  $p = \text{cte}$  on aura :  $W = P \cdot \int_1^2 dv = P \Delta v = P (v_2 - v_1)$  ( $1 \text{ atm} = 24,4 \text{ cal}$ )

Si  $v = \text{cte}$  on aura :  $W = 0$

Pour un cycle :  $\Delta U = 0$ ,  $W + Q = 0$  et donc  $W = -Q$  (quand le travail est donné la chaleur est cédée et inversement).



## 2- Calcul de la chaleur :

La chaleur spécifique « C » est la chaleur qu'il faut pour élever une mole ou un gramme d'un corps pur d'un degré kelvin.

L'unité de cette chaleur est :  $\text{cal mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  ou bien  $\text{cal g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

Elle est notée  $C_v$  à volume constant et  $C_p$  à pression constante.

On pose à volume constant :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n C_v dt$$

$n$ : nombre de mole.

$C$ : Chaleur spécifique.

$C_v$  et  $c_p$ : Constante.

$n$ :  
chaleur  
spécifique

$C_v$  et  $c_p$  des  
Constante.

$$\Delta U = n C_v \int_{T_1}^{T_2} dt$$

$$\Rightarrow \Delta U = n c_v (\bar{T} - T_1)$$



On définit l'enthalpie  $H$  comme une énergie, une fonction d'état qui est égale à :

$$H = U + PV$$

Et on pose à pression constante :

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} n C_p dt \Rightarrow = n \cdot C_p (T_2 - T_1)$$

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

On démontre que :

$$C_p - C_v = R$$

$R$  : La constante des gaz parfaits et  $R = 2 \text{ cal mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

Exemple : si  $C_p = 7 \text{ cal mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$   $C_v$  sera égale à  $7 - 2 = 5 \text{ cal mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$

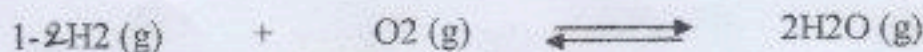
**3- Relation entre  $\Delta H$  et  $\Delta U$  :** (pour une réaction chimique)

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + \Delta n(RT)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT)$$

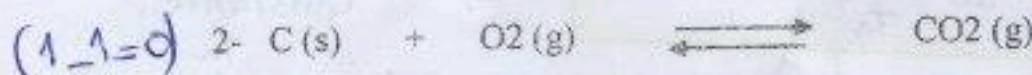
$\Delta n$  = Nombre de mole des produits gazeux - nombre de mole des réactifs gazeux

Exemple:



$$\Delta n = 2 - (2+1) = -1$$

$\Delta n < 0 \Rightarrow$  le volume  $\downarrow$   
abaissé



$\Delta n = 0 \Rightarrow$  le volume ne change pas.

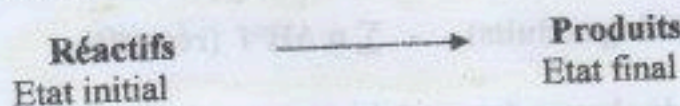


- $\Delta n > 0$  La réaction se fait avec une augmentation du volume  
 $\Delta n < 0$  La réaction se fait avec diminution du volume  
 $\Delta n = 0$  La réaction se fait sans changement de volume

### III- LA THERMOCHEMIE

#### 1- Introduction :

La thermochimie étudie les chaleurs des réactions. Une réaction chimique est une transformation thermodynamique ; les réactifs et les produits forment le système sur lequel le 1<sup>er</sup> principe peut-être appliqué :



Une réaction chimique est le plus souvent isobare, elle dégage ou absorbe de la chaleur sous forme d'enthalpie  $\Delta H$ .

- $\Delta H > 0$  La réaction absorbe de la chaleur, elle est endothermique  
 $\Delta H < 0$  La réaction dégage de la chaleur, elle est exothermique  
 $\Delta H = 0$  La réaction est athermique (cas très rare).

#### 2- L'enthalpie de formation d'un composé :

##### a- L'état standard :

Un élément est dans son état standard si :

- 1- Sa température est 25°C (298 °K).
- 2- Sa pression est 1 atmosphère.
- 3- L'élément est dans son état moléculaire le plus stable, exemple : H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.....

##### b- L'enthalpie standard de formation d'un composé :

C'est l'enthalpie de la réaction de formation du composé à partir des corps purs qui le constituent sous une atmosphère.

Exemple :



Quand T = 298°K et P = 1atm, on aura l'enthalpie de formation standard de HCl. Elle est spécifique à chaque composé et est notée  $\Delta H^{\circ f}$ .  
 f = formation et (°) indique l'état standard.



### Remarque:

- 1- Les enthalpies standards de formation sont tabulées et les valeurs sont données pour une mole.
- 2- L'enthalpie de formation des corps purs simples est nulle.

### Exemple :

$\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O})$  liquide = -284 Kj/mole       $\Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2)$  gaz = -383 Kj/mole  
 $\Delta H^{\circ}_f(\text{CaCO}_3)$  solide = -1208 Kj/mole       $\Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2) = 0$

### 3- Calculs enthalpies de réaction: $\Delta H_R$

Il existe différentes méthodes pour le calcul de l'enthalpie de réaction, on insistera sur :

#### La loi de Hess :

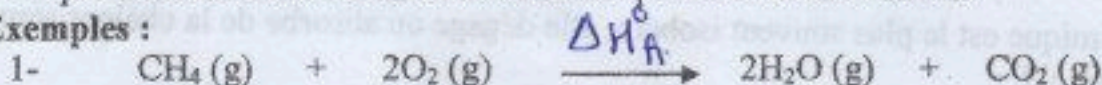
##### Enoncé :

L'enthalpie d'une réaction à l'état standard ( $\Delta H^{\circ}_R$ ) est égale à la somme des enthalpies de formation standards des produits moins la somme des enthalpies standards de formation des réactifs.

$$\Delta H^{\circ}_R = \sum n \Delta H^{\circ}_f (\text{produits}) - \sum n \Delta H^{\circ}_f (\text{réactifs})$$

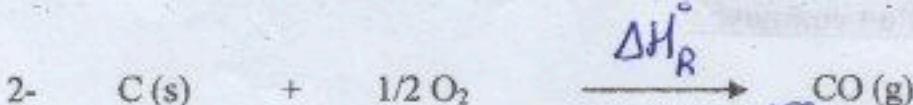
$n$  : représente les coefficients de chacun des produits et des réactifs.

##### Exemples :



$$\Delta H^{\circ}_R = [2 \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^{\circ}_f(\text{CO}_2)] - [\Delta H^{\circ}_f(\text{CH}_4) + 2 \cancel{\Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2)}]$$

corps pur simple



$$\Delta H^{\circ}_R = [\Delta H^{\circ}_f(\text{CO})] - [\Delta H^{\circ}_f(\text{C}) + 1/2 \cancel{\Delta H^{\circ}_f(\text{O}_2)}]$$
$$\Delta H^{\circ}_R = \Delta H^{\circ}_f(\text{CO})$$

### 4- Variation de $\Delta H$ en fonction de la température :

#### « La loi de Kirchhoff »

Nous savons calculer l'enthalpie d'une réaction à 25°C, pour calculer  $\Delta H$  à une température différente de 25°C on utilisera la loi de KIRSHOFF

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \int_{298}^T \Delta n C_p dT = \Delta H^{\circ} + \Delta n C_p \int_{298}^T dT$$
$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \Delta n C_p (T - 298)$$

$\Delta H^{\circ}$  = enthalpie standard de la réaction

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

$n$  : coefficient de chaque produit et réactif.



**Exercice :**

Soit la réaction suivante à  $25^{\circ}\text{C}$  :  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$   
 $\Delta H^{\circ} = -184 \text{ KJ}$ . Calculer l'enthalpie de cette réaction à  $700^{\circ}\text{C}$ . (en  $\text{KJ}$ )

Données :	$C_p$ (joule. Mole- $1^{\circ}\text{K}^{-1}$ )	composé
	30,5	$\text{H}_2$
	36,8	$\text{Cl}_2$
	30,5	$\text{HCl}$

\* La réponse : on considère la loi de KIRSHOFF :

$$1) \Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \Delta n C_p (T - 298)$$

$$+ T = 700 + 273 = 973 \text{ K}$$

$$\Delta n C_p = 2C_p(\text{HCl}) - [C_p(\text{H}_2) + C_p(\text{Cl}_2)] = -6,3 \text{ J}/^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta H_T = \Delta H^{\circ} + \Delta n C_p (T - 298)$$

$$\Delta H_T = -184,3 + (-6,3 \times 10^{-3})(973 - 298)$$

$$\Delta H_T = -188,552 \text{ KJ}$$

$\Delta H_T < 0 \Rightarrow R^{\circ}$  est exothermique

2) Calculer l'énergie interne de la  $R^{\circ}$  à  $700^{\circ}\text{C}$ .

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta n(RT)$$

$$\Rightarrow \Delta U_T = \Delta H_T - \Delta n(RT)$$

$$\Delta n = 2 - 2 = 0$$

$$\Delta U = \Delta H_T = -188,552 \text{ KJ}$$

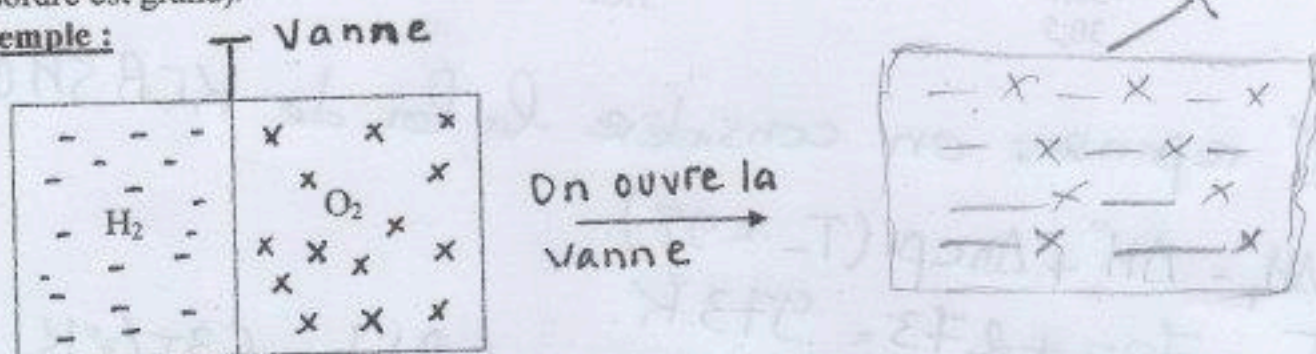


## IV- Le second principe de la thermodynamique

### I- Introduction :

La matière est plus ou moins ordonnée, les atomes et les molécules sont désordonnées, les causes du désordre peuvent être liées à : la température « plus T ↑ plus le désordre est grand », au changement d'état (un solide est plus ordonné qu'un liquide) ou bien au volume (plus V ↑ plus le désordre est grand).

### Exemple :



Chaque gaz est dans un compartiment  
Etat ordonné (1)

Les deux gaz se mélangent spontanément  
Etat désordonné (2)

On passe de l'état (1) à l'état (2) d'une manière spontanée ; le 1<sup>er</sup> principe ne peut pas expliquer ce phénomène, donc le caractère spontané d'une transformation ne dépend pas de l'énergie interne mais, il dépend d'une nouvelle fonction d'état qui mesure le désordre et c'est :

### L'entropie notée ΔS.

#### a- Définition :

L'entropie d'un système est la mesure du degré de désordre d'un système, c'est une fonction d'état qui dépend de la température et de la chaleur échangée. Par définition on a :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 n C_p \frac{dT}{T} = n C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} = n C_p [\ln T]_1^2 = n C_p (\ln T_2 - \ln T_1)$$

$$\Delta S = n C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

La variation de l'entropie ΔS nous donne la variation du désordre pendant une transformation, et plus T ↑ plus ΔS augmente.

Remarque:

$$\Delta U = W + Q$$

↓

Energie Sans désordre

↓

Energie avec désordre



## b- Enoncé du 2<sup>ème</sup> principe de la Thermodynamique :

« L'entropie de l'univers reste constante dans une transformation réversible, et elle augmente dans une transformation irréversible. En aucun cas l'entropie de l'univers ne diminue ».

Univers = système isolé

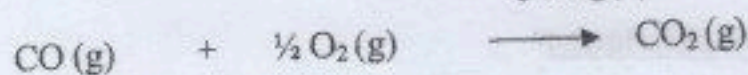
pas d'échange de chaleur donc,  $dQ = 0$  d'où :

$\Delta S = 0$  transformation réversible ( $\rightleftharpoons$ ) (système isolé)

$\Delta S > 0$  transformation irréversible ( $\longrightarrow$ )

Remarque :

Pour les réactions chimiques (système non isolé) l'entropie peut diminuer.

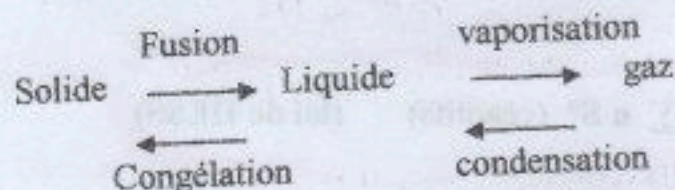


$$\Delta S = -28,3 \text{ cal } ^\circ\text{K}^{-1}$$

L'entropie diminue car on passé de deux gaz à un seul gaz, donc du désordre vers l'ordre.

## II- Calcul de l'entropie:

### 1- Pendant un changement de phase :



Un changement de phase se fait à température constante, et à chaleur constante. On aura donc :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Pour la fusion on aura :  $A(s) \rightleftharpoons A(l)$

$$\Delta S = \frac{n \Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}}$$

Pour la vaporisation :  $A(l) \rightleftharpoons A(\text{vapeur})$

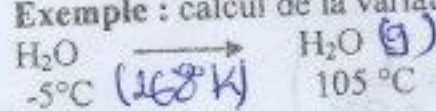
$$\Delta S = \frac{n \Delta H_{\text{vaporisation}}}{T_{\text{vaporisation}}}$$

Remarque :

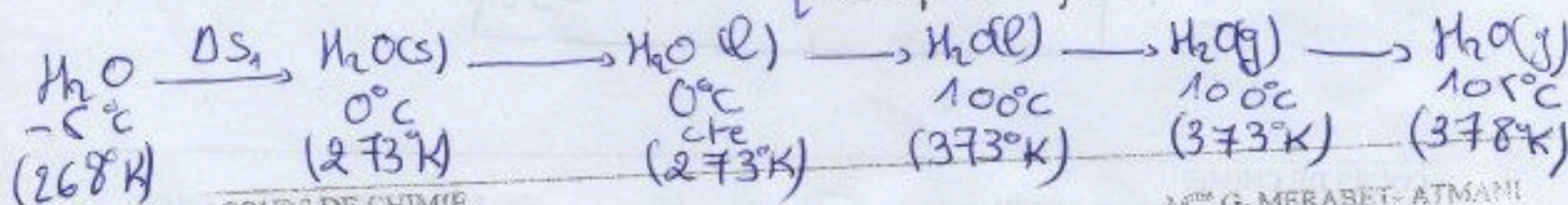
1-  $\Delta H$  fusion et  $\Delta H$  vaporisation sont tabulées, leur unités sont : cal/mole ou joules/mole ou cal/g ou joules/g.

2- L'unité de  $\Delta S$  est : cal/ $^\circ\text{K}$  = ue (unité entropique) ou bien joules/ $^\circ\text{K}$ .

Exemple : calcul de la variation de l'entropie qui accompagne le changement de phase suivant :



{ temp d'ébullition (H<sub>2</sub>O) = 100°C  
temp de fusion (H<sub>2</sub>O) = 0°C





$$\Delta S_T = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$

$$\Delta S_T = \int_{T_1}^{T_2} n c_p \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = c_p (H_2O_{(s)}) \ln \frac{273}{268}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T_{\text{fusion}}} = 273^\circ K$$

$$\Delta S_3 = c_p (H_2O_{(l)}) \ln \frac{373}{273}$$

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{\text{vaporisation}}}{T_{\text{vaporisation}}}$$

$$+ \Delta S_5 = c_p (H_2O_{(g)}) \ln \frac{373}{273}$$

$\Delta S_T$  sera  $> 0 \Rightarrow$  le désordre a augmenté.

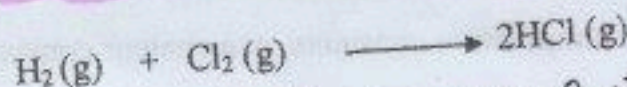
## 2- Calcul de l'entropie pour une réaction chimique : (3<sup>em</sup> principe de la thermodynamique)

« L'entropie de tout corps pur sous sa forme la plus stable est nulle au zéro absolu (0 °K) »  
Ce principe permet de calculer les variations des entropies de réactions  $\Delta S$  à partir des entropies absolues standards ( $S^\circ$ ) des composés chimiques et qui sont tabulées.  
Exemple :  $S^\circ (H_2) = 130 \text{ joule} \cdot ^\circ K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $S^\circ (H_2O_{(g)}) = 189 \text{ joule} \cdot ^\circ K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .....

1- A l'état standard:  $T = 298^\circ K$ ;  $P = 1 \text{ atm}$

$$\Delta S^\circ_R = \sum n S^\circ (\text{produits}) - \sum n S^\circ (\text{réactifs}) \quad (\text{loi de HESS})$$

Exemple :



$$\Delta S^\circ_R = 2S^\circ(HCl) - [S^\circ(H_2) + S^\circ(Cl_2)] \quad / \quad \Delta H^\circ_A = 2\Delta H^\circ_f(HCl) - 0$$

2- Pour  $T \neq 298^\circ K$  : On applique la loi de Kirchhoff :

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta n c_p dT}{T}$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \Delta n c_p \int_{298}^T \frac{dT}{T} = \Delta S^\circ + \Delta n c_p [\ln T]_{298}^T$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \Delta n c_p \ln \frac{T}{298}$$



## V- Evolution d'un système non isolé L'enthalpie (ou énergie) libre $\Delta G$

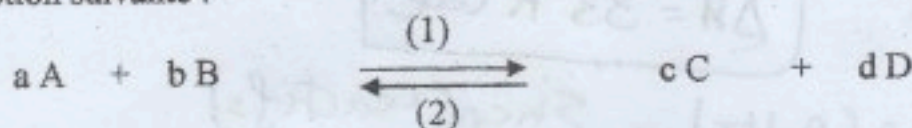
1- l'évolution d'un système isolé est définie par l'augmentation de son entropie  $\Delta S$ , pour un système non isolé (réactions chimiques), on définit une fonction d'état qui relie l'enthalpie et l'entropie à T, et P constant et qui permettra de dire si une réaction est spontanée (possible) ou pas. C'est l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ .

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

Enthalpie

Entropie

Soit la réaction suivante :



- 1- Quand  $\Delta G_{T,P} < 0$  La réaction directe est spontanée (possible) sens (1).
- 2- Quand  $\Delta G_{T,P} = 0$  la réaction est à l'équilibre (réversible).
- 3- Quand  $\Delta G_{T,P} > 0$  la réaction est non spontanée dans le sens direct (sens1) mais spontanée dans le sens inverse (sens2).

### 2-Utilisation de $\Delta G$ dans les réactions chimiques :

a- A l'état standard : On applique la loi de Hess.

$$\Delta G^\circ_R = \sum n \Delta G_f^\circ (\text{produits}) - \sum n \Delta G_f^\circ (\text{réactifs})$$

$\Delta G_f^\circ$  : énergie libre standard, elle est tabulée et elle nulle pour un corps pur.

b- A  $T \neq 298^\circ K$  : On aura :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \Delta n C_p \frac{dT}{T}$$

Loi de Kirchhoff



### Exercice :

Soit la réaction suivante :  $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$

Calculer l'énergie libre de cette réaction à  $1000^\circ K$ , Kcal/g.

On donne :

	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$H_2$
$\Delta H^\circ_f (\text{cal mol}^{-1})$	-20	13	0
$C_p (\text{cal. } ^\circ K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	41,4	32,6	6,8
$S^\circ (\text{cal. } ^\circ K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	55	53	31

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad T = 1000^\circ K.$$

L'enthalpie à  $1000^\circ K$  :

$$\Delta H^\circ = [\Delta H^\circ_f (C_2H_4) + \Delta H^\circ_f (H_2)] - \Delta H^\circ_f (C_2H_6).$$

$$\Delta H^\circ = 33 \text{ Kcal}$$

$$\Delta n_{cp} = \sum n_{cp}(\text{produits}) - \sum n_{cp}(\text{réactifs})$$

$$\Delta n_{cp} = [C_p (C_2H_4) + C_p (H_2)] - C_p (C_2H_6).$$

$$\Delta n_{cp} = -2 \text{ cal } / ^\circ K$$

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \Delta n_{cp} (T - 298) = 33 + (-2 \cdot 10^{-3}) (1000 - 298).$$

$$\Delta H_T = 31,59 \text{ Kcal}$$

$\Delta H_T > 0 \Rightarrow$  la R est endothermique à  $1000^\circ K$ .

\* L'entropie de la R à  $1000^\circ K$  :

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta n_{cp} dT}{T} \quad \Delta S^\circ = \sum n S^\circ(\text{produits}) - \sum n S^\circ(\text{réactifs})$$

$$\Delta S^\circ = [S^\circ (C_2H_4) + S^\circ (H_2)] - S^\circ (C_2H_6).$$

$$\Delta S^\circ = 29 \text{ cal } / ^\circ K = 29 \text{ Jue}$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \Delta n_{cp} \ln \frac{T}{298}$$

$$= 29 \cdot 10^{-3} + (-2 \cdot 10^{-3}) \ln \frac{1000}{298}$$

$$\Delta S_T = 0,026 \text{ Kcal } / ^\circ K$$

$\Delta S_{1000^\circ K} > 0 \Rightarrow$  le désordre a augmenté.  
Car selon la réaction on passe d'1 gaz à deux gaz.

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T = 31,59 - 1000 (0,026) \quad \Delta G_T = -559 \text{ Kcal}$$

$\Delta G_T > 0 \Rightarrow$  la R est impossible à  $1000^\circ K$  le sens (1)

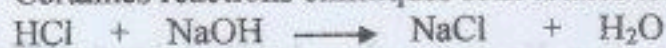


## Chapitre II:

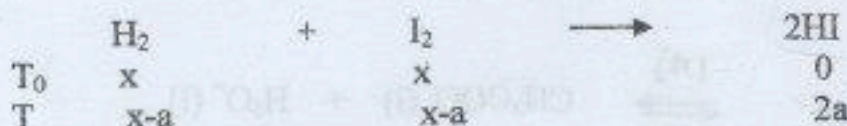
### LES EQUILIBRES CHIMIQUES

#### 1-La notion d'équilibre chimique :

Certaines réactions chimiques sont totales telles :



Cependant de nombreuses réactions ne sont pas totales, on prend comme exemple : si on prend  $x$  moles de  $\text{H}_2$  et  $x$  moles de  $\text{I}_2$  on aura :



Au bout d'un certain temps, la réaction n'évolue plus, et quand on analyse les réactifs et les produits on trouve qu'il reste :  $(x-a)$  moles de  $\text{H}_2$  et de  $\text{I}_2$  et qu'il se forme  $(2a)$  moles de  $\text{HI}$ . On fait la réaction inverse, et on introduit  $2x$  moles de  $\text{HI}$ .

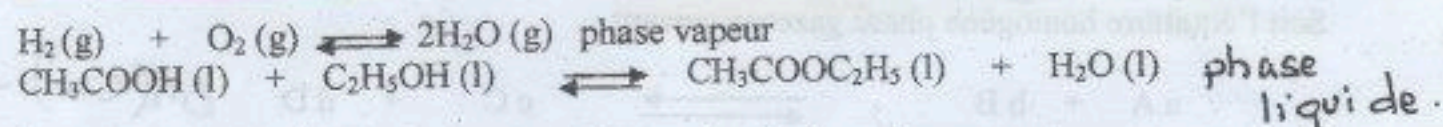


Conclusion :

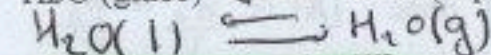
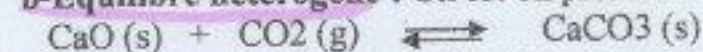
- La réaction dans le sens 1 est limitée
- La réaction 2 est l'inverse de la réaction 1 et elle se fait ; la réaction donc est réversible.
- Au moment où le système n'évolue plus dans une réaction réversible, on sera à l'état d'équilibre.

#### 2-Equilibre homogène et hétérogène :

**a- Equilibre homogène :** On est en présence d'une seule phase.



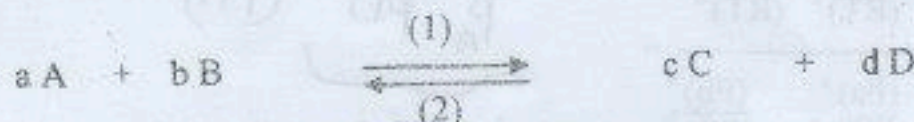
**b-Equilibre hétérogène :** On est en présence de plusieurs phases.



#### 3-La constante d'équilibre:

**a- La loi d'action de masse relative aux équilibres homogènes:**  
(Enoncé relatif aux concentrations)

Soit l'équilibre homogène suivant :



A, B... représentent les substances  $a, b$ ... Les coefficients de la réaction. La loi d'action de masse s'écrit :



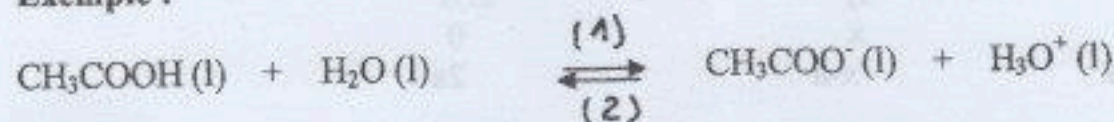
$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \rightarrow \text{loi de l'action de masse}$$

$K_c$  est appelée la constante d'équilibre de la réaction,  $K_c$  a une valeur donnée à une température précise donc, elle dépend de la température.

$[A]$ ,  $[B]$ ... les concentrations des substances (en mole/litre).

L'indice « c » indique que la loi est relative aux concentrations.

Exemple :



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}]}$$



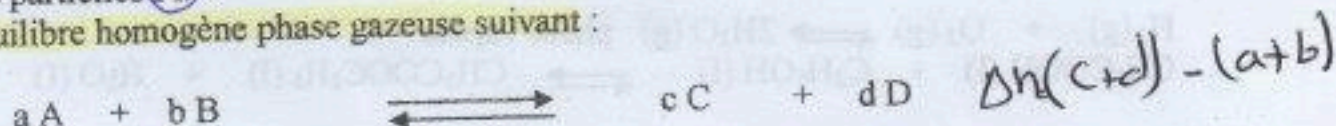
$$K_c' = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_c K_c' = 1 \text{ donc } K_c = \frac{1}{K_c'}$$

### Enoncé relatif aux pressions partielles:

La constante d'équilibre d'une réaction en phase gazeuse peut-être exprimée à partir des pressions partielles  $P_i$ .

Soit l'équilibre homogène phase gazeuse suivant :



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\text{On a: } P_A V = n_A R T \text{ donc: } [A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

En remplaçant dans la relation de  $K_c$  on aura:

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_c}{RT}\right)^c \left(\frac{P_d}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_a}{RT}\right)^a \left(\frac{P_b}{RT}\right)^b} =$$

$$\frac{P_c^c P_d^d (RT)^{-(c+d)}}{P_a^a P_b^b (RT)^{-(a+b)}} =$$

$$K_c = K_p (RT)^{\frac{(a+b)-(c+d)}{-\Delta n}}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

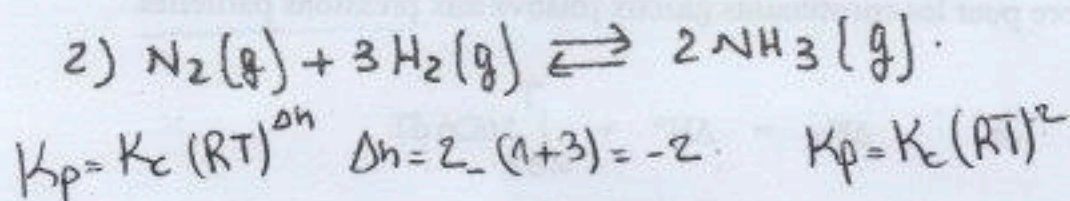
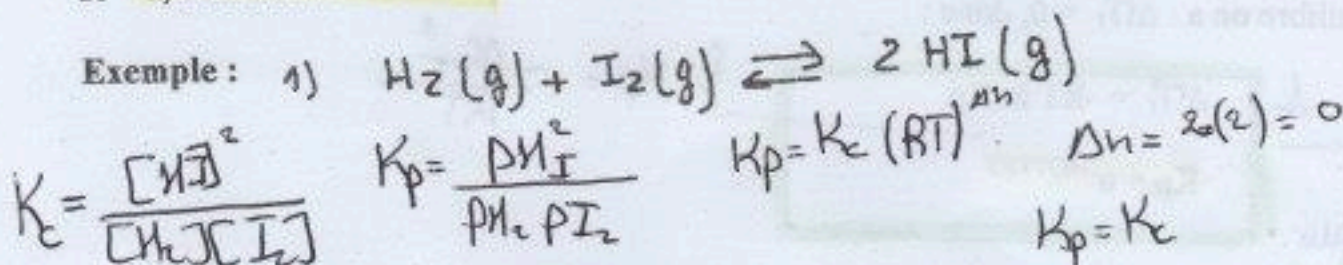
$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$



Finalement :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

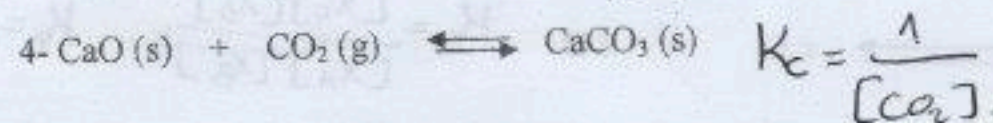
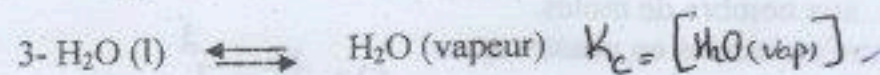
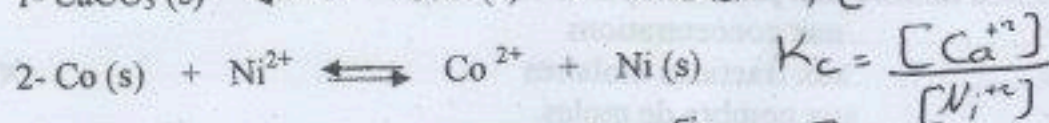
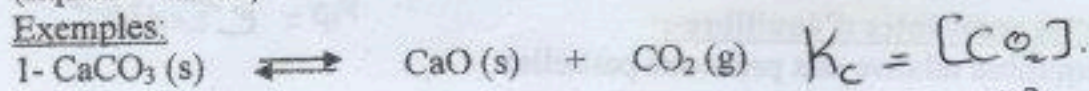
$R = 0,082 \text{ litre.atm / } ^\circ\text{K mole}$



### c- cas d'un équilibre hétérogène :

La loi d'action de masse s'applique à la phase vapeur seule dans un équilibre où il y a des gaz (solide - gaz) ou (liquide - gaz) et elle s'applique à la phase liquide seule dans un équilibre (liquide - solide).

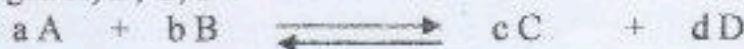
Exemples:





#### 4- La constante d'équilibre dans les systèmes gazeux :

A- Soit l'équilibre suivant entre les gaz A, B, C, D :



On démontre que :

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^1 + RT \ln \frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b}$$

$K_p$

$P_i$  = pression partielle

$$P_i = X_i P_t \quad X_i = \frac{N_i}{N_t} \quad \text{et} \quad \sum P_i = P_t \quad \sum X_i = 1$$

A l'équilibre on a :  $\Delta G_T^P = 0$ , donc :

Constante de l'équilibre de système gazeux

$$\Delta G_T^P = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{-\Delta G_T^P / RT}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^P}{RT}$$

$K_p$  : constante d'équilibre pour les constituants gazeux relative aux pressions partielles.

On rappelle aussi que :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad \text{et} \quad \Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298}^T \Delta n C_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta n C_p}{T} dT$$

- Si  $T = 298^\circ K$  on aura :  $K_p = e^{-\Delta G^\circ / RT}$

Remarque : La constante R dépend de l'unité de  $\Delta G$ .

$$K_p \approx 1000 = K \quad \Delta G = 5,9 \text{ Kcal} \quad \text{à } 1000^\circ K$$

$$K_p = e^{-\frac{5,9}{2,10^3 \cdot 1000}}$$

#### B- Relation entre les constantes d'équilibre :

$K_p$  : constante d'équilibre relative aux pressions partielles

$K_c$  : ..... aux concentrations

$K_x$  : ..... aux fractions molaires

$K_n$  : ..... aux nombre de moles.

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

Lorsque l'équilibre se produit entre molécules en phase vapeur :



On écrit :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n}$$

$$K_x = K_n N^{-\Delta n}$$

$$K_x = \frac{[X_C]^c [X_D]^d}{[X_A]^a [X_B]^b}$$

$$K_n = \frac{n^c n^d}{n_a^a n_b^b}$$

$\Delta n$  : Nombre de moles des produits gazeux - nombres de moles des réactifs gazeux

$P$  : pression totale

$N$  : nombre de moles total à l'équilibre.

- Si  $\Delta n = 0$ , on aura :  $K_p = K_c = K_x = K_n$



## 5- Variation de la constante d'équilibre en fonction de la température :

### Loi de VAN'T OFF

La constante de l'équilibre varie avec la température T selon la relation :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Si  $\Delta H$  est constante entre deux températures  $T_1$  et  $T_2$ , on peut intégrer cette relation.

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT = \ln K_p \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{\Delta H}{R} \left( -\frac{1}{T} \right) \Big|_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

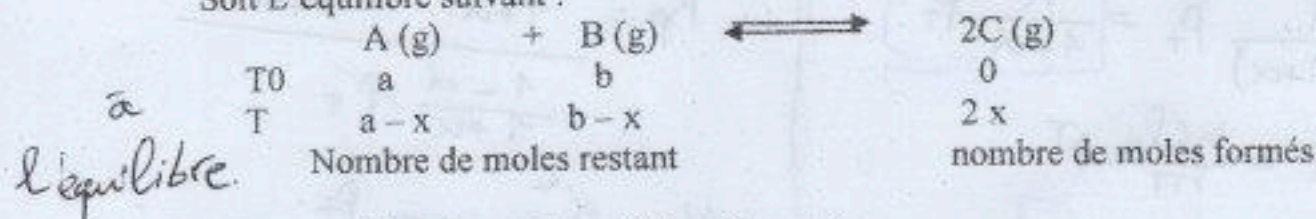
$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

## 6- Composition du système à l'équilibre :

On peut exprimer l'état d'équilibre à partir de l'état initial en nombre de moles, en concentrations ou en pressions partielles, mais on utilise surtout le coefficient de dissociation  $\alpha$ .

a- On utilise le nombre de moles :

Soit l'équilibre suivant :



La composition du système à l'équilibre est :

$$n_A = a - x$$

$$n_B = b - x$$

$$n_C = 2x$$

$$n_T = n_A + n_B + n_C = a - x + b - x + 2x = a + b$$

$$n_T = n_A + n_B$$

$$K_h = \frac{n_C^2}{n_A \cdot n_B} = \frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)}$$

$$K_x = \frac{X_C^2}{X_A \cdot X_B}$$

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

$$X_C = \frac{n_C}{n_T} = \frac{2x}{a+b}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{a-x}{a+b}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_T} = \frac{b-x}{a+b}$$

$$K_2 = \frac{\left( \frac{2x}{a+b} \right)^2}{\frac{a-x}{a+b} \cdot \frac{b-x}{a+b}} = \frac{4x^2}{(a-x)(b-x)}$$



b - On utilise le coefficient de dissociation  $\alpha$  :

**Définition :**

Le coefficient de dissociation  $\alpha$  est le nombre de moles dissocié du réactif sur le nombre de moles initial de ce réactif, et on pose :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de moles dissocié}}{\text{Nombre de moles initial}}$$

$$(0 \leq \alpha \leq 1)$$

**Exemple 1 :**



$$\alpha = \frac{x}{n_0}$$

$$x = n_0 \alpha$$

$$t_0 \quad n_0$$

$$0 \quad 0$$

$$t \rightleftharpoons n_0 - x$$

$$x$$

$$x$$

$$n_{T \rightleftharpoons} = n_0 - n_0 \alpha + n_0 \alpha + n_0 \alpha$$

$$n_i \Rightarrow t \rightleftharpoons n_0 - n_0 \alpha$$

$$n_0 (1 - \alpha)$$

$$n_0 \alpha$$

$$n_0 \alpha$$

$$n_{T \rightleftharpoons} = n_0 + n_0 \alpha = n_0 (1 + \alpha)$$

$$K_p = P$$

On exprime la constante de l'équilibre  $K_p$  en fonction de  $\alpha$  :

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \quad P_i = X_i P_T \quad X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = X_{\text{PCl}_3} P_T = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_T} P_T$$

$$P_{\text{PCl}_3} = \frac{n_0 \alpha}{n_0 (1 + \alpha)} P_T = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_T$$

$$P_{\text{Cl}_2} = X_{\text{Cl}_2} P_T = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_T} P_T$$

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{n_0 \alpha}{n_0 (1 + \alpha)} P_T = \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_T$$

$$P_{\text{PCl}_5} = X_{\text{PCl}_5} P_T = \frac{n_{\text{PCl}_5}}{n_T} P_T$$

$$= \frac{n_0 (1 - \alpha)}{n_0 (1 + \alpha)} P_T$$

$$P_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_T$$

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \quad P_i = X_i P_T \quad X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{1 + \alpha} P_T \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_T}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_T}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)(1 + \alpha)} P_T$$

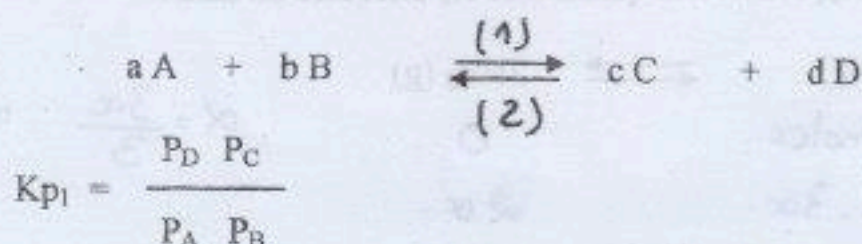
$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_T$$

$$\text{Si } (\alpha \ll 1)$$

$$K_p = \frac{\alpha^2 P_T}{[K_p] P_T}$$



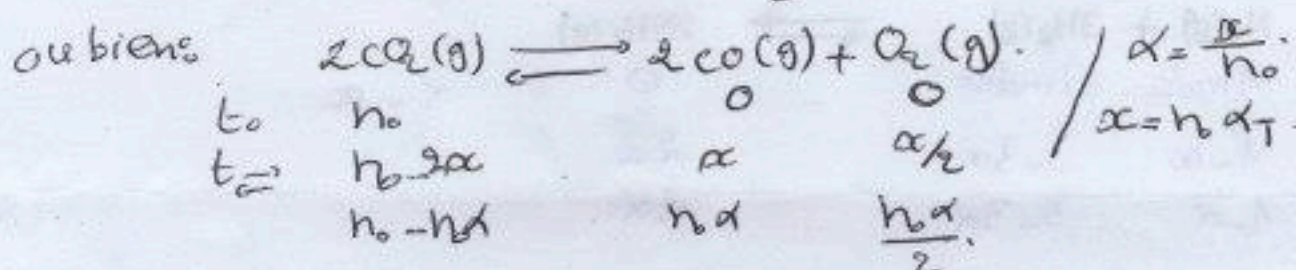
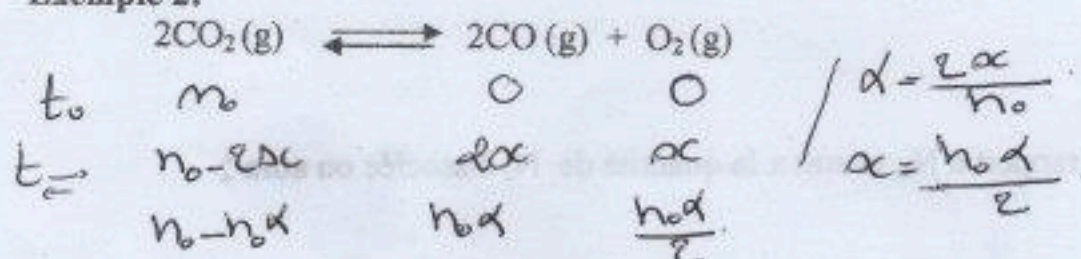
**Conventions :** Les valeurs de la variation des énergies et de la constante d'équilibre sont données pour la réaction dans le sens (1).



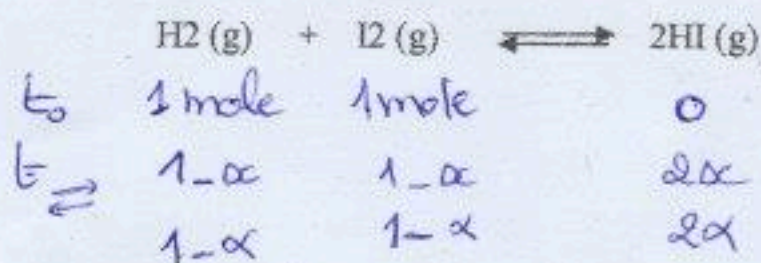
La constante dans le sens (2) sera :  $K_{p2} = \frac{P_A P_B}{P_C P_D}$  Donc :  $K_{p2} = \frac{1}{K_{p1}}$

Si  $\Delta G < 0$  dans le sens 1, elle sera positive ( $\Delta G > 0$ ) dans le sens 2.

**Exemple 2:**



**Exemple 3:** deux réactifs avec le même nombre de moles :



$$\alpha = \frac{\alpha}{1}$$

$$\frac{n_i}{n_T}$$

$$n_{T\infty} = 1 - \alpha + 1 - \alpha + 2\alpha$$

$$n_{T\infty} = 2$$

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} P_{I_2}} = \frac{(\alpha P_T)^2}{\frac{1-\alpha}{2} P_T \cdot \frac{1-\alpha}{2} P_T}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

$\alpha \ll 1$

$$K_p = 4\alpha^2$$

$$P_{HI} = X_{HI} P_T$$

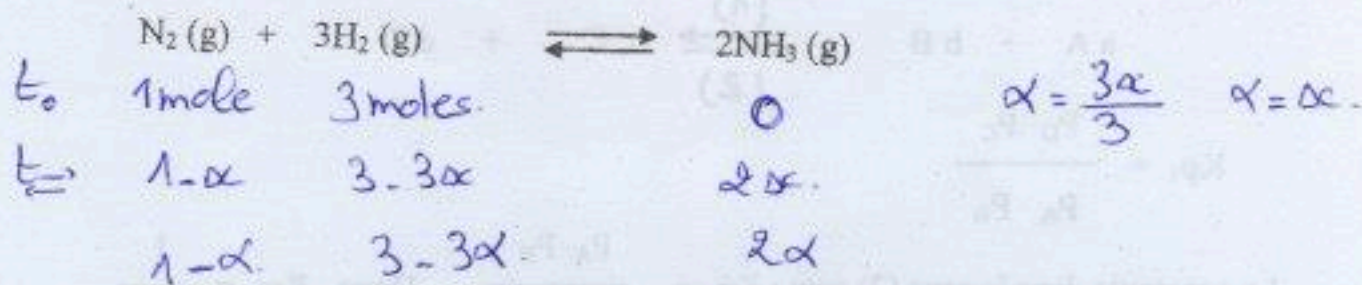
$$P_{HI} = \frac{2\alpha}{2} P_T = \alpha P_T$$

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{1-\alpha}{2} P_T$$

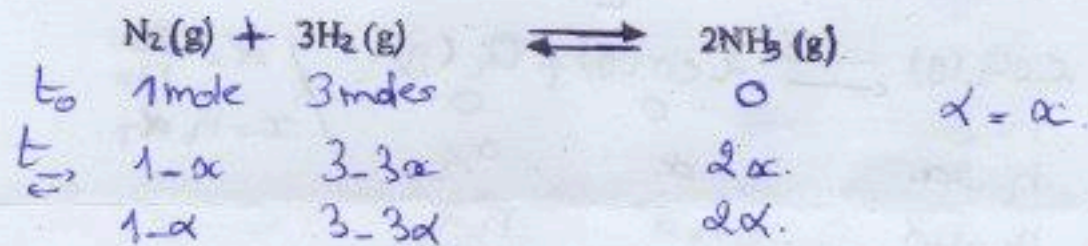


**Exemple 4 :** deux réactifs avec des nombres de moles différents :

- On raisonne par rapport à  $H_2$ , et soit  $x$  la quantité de  $H_2$  dissociée on aura :



- On raisonne par rapport à  $N_2$ , et soit  $x$  la quantité de  $N_2$  dissociée on aura :





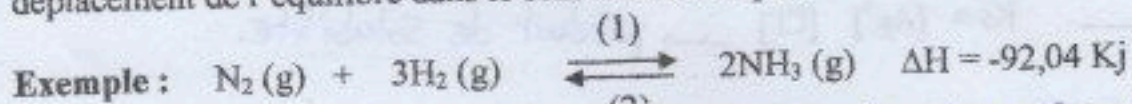
## 7- Les lois de déplacement d'un équilibre :

### Loi générale :

« Toute modification d'un facteur d'un équilibre réversible, entraîne le déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré ».

### 1- Influence de la température : Loi de VAN' TOFF

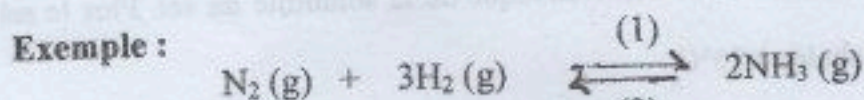
Une élévation de la température à pression constante, provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique. Une diminution de la température provoquera le déplacement de l'équilibre dans le sens exothermique.



Si T augmente... *Se déplace dans le sens endo donc sens (2)*  
Si T diminue... *exothermique donc sens (1)*

### 2- Influence de la pression : « Loi de Lechatelier »

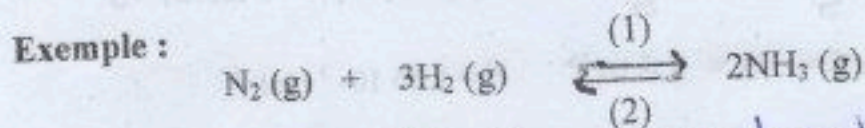
Une augmentation de la pression provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses (le volume diminue). Une diminution de la pression provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeuses (le volume augmente).



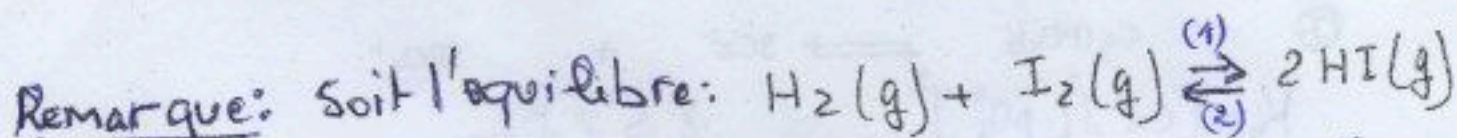
Si P augmente... *Se déplace dans le sens où  $\Delta n \downarrow \Rightarrow$  sens (1)*  
Si P diminue...  *$\Delta n \uparrow \Rightarrow$  sens (2)*

### 3- Influence de la concentration des constituants :

Une augmentation de la concentration d'un constituant provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la substance ajoutée. Une diminution de la concentration provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de l'apparition de la substance retirée.



Si on ajoute de l'azote  $\text{N}_2$  l'équilibre se déplace... *dans le sens de la disparition  $\text{N}_2 \Rightarrow$  sens (1)*  
Si on enlève une quantité de  $\text{NH}_3$  l'équilibre se déplace... *l'apparition  $\text{NH}_3 \Rightarrow$  sens (2)*



si P augmente vu que  $\Delta n = 0$  donc la pression n'a aucun effet sur l'équilibre



## VIII Les sels en solution :

### 1- Etude des sels peu solubles : (le produit de solubilité)

Dans cette catégorie de sels seule une très faible concentration passe à l'état dissous. La précipitation de ces sels dans l'eau est immédiate et on a en présence à chaque fois le solide avec les ions dissous. L'équilibre sera hétérogène.

**Exemple :**

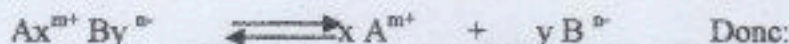


$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} \quad K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \rightarrow \text{produit de solubilité.}$$

$K_s$  : Le produit de solubilité du sel, il ne dépend que de la température.

$$\text{A } 25^\circ\text{C } K_s(\text{AgCl}) = 1.6 \cdot 10^{-10}$$

**Généralisation :** Soit un sel  $\text{Ax}^{m+}\text{By}^{n-}$ , l'équilibre sera :



$$K_s = [\text{A}^{m+}]^x [\text{B}^{n-}]^y \quad \text{ainsi pour le sulfure d'argent } \text{Ag}_2\text{S: } \text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}]$$

$$pK_s = -\log K_s$$

**Remarque :** Le produit de solubilité  $K_s$  est une caractéristique de la solubilité du sel. Plus le sel est soluble plus  $K_s$  est grand.

Les produits de solubilité  $K_s$  sont tabulés à  $25^\circ\text{C}$  :

Halogénures	$K_s$	Autres sels	$K_s$	Hydroxydes	$K_s$
$\text{CaF}_2$	$3.4 \cdot 10^{-11}$	$\text{BaSO}_4$	$10^{-10}$	$\text{Fe(OH)}_3$	$10^{-36}$
$\text{AgCl}$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	$\text{PbSO}_4$	$10^{-8}$	$\text{Cu(OH)}_2$	$10^{-19}$
$\text{Ag}_2\text{Cl}_2$	$10^{-28}$	$\text{HgS}$	$10^{-52}$	$\text{Mg(OH)}_2$	$10^{-11}$

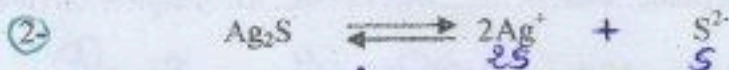
**2- La solubilité :** On caractérise un sel peu soluble par son produit de solubilité  $K_s$  ou bien par la solubilité.

**Définition :** La solubilité d'un sel est le nombre de moles de ce sel qu'on peut dissoudre dans un litre d'eau pure. Elle est notée  $S$  et elle est exprimée en mole/litres (mole/l) ou en grammes/litres (g/l).

**Exemple :**



$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S^2 \quad \text{Donc } S = \sqrt{K_s} = 1.6 \cdot 10^{-5} \quad S = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$



$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{2-}] = (2S)^2 S = 4S^3$$



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$K_s = (3S)^3 (2S)^2 = 27S^3 \times 4S^2$$

$$K_s = 108 S^5$$

$$S^5 = \frac{K_s}{108}$$

$$\log S^5 = \log \frac{K_s}{108}$$

$$5 \log S =$$



**Remarque:** Pour l'équilibre:



$$K_s = [A^+][C^-]$$

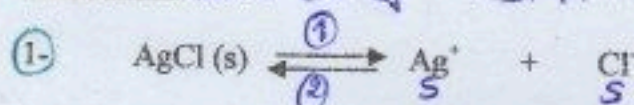
- Si  $[A^+][C^-] > K_s$  : il y a précipitation du corps sous forme de solide.  
 Si  $[A^+][C^-] < K_s$  : le corps reste dissous.  
 Si  $[A^+][C^-] = K_s$  : il y a saturation.

- Donc une solution doit toujours vérifier :  $[A^+][C^-] \leq K_s$ . Autrement elle sera saturée et il y aura précipitation.

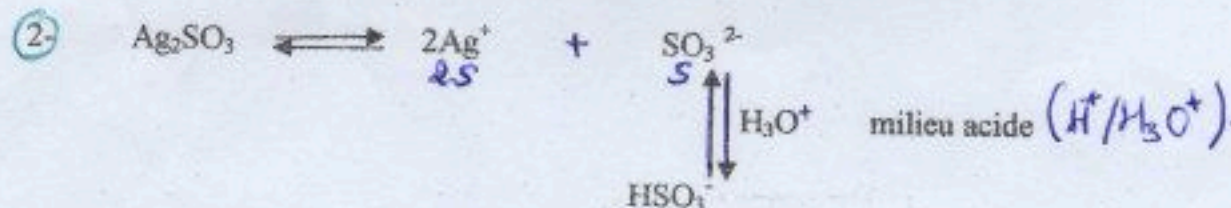
### 3-Déplacement de l'équilibre de solubilité :

Comme tout équilibre, l'équilibre entre le sel solide et ses ions peut subir des déplacements sous l'influence de la température et ceci dépendra du signe de l'enthalpie. Ainsi que sous l'influence de la concentration et ce sera l'effet d'ions communs.

**Exemples :**  $\Delta H = 82 \text{ kJ}$ . - Si  $T \uparrow \Rightarrow$  se déplace dans le sens endo  $\Rightarrow$  sens ① et la solubilité  $\uparrow$



Si on introduit dans la solution de l' $AgNO_3$  on aura  $[Ag^+] \uparrow$  donc l'équilibre se déplacera dans le sens ②  $\Rightarrow$  la solubilité  $\downarrow$ .



Donc  $[SO_3^{2-}] \downarrow$  l'équilibre se déplacera donc dans le sens de l'apparition de  $SO_3^{2-} \Rightarrow$  sens ① la solubilité  $\uparrow$ .

### \* Exercice :

- ① la solubilité de  $CuI$  est  $10^{-6} \text{ mole/l}$  à  $25^\circ C$  calculer le produit de solubilité  $K_s$  du sel.  
 ② le  $pK_s$  à  $25^\circ C$  de  $MgSO_4$  est égal à 2,26 calculer la solubilité du sel, donner la en g/l.  $Mg(24) \quad S(32) \quad O(16)$ .  
 que fera la solubilité de  $MgSO_4$  si on ajoute de l'acide.