



UNIVERSITE BADJI-MOKHTAR ANNABA
Faculté des Sciences, Département de Chimie



**Module: Thermodynamique et
Cinétique Chimique**

Chapitre I. Généralités sur la thermodynamique: rappels, introduction de notion de potentiel chimique et application à la réaction chimique.

Chapitre II. Les équilibres chimiques: équilibre homogène, équilibre hétérogène

Chapitre III. Le corps pur: Le corps pur sous une phase: le gaz parfait, le gaz réel, l'écart du gaz parfait, le corps pur à l'état condensé, le corps pur sur plusieurs phases, lois générales d'équilibres, règles des phases, vaporisation, sublimation,,,

Chapitre IV. Les solutions: les solutions sous une phases, les grandeurs molaires partielles, grandeurs de mélange, les solutions idéales, réelles. Les solutions sous plusieurs phases, Diagramme d'équilibre liquide-vapeur, Diagramme d'équilibre liquide-solide

Partie Cinétique Chimique

I. Réactions chimiques homogènes

Chapitre I. Vitesse de réaction: mesure, expressions, ordre, influence de T

Chapitre II. Réaction d'ordre simple: détermination de l'ordre global, et les ordres partiels, méthode d'intégration, méthode différentielle, ordre en fonction du temps, et en fonction de la concentration initiale

Chapitre III. Réactions composés

Chapitre IV. Théorie de l'acte élémentaire

II. Réactions chimiques hétérogènes

Chapitre V. Catalyse hétérogène

Chapitre VI. Réactions hétérogènes

Références bibliographique:

M, Chabanel et B, ILLIEN, *Thermodynamique*, Ed, Ellipses, Paris, **2011**

A, GRUGER, *Thermodynamique et équilibres chimiques*, cours et exercices corrigés, 2nd éd, Dunod, **2004**

J-C, DECHAUX, L, DELFOSSE, A, PERCHE, *Problème de cinétique chimique*, Ed, Masson et Armand Colin, Scientifique Intér-éditions

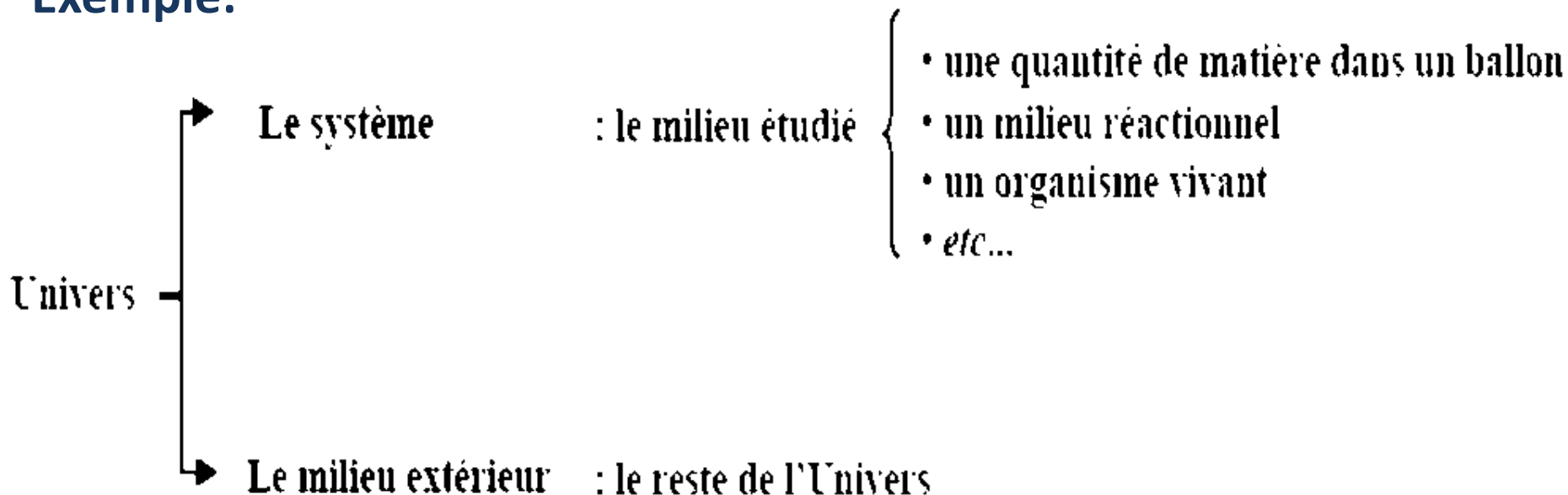
Chapitre I. Généralités sur la thermodynamique

La thermodynamique est la science des échanges d'énergie entre les **systèmes**, ou entre les systèmes et le milieu extérieur, lors de la transformation de la matière.

Les concepts de la thermodynamique

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

Exemple:



Système ouvert

échange de chaleur,
travail, matière
avec le milieu
extérieur



$$dm \neq 0, \delta w \neq 0, \delta Q \neq 0$$

Système fermé

Pas de
transfert de
matière avec
l'extérieur

$$dm = 0, \delta w \neq 0, \delta Q \neq 0$$



Types de systèmes

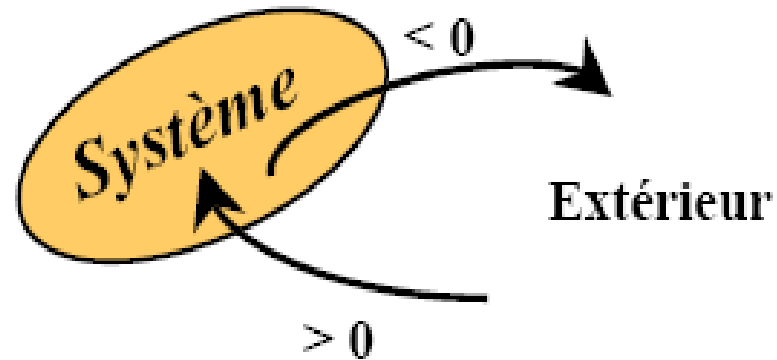
Système isolé

Pas de transfert de
chaleur, travail,
matière

$$dm = 0, \delta w = 0, \delta Q = 0$$



- Convention de signe :

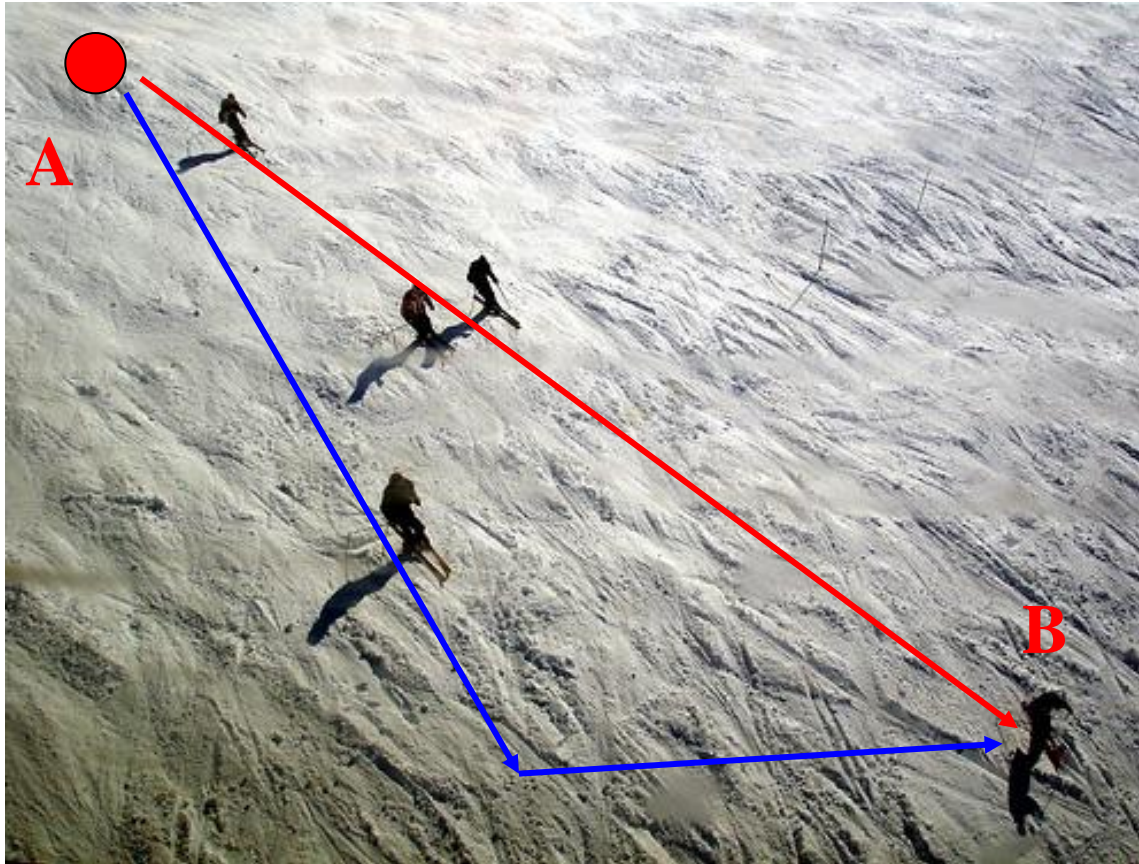


- l'énergie reçue par le **système** est **positive**
- l'énergie fournie par le **système** est **négative**

Etat d'un système:

Un système est caractérisé par des **variables d'état** (**Grandeurs physiques**): P , V , T , nombre de moles n , densité d , etc... ou lors d'une transformation de l'état initial A à l'état final B , sa variation est indépendante du chemin parcouru .

Par exemple: si le **système** est un individu se déplaçant sur une pente du point A jusqu'au point B, l' **énergie potentielle** pourra être considérée comme une grandeur d'état qui ne dépend pas de la distance parcourue, elle dépend que de l'état initial et final.



Grandeurs physiques (variables d'état)

Grandeurs extensives:

Proportionnelles à la quantité de la matière. Définies pour l'ensemble du système.

Si un système est divisé en i sous systèmes, la grandeur extensive est la somme des grandeurs de ses sous systèmes: $X = \sum x_i$

$$m = \sum m_i; V = \sum v_i; n = \sum n_i$$

ainsi que les **fonctions d'état**:

- U (énergie interne),
- F (énergie de Helmholtz ou énergie libre),
- H (enthalpie), - G (énergie de Gibbs ou enthalpie libre) et S (entropie)

Grandeurs intensives:

Ne dépendent pas de quantité de matière: $\neq f(n)$. Définies en chaque point d'un système


$T, p, \rho,$
et μ (potentiel chimique)



**Les variables intensives
ne sont pas additives**

Exp: Si on mélange l'eau à 20°C et de l'eau 50°C, On obtient pas l'eau à 70°C

Rappel

Etat d'équilibre thermodynamique  les variables d'état sont invariables (constantes) en tout point du système.

Définitions:

- Deux systèmes sont en **équilibre thermique** quand leur **température est identique**.
- Deux systèmes sont en **équilibre mécanique** quand leur **pression est identique**.
- Deux systèmes sont en **équilibre chimique** quand leur **potentiel chimique est identique**.

Un système est en **équilibre thermodynamique** quand il est la fois en équilibre **thermique, mécanique et chimique**.

Transformation d'un système:

Sous l'influence d'échanges ou transferts d'énergie entre le système et le milieu extérieur, le système évolue et les variables d'état du système sont **modifié**.

On dit que le système se transforme ou change d'état, en passant d'un état d'équilibre(1) à un autre état d'équilibre (2).



Transformation **isotherme** : se fait à $T = \text{cte}$

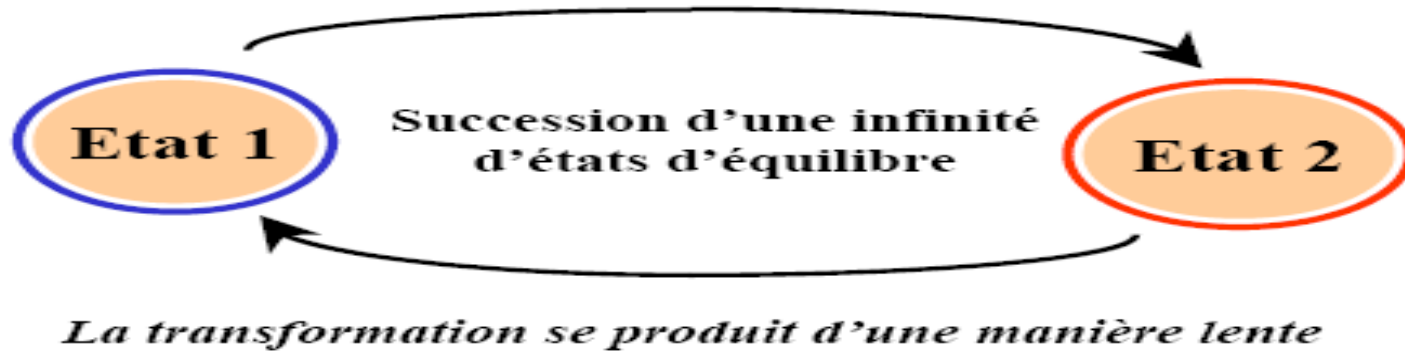
" **isobare** : se fait à $P = \text{cte}$

" **isochore** : se fait à $V = \text{cte}$

Transformation **adiabatique**: s'effectue sans échange de chaleur avec le milieu extérieur , exemple: un calorimètre (système isolé).

Transformation réversible :

Une transformation est réversible si elle est réalisable en sens inverse, et le système est à l'équilibre à tout instant du processus.



Transformation irréversible :

transformation spontanée, naturelle. On ne peut pas l'arrêter, ni l'inverser (réaction dans un seul sens \longrightarrow)

Transformation renversible :

Transformation inverse (\longleftarrow)

Les principes de la thermodynamique

Premier principe de la thermodynamique :

Enoncé :

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction d'état extensive et conservative appelée **Energie Interne U.**

✓ La variation **ΔU** de cette fonction pour passer d'un état A à un état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Expression mathématique:

La fonction Energie Interne **U** est définie comme la somme Travail **W** + Chaleur **Q** :

$$\Delta U_{\text{syst}} = W_{\text{éch}} + Q_{\text{éch}}$$

- Pour une transformation infinitésimale (élémentaire), l'énoncé du 1^{er} principe devient :

$$dU_{\text{syst}} = \delta W + \delta Q$$

➤ **W** est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation. On ne considère que le travail contre les forces de pression çad selon la transformation (réversible ou irréversible).

- **Q** est la quantité de chaleur qui passe d'un corps à un autre, sous l'effet d'une différence de température , on la mesure en joules (J).

Expression de la chaleur

$$\delta Q = C dT$$

- -Une transformation adiabatique se fait sans échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur : $\delta Q = 0$.
- Chaleur de réaction pour une transformation **isochore**

$$\delta Q_V = n.C_V dT \longrightarrow Q_V = \int n.C_V dT$$

- Chaleur de réaction pour une transformation **isobare**

$$\delta Q_P = n.C_P dT \longrightarrow Q_P = \int n.C_P dT$$

✚ Cp et Cv sont des coefficients appelés capacité calorifique.

- **Soit molaire** (Cp est exprimé en J mol⁻¹ K⁻¹)
- **Soit massique** (Cp est exprimé en J g⁻¹ K⁻¹)

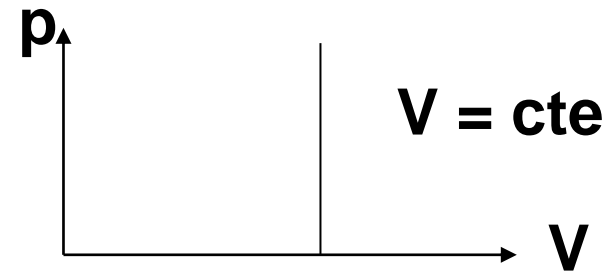
Expression du travail

$$\delta W = -pdV$$

$$\rightarrow W = -\int pdV$$

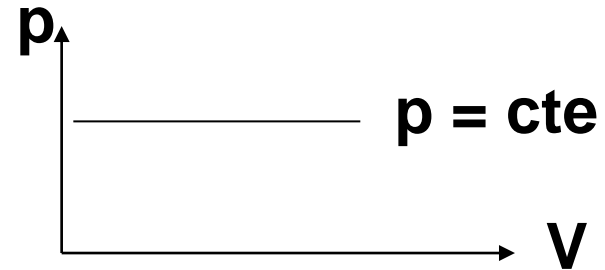
1) $V = \text{cte}$, processus isochore

$$W = 0$$



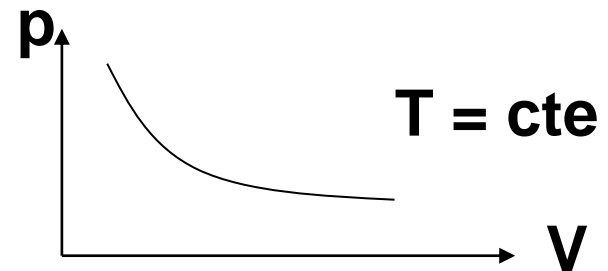
2) $p = \text{cte}$, processus isobare

$$W = -p(V_2 - V_1)$$



3) $T = \text{cte}$; processus isotherme

$$\Delta U = 0 \rightarrow W = -Q$$

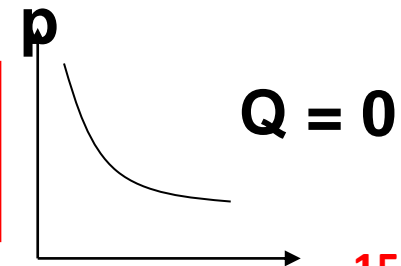


4) $dQ = 0$; processus adiabatique

$$\Delta U = W$$
$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1)$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$$

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$



Fonction Enthalpie H

Cette fonction est aussi une fonction d'état .

La variation de l'enthalpie ΔH pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Cette fonction Enthalpie est définie par : $H = U + PV$

→ $dH = dU + PdV + VdP$ Or $dU = \delta Q + \delta W$ et $\delta W = -PdV$

d'où : $dH = \delta Q - PdV + PdV + VdP \rightarrow dH = \delta Q + VdP$

➤ Si la transformation est isobare ($P = \text{Cte}$, $dP = 0$)

soit $dH = \delta Q_p = C_p dT$

➤ ΔH correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la réaction est effectuée à pression constante, donc :

$$\Delta H = Q_p$$

Par convention :

- * Pour une réaction endothermique (qui se fait avec absorption de la chaleur), l'enthalpie correspondant $\Delta H > 0$.
- * Pour une réaction exothermique (qui se fait avec dégagement de la chaleur), l'enthalpie correspondant $\Delta H < 0$.

Unité de H : J.mol⁻¹

Deuxième principe de la thermodynamique:

- ➔ Premier principe: conservation de l'énergie,
aucun renseignement sur l'évolution du système

Enoncé du second principe

- ✓ Tout système thermodynamique possède une fonction d'état **S** appelée entropie qui est une grandeur extensive et non conservative.
- ✓ Pour une transformation infinitésimale quelconque qui se fait à une température T on a :

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

Signification physique de l'entropie :

L'entropie S mesure le désordre du système :

- plus le désordre augmente, plus S croît et $\Delta S > 0$,
- plus le désordre diminue, plus S décroît et $\Delta S < 0$.

L'unité de l'entropie est cal.K⁻¹

3^{ème} principe (ou principe de NERST)

Enoncé : L'entropie de tout corps cristallisé pur, pris dans son état allotropique le plus stable, est nulle en 0°K absolu.

$$S^0_{0K} = 0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

L'**allotropie**: la faculté ou le pouvoir d'existence de certains corps simple sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires.

Exemple : Carbone (charbon; Graphite; Diamant....)

Conséquences:

- 1) A 298 K, pour tous les composés $S^0 > 0$.
- 2) L'entropie mesure le degré d'ordre d'un système; elle croît lorsque l'on passe de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux.
- 3) Signification statistique de l'entropie: l'entropie mesure l'état de désordre du système. Plus l'entropie est grande, plus le désordre est important.
- 4) L'entropie du système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

5) A p=cte et en absence de transformation de matière

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

$$dS = C_p \frac{dT}{T}$$

Soit pour 1 mol de corps i pur (نقي)
(noté *)

$$dS_i^* = C_{p_i} \frac{dT}{T}$$

Par intégration:

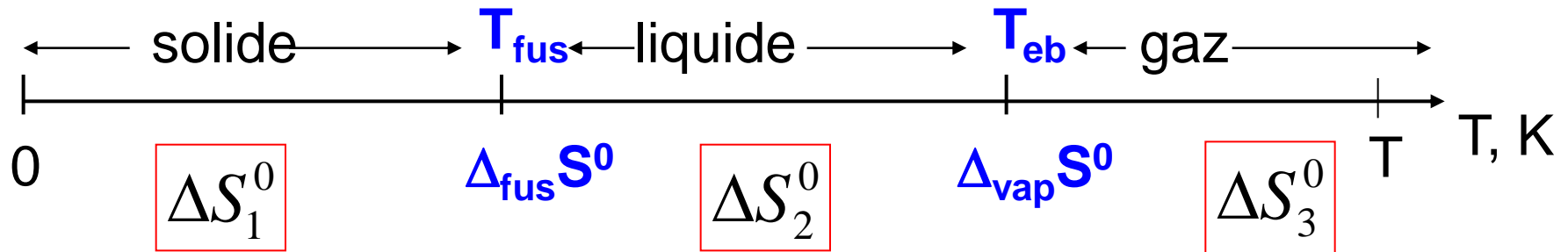
$$S_i^*(T) = S_i^*(298) + C_p \frac{\ln T}{298}$$

A p = p⁰:

$$S_i^*(T) = S_i^*(298K) + C_p^0 \frac{\ln T}{298}$$

Exemple de Calcul de l'entropie molaire d'un corps pur.

- Soit une transition solide – liquide et de liquide – gaz à $p = \text{cte}$



$$S^0(T) - S^0(0) = \Delta S_1^0 + \Delta_{\text{fus}} S^0 + \Delta S_2^0 + \Delta_{\text{vap}} S^0 + \Delta S_3^0$$

1) $0 \Leftrightarrow T_{\text{fus}}$

$$\Delta S_1^0 = \int_0^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m}^0(\text{solide})}{T} dT$$

$C_{p,m}^0$ - est la capacité calorifique molaire du solide à $p = \text{cte}$

- 2) À T_{fus} : La fusion s'effectue à T_{fus} et met en jeu l'enthalpie molaire de fusion $\Delta_{\text{fus}}H^0$

$$\Delta_{\text{fus}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^0}{T_{\text{fus}}}$$

- 3) $T_{\text{fus}} \Leftrightarrow T_{\text{eb}}$

$$\Delta S_2^0 = \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_{p,m}^0(\text{liquide})}{T} dT$$

$C_{p,m}^0$ - est la capacité calorifique molaire du liquide à $p = \text{cte}$

- 4) À T_{eb} : La vaporisation du corps pur sous $p = \text{cte}$ le transforme en gaz parfait et s'effectue à T_{eb} . Cette transformation met en jeu l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H^0$

$$\Delta_{\text{vap}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{T_{\text{eb}}}$$

$$5) \quad T_{eb} \Rightarrow T$$

$$\Delta S_3^0 = \int_{T_{eb}}^T \frac{C_{p,m}^0(gaz)}{T} dT$$

$C_{p,m}^0$ - est la capacité calorifique molaire du gaz à $p = \text{cte}$

$$S^0(T) - S^0(0) = \Delta S_1^0 + \Delta_{fus} S^0 + \Delta S_2^0 + \Delta_{vap} S^0 + \Delta S_3^0$$

Cas particulier: l'enthalpie molaire de transition de phase solide.
transformations entre les phases cristallographiques Solide1 –
Solide 2 à $T_{t.p}$ (température de transition de phase) et met en
jeu

$$S_T = \int_0^{T_{t.ph.}} \frac{C_{p,m}^0(solide1)}{T} dT + \frac{\Delta H_{t.ph.}}{T_{t.ph.}} + \int_{T_{t.ph.}}^{T_1} \frac{C_{p,m}^0(solide2)}{T} dT$$

Fonction Enthalpie Libre G : (énergie de Gibbs)

On définit la fonction enthalpie libre ou énergie de Gibbs **G** :

$$G = H - TS \quad \longrightarrow \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

On définit aussi : $dG = VdP - SdT$

Cette fonction est aussi une fonction d'état.

Cette fonction **G** est utilisée pour prévoir comment évoluera un système.

Application aux réactions chimiques

Soit la réaction chimique :



On peut définir pour cette réaction un $\Delta_R H$ un $\Delta_R S$ et par suite un $\Delta_R G$.

Loi de Hess

Critères d'évolution (à P=Cte)

- Si $\Delta_R G > 0$:

La transformation est thermodynamiquement défavorisée :

Réaction non spontanée

- Si $\Delta_R G < 0$:

La transformation est thermodynamiquement favorisée :

Réaction spontanée

- Si $\Delta_R G = 0$

On est à l'état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution du système

Toute réaction chimique ne peut progresser que si l'enthalpie libre du système réactionnel diminue.

Lorsque cette fonction atteint un minimum, le système est à l'équilibre.

La fonction $G(T,p)_{(sys)}$ permet donc de définir le sens de la réaction et son positionnement à l'équilibre. C'est la fonction la plus importante pour l'étude des **équilibres chimiques**.

Variation de la fonction G.

1) Système de composition constante.

$n_B = \text{cte}$; $dn_B = 0$; (sans variation de la quantité de matière)

Par définition l'enthalpie libre : $G = H - TS \Rightarrow dG = dH - SdT - TdS$

✚ Pour une transformation thermodynamique, et d'après le premier ppe :

$$dH = \delta Q + VdP$$

Voir Diapo 16 et 18

✚ Si le système d'étude est en équilibre thermodynamique on a :

$$\delta Q = TdS$$

$$\Rightarrow dH = TdS + VdP \quad \Rightarrow \quad \boxed{dG = VdP - SdT}$$

$$\text{Or } G = f(P, T) \Rightarrow \boxed{dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT}$$

$$\text{On en déduit alors : } \boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S}$$

Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux (Gaz parfait).

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

$$\text{Pour une mole de gaz parfait} \Rightarrow PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P} \Rightarrow \int dG = RT \int \frac{dP}{P} \Rightarrow G - G^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\text{d'où} \quad G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$P^\circ = 1 \text{ atm} \Rightarrow G = G^\circ + RT \ln P$$

$$\text{Pour } n \text{ moles on aurait : } G = nG^\circ + nRT \ln P$$

Relation entre G et l'activité a :

$$G_{X(T)} = G^\circ_{X(T)} + RT \ln P/P^\circ = G^\circ_{X(T)} + RT \ln a_X$$

$a_{(X)}$: activité du constituant (X)

Solide pur : $a_{(X)} = 1$

Liquide pur : $a_{(X)} = 1$

Solution : $a_{(X)} = \frac{C_i}{C^0}$ ← *concentration*
 ← *concentration de référence = 1 mol.L⁻¹*

Gaz parfait : $a_{(X)} = \frac{P_i}{P^0}$ \leftarrow *pression de référence*
 $= 1 \text{ bar}$

2) Système de composition variée

Les fonctions thermodynamiques = $f(n_B)$ $n_B \neq \text{cte}$ et $dn_B \neq 0$.

RAPPEL: Pour une fonction d'état $X = f(U, V, n_A, n_B, n_C)$:
 dX est une différentielle totale exacte:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial U} \right)_{V, n_B} dU + \left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_{U, n_B} dV + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{U, V, n_{A \neq B}} dn_B$$

Définition : Différentielle totale du 1er ordre

On appelle différentielle totale du 1er ordre d'une fonction $f(x, y)$ l'expression :

$$df(x, y) = df = f'_x dx + f'_y dy \text{ (2 variables)}$$

$$df(x, y, z) = df = f'_x dx + f'_y dy + f'_z dz \text{ (3 variables)}$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_{A \neq B}} dn_B$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_{A \neq B}} dn_B$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_{A \neq B}} dn_B$$

avec : $\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S,V,n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S,p,n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_{A \neq B}}$.

Les paramètres intensifs p et T pouvant être facilement fixés par l'opérateur,

seule la relation $\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_{A \neq B}}$ est utilisée.

μ : est le potentiel chimique d'un corps

Définition 1

Le **potentiel chimique** μ_B du **constituant B** dans une phase déterminée est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B, grandeur intensive ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

G enthalpie libre du système (J)

n_B quantité de matière de l'espèce B (mol)

- La relation :
$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}} dn_B$$
$$= Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B$$

pour un système maintenu à p et T constantes,

$$G = \sum_B n_B \mu_B$$

Définition 2

L'enthalpie libre pour **une mole** d'un constituant (**enthalpie libre molaire**) est appelé **potentiel chimique du constituant B**

Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur B s'exprime par la relation :

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

μ_B^0 potentiel chimique standard de l'espèce B ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

p , pression de la phase gazeuse, et

p_0 , pression standard, sont de la même unité

R constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T température en kelvin (K)

A Revoir par la suite !!!!!

Chapitre II: Les équilibres chimiques

I. définition des équilibres chimiques

Un système isolé, dont les propriétés macroscopiques ne varient pas, est un *système en équilibre*.

L'équilibre des systèmes chimiques se manifeste, selon les substances considérées,

- Après une réaction totale (exemple $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ en présence de l'UV donne HCl);
- Après une réaction incomplète (exemple : réaction d'estérification);
- Ou par l'absence de réaction (exemple : oxygène + azote).

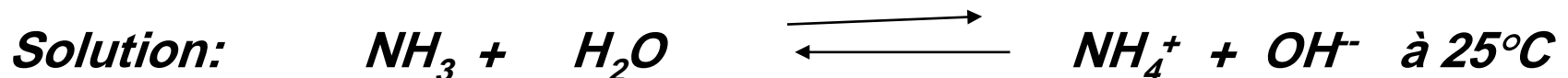
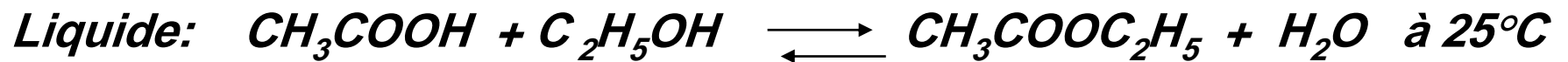
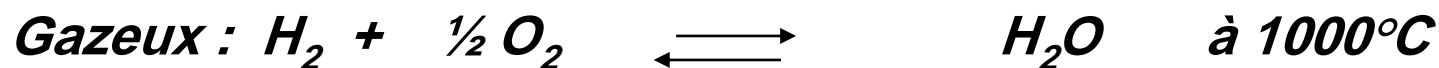
2. Equilibre homogène. Equilibre hétérogène. Phase

L'ensemble des substances en équilibre forme un milieu d'aspect homogène ou d'aspect hétérogène. Selon le cas, on distingue deux types d'équilibres :

2.1 Equilibre homogène contient une seule phase:

Les substances sont toutes à l'état gazeux, ou toutes à l'état liquides entièrement miscibles, ou encore à l'état dissout dans un même solvant

Exemples :

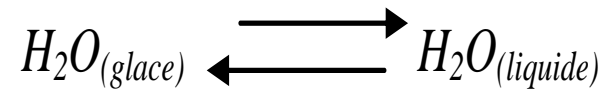
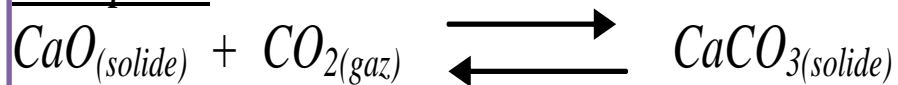


2.2 Équilibre hétérogène

Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, ou de liquides non miscibles, etc, donc le système hétérogène contient plusieurs phases



Exemples :



Les changements d'état physique, ou de structure sont des équilibres hétérogènes.

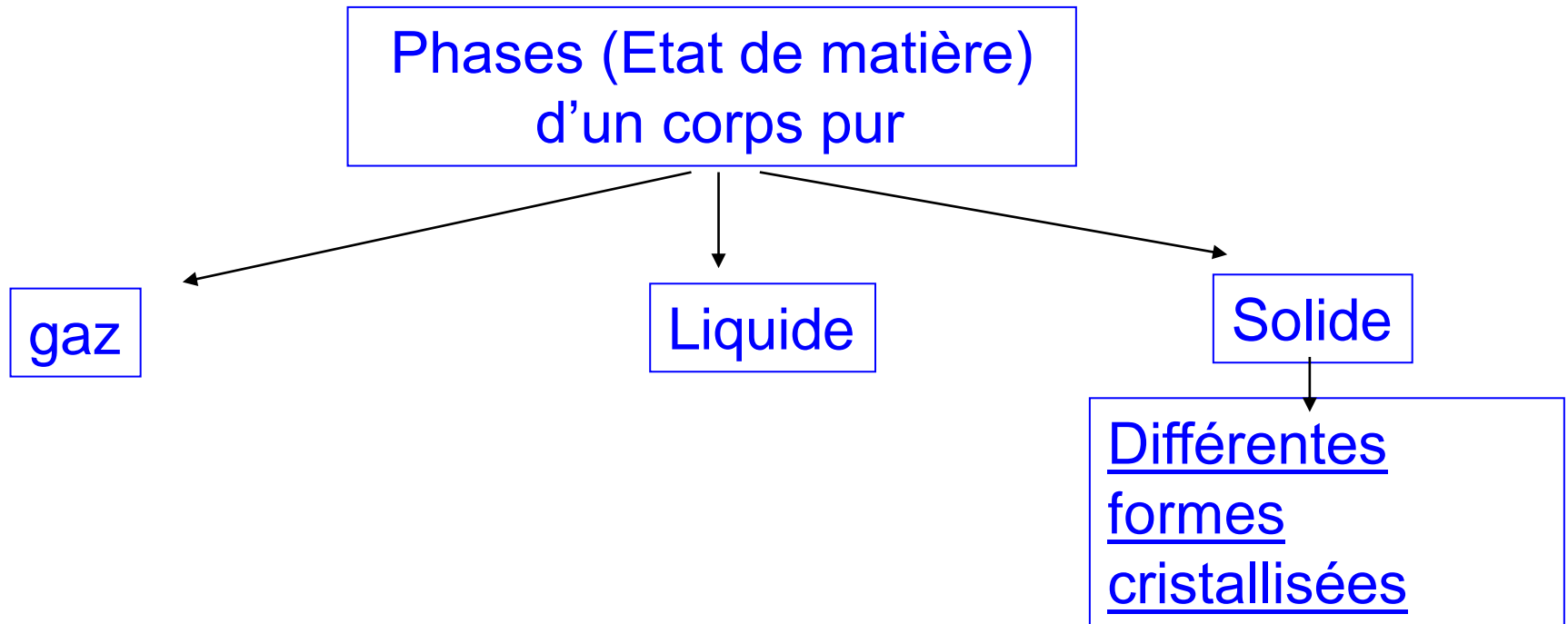
2.3 Phase

Tout ensemble homogène sera désigné par le terme : *phase*

On caractérisera un équilibre par son nombre de parties homogènes ou nombres de phases

Un mélange de gaz forme toujours une seule phase.

Un mélange de solides forme autant de phases que de solides.



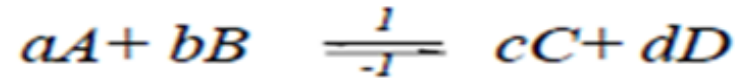
À l'équilibre, un corps pur ne peut être que dans une phase donnée

3. Constante d'équilibre

3.1 Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage

3.2. Quotient de réaction

Considérons la réaction



Le quotient de la réaction est

$$\Phi = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

3.3. Constante d'équilibre

Le quotient de réaction à l'équilibre prend une valeur, appelée constante d'équilibre $K_{(T)}$, ne dépendant que de la température

Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage:

$$\Phi_{eq.} = K_T = \frac{(a_C)_{eq.}^c (a_D)_{eq.}^d}{(a_A)_{eq.}^a (a_B)_{eq.}^b}$$

3.4. Prédiction du sens d'évolution : pour prévoir le sens spontané d'évolution, il faut comparer Φ et $K_{(T)}$:

$\Phi < K_{(T)}$	Sens 1 \rightarrow
$\Phi > K_{(T)}$	Sens -1 \leftarrow
$\Phi = K_{(T)}$	Etat d'équilibre

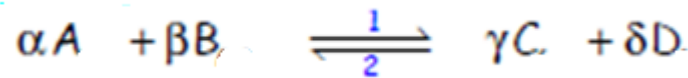
Solide pur : $a_{(X)} = 1$

Liquide pur : $a_{(X)} = 1$

Solution : $a_{(X)} = \frac{C_i}{C^o}$ \leftarrow concentration
concentration de
référence = 1 mol.L⁻¹

Gaz parfait : $a_{(X)} = \frac{P_i}{P^o}$ \leftarrow pression de référence
= 1 bar

K est aussi reliée à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ par la relation :



$$K = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$$

K = constante d'équilibre (nombre sans dimension)

a_A, a_B, a_C et a_D = activités à l'équilibre.

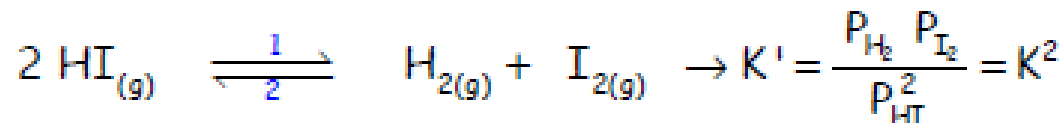
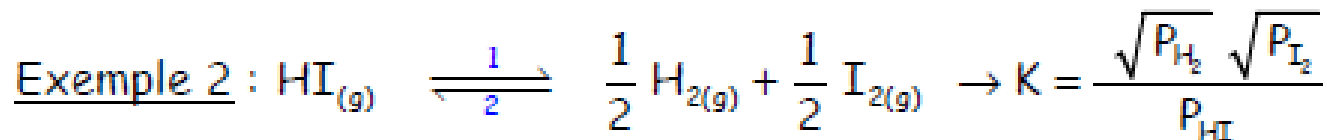
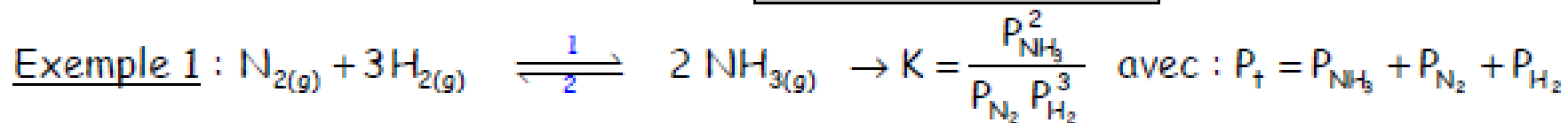
$\Delta_r G^\circ(T)$ = enthalpie libre standard de réaction.

2. Equilibres homogènes en phase gazeuse.



Gaz parfait dans un mélange : $a_i = P_i \rightarrow$

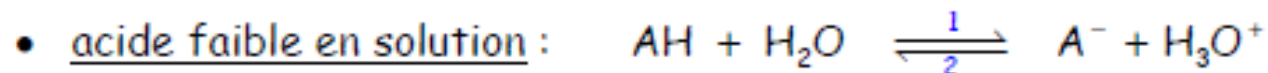
$$K = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$$



La valeur numérique de K dépend de l'écriture de la réaction !

3. Equilibres en solution.

Pour le soluté i dans une solution : $a_i = c_i$; pour le solvant : $a_i = 1$



pour AH : $a_i = c_i$; pour H_2O : $a_i = x_i \approx 1$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad (K_a \text{ constante d'acidité.})$$

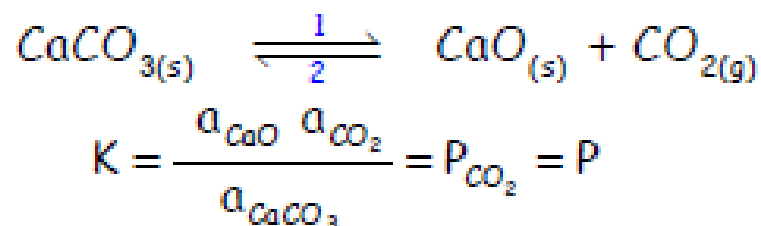


pour Ag^+ et Cl^- , solutés : $a_i = c_i$; pour AgCl , solide : $a_i = x_i \approx 1$ (phase condensée pure)

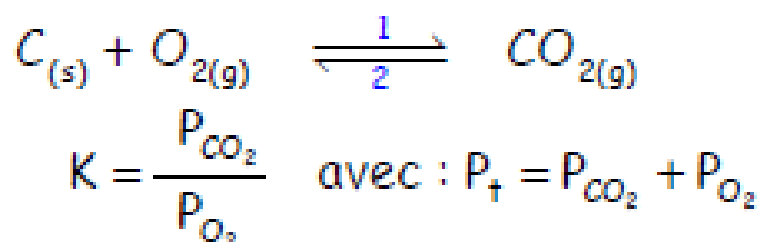
$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (K_s \text{ produit de solubilité.})$$

4. Equilibres hétérogènes.

Exemple 1 :



Exemple 2 :



Exemple 3 :



$$K = \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{avec : } P_t = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HF}}$$

Remarque: Pour l'expression de **K_p**, on ne tient compte que des **P_i** des composés **gazeux**. Par contre, dans l'expression **ΔG**, tous les composants interviennent:

$$\Delta G_r = 2\Delta G(\text{HF}) + \Delta G(\text{ZnO}) - \Delta G(\text{ZnF}_2) - \Delta G(\text{H}_2\text{O})$$

5. relation entre la constante d'équilibre **K_p** et les autres constante d'équilibres

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

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

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

K_p : rapport des pressions partielles, K_n: rapport du nombre de moles,
K_x: rapport de fractions molaires

6. Variation de la concentration d'équilibre avec la T : Equation de Van't HOFF

A l'équilibre : $\Delta G = - RT \ln K$

$$\ln K_a = - \frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K_a}{dT} = - \frac{1}{R} \left[\frac{d(\Delta G_T^\circ / T)}{dT} \right]$$

$$\text{Mais, } \left[\frac{d(\Delta G_T^\circ / T)}{dT} \right] = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Dans le cas d'un gaz parfait, $K_a = K_p$

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

Equation de VAN'T HOFF (1884).

Pour intégrer, on peut supposer que ΔH est constant:

$$\int_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} d(\ln K_P) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \overline{H}^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln K_P \Big|_{K_{P_1}}^{K_{P_2}} = \frac{\Delta \overline{H}^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1} \right) \right] = \frac{\Delta \overline{H}^\circ}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\ln (K_{P_2} / K_{P_1}) = \frac{\Delta \overline{H}^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

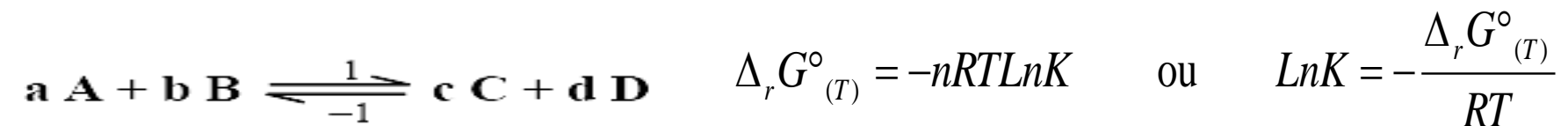
$$R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H^\circ \text{ en J.mol}^{-1}$$

Deux cas :

$\Delta_r H^\circ > 0$: K croît avec la température

$\Delta_r H^\circ < 0$: K décroît avec la température.

4. Facteurs d'équilibre



Si la valeur de l'un des termes $\frac{\Delta_r G^\circ_{(T)}}{RT}$ ou K (K_p ou K_c) varie, l'égalité n'est plus respectée, le système n'est plus en équilibre. Il évolue donc pour atteindre un nouvel équilibre. Le passage d'un état d'équilibre à un nouvel état d'équilibre sous l'influence d'une perturbation extérieure au système est appelé « *déplacement de l'équilibre* ».

On agit sur les grandeurs dont dépendent ΔG :

- Température T
- Pression totale P
- Pressions partielles (ou concentrations)

Ces grandeurs sont appelées *facteurs d'équilibre*.

4.1 Loi de Le CHATELIER

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

Principe de Le Chatelier (loi générale de modération) :

« Quand une action extérieure modifie un système en équilibre chimique, le système réagit de façon à s'opposer à cette action. »

si $T \nearrow$, déplacement dans le sens endo	si $T \searrow$: déplacement dans le sens exo
si $P \nearrow$: déplacement dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz	si $P \searrow$: déplacement dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz
si on introduit l'un des participants à l'équilibre (réactif ou produit), l'équilibre est déplacé dans le sens de la disparition de celui-ci.	si on élimine l'un des participants à l'équilibre (réactif ou produit), l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de celui-ci.

Cas particulier : introduction d'une substance inerte.

- à T et V constants : pas de déplacement
- à T et P constantes, déplacement dans le sens de l'augmentation du nombre de moles

exemple : $\text{SO}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \xrightleftharpoons[2]{1} \text{SO}_{3(g)} \quad \Delta n = -\frac{1}{2}$: le sens 1 = sens de la diminution du nombre de moles. Si, au lieu de O_2 pur, on utilise de l'air (mélange de O_2 et N_2 , ce dernier étant un gaz inerte), l'équilibre est déplacé dans le sens 2 (à T et P constantes).