

Chapitre I: Equilibres chimiques

I- Les lois quantitatives et qualitatives

I-1- Définition

On dit un état d'équilibre chimique si la Rx conduit à un mélange dans lequel sont présents à la fois les réactifs initiaux et les produits, et dont la composition ne varie pas dans le temps: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \xrightleftharpoons[2]{1} 2\text{HI}$

Un état d'équilibre n'est pas un état où « il ne se passe plus rien », mais un état où les deux réactions inverses l'une de l'autre a lieu simultanément avec la même vitesse.

a- Equilibre Homogène

Les substances sont toutes à l'état gazeux ou toutes à l'état de liquides entièrement miscibles : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[25^\circ\text{C}]{} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{liq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$

b- Equilibre hétérogène

Le milieu est constitué de gaz et de solides, de solides et de liquide, ou de liquides non miscibles etc : $\text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(\text{s})}$

c- Phase

Un milieu est homogène si, à l'observation optique (loupe, œil), il présente le même aspect en tout point, Tout ensemble homogène sera désigné par le terme : phase.

I-2- La constante d'équilibre

a- Loi de Guldberge et Waage : (La loi d'action de masse)

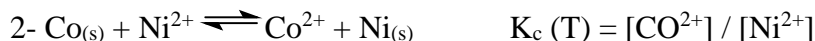
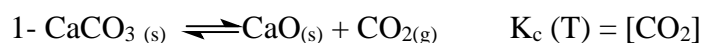
On a la Rx : $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

La constante d'équilibre sa valeur dépend de la température on la désigné par $K_c(T)$.

$$K_c(T) = [\text{HI}]^2 / [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

Soit l'équilibre homogène : $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ à l' \rightleftharpoons : $K_c(T) = [\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d / [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b$

Cas d'un équilibre hétérogène



Cas particulier des systèmes gazeux

Considérons l'équilibre gazeux : $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$

n_A, n_B, n_C, n_D : les nombres de moles et P_A, P_B, P_C, P_D : les pressions partielles de: A, B, C et D respectivement

L'équation d'état des gaz parfait, appliquée à A, s'écrit : $P_A V = n_A RT$

$$P_A = (n_A/V) \cdot RT \quad \text{avec : } n_A/V = [A] \quad ; \text{ Donc : } P_A = [A] RT$$

On déduit : $[A] = P_A(RT)^{-1}$

⋮

$$[D] = P_D(RT)^{-1}$$

La loi d'action de masse : $([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b) = K_c(T)$

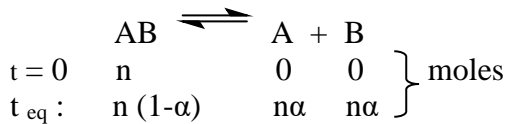
$$\text{Devient : } \frac{(P_C^c \cdot P_D^d)}{(P_A^a \cdot P_B^b)} (RT)^{a+b-c-d} = K_c(T)$$

$$\text{Soit : } \frac{(P_C^c \cdot P_D^d)}{(P_A^a \cdot P_B^b)} = K_c (RT)^{c+d-a-b} = K_p(T)$$

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

I-3- Coefficient de dissociation

$$\alpha = \frac{\text{Le nombre de moles dissociées}}{\text{Le nombre de moles initiales}} \quad \text{Il résulte que : } 0 < \alpha < 1$$



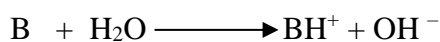
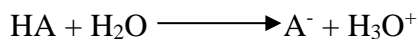
Le nombre de moles du mélange est une fonction de α

$$A_{t_{eq}} : n_T = n(1-\alpha) + n\alpha + n\alpha = n(1+\alpha) \text{ moles.}$$

II- Equilibres acido-basiques

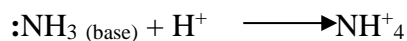
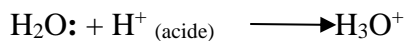
II-1- Définition de BRONSTED

Un acide est un corps capable de céder un proton, une base est un corps capable de capter un proton. En d'autres termes: Acide = donneur de proton, Base = accepteur de proton.

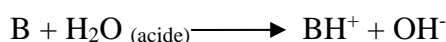
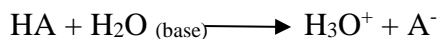


II-2- Définition de Lewis

Acide : accepteur de doublet Base : donneur de doublet



II-3- Comportement de l'eau



Donc l'eau se conduit : comme une base avec les acides et comme un acide avec les bases.

II-4- Acidité et basicité multiple : *Exemple* : H_3PO_4 triacide

P .Normalité = molarité

Pour un polyacide (P fois acide) ou une polybase

Exemple: H_3PO_4 (triacide) $M = 3 \text{ N}$ CO_3^{2-} (Dibase) $M = 2 \text{ N}$

II-5- Force des acides et des bases

a-Acide et bases forts : On n'écrit pas la réaction inverse et la dissociation est pratiquement complète.

b- Acides et bases faibles : En faveur la Rx inverse il est faiblement dissocié.

II-6- La constante de dissociation :



On a la constante d'acidité de "HA": $K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$

et la constante de basicité de "B": $K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$

* plus pK est grand, plus l'acide (ou la base) est faible

$$K_a \cdot K_b = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

A température donnée, les constants d'un acide et d'une base conjuguée obéissent à une relation très simple: $K_a \cdot K_b = 10^{-14} \rightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$

II-7- Le pH des acides et des bases

Le pH : une mesure de la concentration en ions H_3O^+ d'une solution aqueuse.

$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ Une solution d'acide (ou de base) sera donc caractérisée par son pH.

II-7-1- Calcule du pH

a- acide fort et base forte $[\text{HA}] = C$

La dissociation est totale : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

$$\text{pOH} = -\log C \rightarrow \text{pH} = 14 + \log C$$

Exemples: HCl de concentration $C = 10^{-1} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-1} = 1$

b- Acide et base faibles : $[\text{B}] = C$

Les réactions de dissociations sont des équilibres : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (\text{p}K_b - \log C) \quad \text{Avec} \quad \text{p}K_a = -\log K_a \quad \text{et} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

Exemples :

Acide formique HCOOH : $K_a = 2 \times 10^{-4}$ et $C = 10^{-1}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (-\log 2 \times 10^{-4} - \log 10^{-1}) \rightarrow \text{pH} = 2,35 \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,35}$$

II-7-2- Mesure de pH

Méthodes électroniques :

$$E = 0,059 \log [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow E = -0,059 \text{ pH}$$

III- Equilibres ioniques oxydoréduction

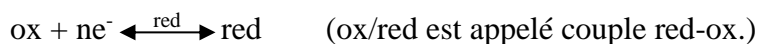
III-1- Oxydation et réduction

Est un transfert d'électrons, un oxydant est un réactif capable de provoquer une oxydation (recevoir d'une autre espèce 1 ou plusieurs e^-), un réducteur est un réactif capable de provoquer une réduction (céder à une autre espèce un ou plusieurs e^-)

Oxydation : perte d'électrons (la charge augmente avec l'augmentation du n.o)

Réduction : gain d'électrons (la charge diminue) avec la diminution de n.o

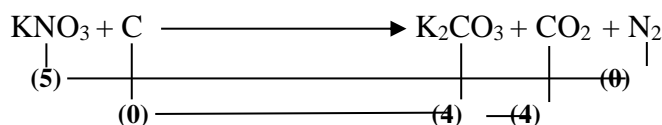
Pour alléger l'écriture, on désignera la forme réduite par « red » et la forme oxydée par « ox » en appelant n, le nombre d'électrons transférés :



III-2- Nombre d'oxydation d'un élément : charge de l'élément (n.o)

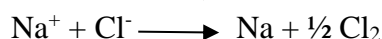
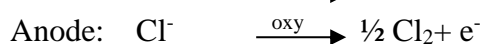
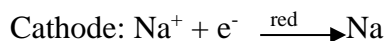
Exemple :

	nombre d'oxydation						
NaCl	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td><td>Na⁺</td><td>+1</td></tr> <tr><td></td><td>Cl⁻</td><td>-1</td></tr> </table>	{	Na ⁺	+1		Cl ⁻	-1
{	Na ⁺	+1					
	Cl ⁻	-1					
CO	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">{</td><td>C²⁺</td><td>+2</td></tr> <tr><td></td><td>O⁻²</td><td>-2</td></tr> </table>	{	C ²⁺	+2		O ⁻²	-2
{	C ²⁺	+2					
	O ⁻²	-2					
K ⁺ MnO ₄ ⁻	Mn ⁺⁷ +7						



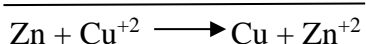
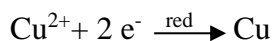
III-3- Réaction d'électrolyse: (dans le cas des Rx ioniques)

Est une réaction d'oxydo-réduction, en présence d'un champ électrique. A chaque électrode a lieu une demi-réaction:



III-4- Piles électrochimiques : (Pile DANIELL)

Le pont conducteur va circuler les ions SO_4^{2-} vers la solution de Zn^{+2} et les ions Zn^{+2} vers la solution de Cu^{+2}



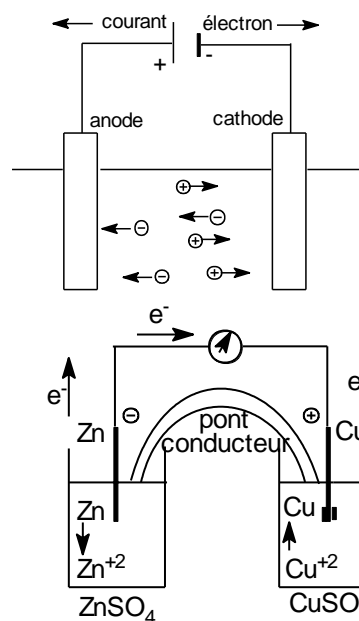
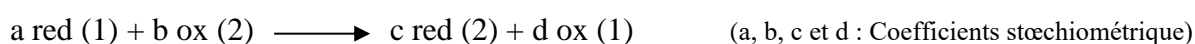
La représentation d'une pile électrochimique est :

· métal/ions en solution // ions en solution/métal⁺

anode · Zn / Zn⁺² // Cu⁺² / Cu⁺ cathode

III-5- Potentiel d'électrode

Equation de NERNST : Considérons l'équilibre d'oxydoréduction :



Pour déterminer ΔG l'enthalpie libre du système, on suppose que les 2 systèmes forment une pile électrochimique de force électromotrice « ΔE » (f.e.m) : $\Delta G = -n F \Delta E$.

Dans les conditions standard : $\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$

n: nombre d'électrons transférés, F : le faraday et ΔE° : (f.e.m) standard de la pile

$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$ En divisant par $(-nF)$

Donc : $\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \ln 1/K$ (Equation de **NERNST**)

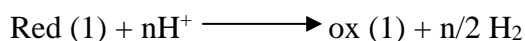
Avec: $K = [\text{red } 2]^c [\text{ox } 1]^d / [\text{red } (1)]^a [\text{ox } 2]^b$

A l'équilibre: $\Delta G = 0 \leftrightarrow \Delta E = 0$

$$\Delta E^\circ = -RT/nF \ln 1/K \quad \Delta E^\circ = RT/nF \ln K$$

Le potentiel d'une électrode donnée dans les conditions standard est mesuré entre l'électrode et une électrode de référence (électrode hydrogène).

Les potentiels d'électrode sont désignés par E° .



$$\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \log [\text{ox } 1] [\text{H}_2]^{n/2} / [\text{red } (1)] [\text{H}^+]^n$$

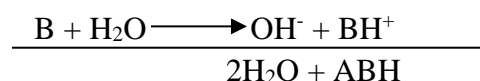
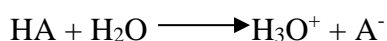
$$\Delta E = \Delta E^\circ + RT/nF \log [\text{ox } 1] / [\text{red } 1]$$

Dans les conditions standards : $[\text{H}_2]$ et $[\text{H}^+]$ égales à l'unité.

IV- Equilibre de précipitation: solubilité et produit de solubilité

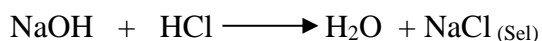
IV-1- Définition

A partir des ions H_3O^+ et OH^- nous l'avons vu, la formation de l'eau dans la neutralisation de l'acide HA et la base B.



Par évaporation de la solution, il se dépose un solide A^-BH^+ (quelque fois hydraté) de structure ionique. Ce solide est appelé sel.

Exemples :



IV-2- Les sels solubles (hydrolyse)

La dissolution d'un sel dans l'eau détruit l'édifice cristallin et libère les ions :

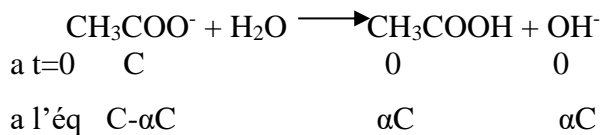


*Si : HA et B sont forts, A^- et BH^+ (conjugués) sont forts (neutre).

*Si : HA et B sont faibles, A^- et BH^+ sont également faibles.

Un sel est plus hydrolysé que sa concentration est plus faible.

Exemple: CH_3COONa



$$K = \alpha^2 C^2 / (C(1-\alpha))$$

* Si $\alpha \ll 1$ $K = \alpha^2 C^2 / C \rightarrow \alpha = (K/C)^{1/2}$

C diminue \rightarrow α augmente : donc le sel est plus hydrolysé.

* Si α n'est pas négligeable : $\alpha^2 / (1-\alpha) = K/C$ C diminue \rightarrow α augmente

Un sel est plus hydrolysé que l'acide HA (ou la base B) est plus faible.

Exemple : l'acétate de sodium NaCH_3CO_2 (K_{a1}) plus hydrolysé que la formate de sodium NaHCO_2 (K_{a2}). $K_{a1} = 1,8 \times 10^{-5}$ et $K_{a2} = 1,8 \times 10^{-4}$

IV-3- Les sels peu solubles

Produit de solubilité

La dissolution du sel peu soluble arrive un moment où la solution devient saturée. Toute addition supplémentaire reste à l'état solide; elle précipite (seul une très faible concentration passe à l'état dissous) en solution aqueuse: $\text{MA}^-_{(s)} \rightleftharpoons \text{M}^+_{\text{aq}} + \text{A}^-_{\text{aq}}$

La loi d'action de masse a cet équilibre s'écrit: $K_S = [\text{M}^+].[\text{A}^-]$

K_S : produit de solubilité.

Exemple :

1- AgCl : $[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = 1,6 \times 10^{-10}$ à 25°C

2- Ag_2S : $[\text{Ag}^+]^2. [\text{S}^{2-}] = 1,6 \times 10^{-49}$

Plus le sel est soluble, plus K_S est grand.

La solubilité :

On peut caractériser un sel peu soluble par son produit de solubilité K_S , on peut aussi le caractériser par sa solubilité S.

S : est la masse de sel dissous par litre de solution saturée.

* AgCl : $S = 1,8 \times 10^{-3}\text{g}$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S/M = 1,8 \times 10^{-3} / 143,5 \\ = 1,26 \times 10^{-5}$$

$$K_S = (S/M)^2$$

M : la masse moléculaire de AgCl

* $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{OH}^-]$

$$K_S = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = (S/M) (2S/M)^2 = 4S^3/M^3 \rightarrow S = M \cdot (K_S/4)^{1/3}$$

IV-4- Déplacement de l'équilibre de solubilité

Effet d'ion commun

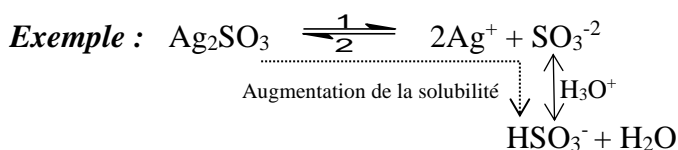
Effet d'ion commun diminue la solubilité: si on introduit dans la solution une substance libérant des ions, l'équilibre se déplace dans le sens de précipitation de sel.



Si on introduit dans la solution une substance libérant des ions Ag^+ (AgNO_3), l'équilibre se déplace dans le sens 2, on observe le même déplacement par introduction des ions Cl^- , la solubilité diminue. Inversement, si on élimine de la solution saturée de AgCl , des ions Cl^- ou des ions Ag^+ , le déplacement s'effectue dans le sens 1. La solubilité du sel augmente.

Effet de pH

La solubilité des sels d'acides faible augmente quand le pH diminue, ces sels deviennent solubles dans les acides forts.



L'ion SO_3^{-2} , conjugué de HSO_3^- , est basique. En milieu acide fort, il donne la réaction directe de l'équilibre : $\text{SO}_3^{-2} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$

Chapitre II: La cinétique chimique

I- Objet de la cinétique

L'étude de la thermodynamique nous renseigne sur la possibilité (ou l'impossibilité) de telle ou telle réaction de se produire à une température donnée.

L'objet de la cinétique chimique est l'étude de l'évolution au cours du temps d'une réaction chimique thermodynamiquement possible.

On peut diviser les réactions chimiques en deux catégories :

- Celles qui sont instantanées : les réactifs sont consommés très rapidement (acido-basiques, les Rx de précipitations).
- Celles dont l'évolution est lentes : Les réactifs ne sont consommés qu'au bout d'un certain temps (de l'ordre de la seconde, m, h) (Synthèse d'eau, la Rx d'estérification).

II- Les facteurs de la cinétique

Ce sont les paramètres dont dépend la loi d'évolution du système réactionnel ;

- concentration C (la loi de Van't Hoff : $v = K [\text{A}]^a [\text{B}]^b \dots\dots\dots$)
- température : T (loi d'Arrhénius) - catalyseur.

III- Notions de vitesse de réaction

Une réaction n'est pas un phénomène instantané. C'est un processus qui se déroule dans le temps, et qui a une durée. A tout moment de son déroulement, des molécules de réactifs disparaissent et des molécules de produits se forment.

III-1- Vitesse moyenne- vitesse instantanée

Pour étudier l'évolution d'un système chimique au cours du temps, il faut pouvoir mesurer la quantité du produit **P** formé pendant un intervalle de temps donné :

- Si la quantité de **P** produite est n_1 à l'instant t_1 et n_2 à l'instant t_2 , la vitesse moyenne v_m définie par :

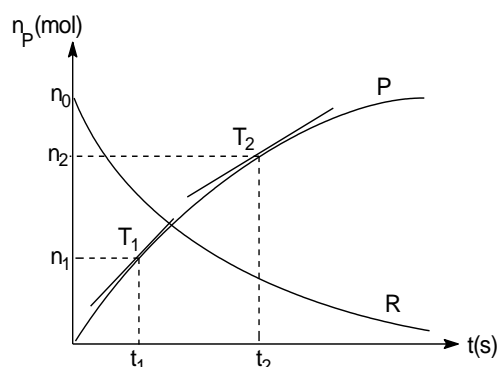
$$v_m = (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

La vitesse instantanée v_i , à un instant t est égale

lorsque $(t_2 - t_1) \rightarrow 0$:

$$v_i = \frac{dn}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} (n_2 - n_1) / (t_2 - t_1)$$

v_i et v_m expriment en mol/s ou mol /min, h etc

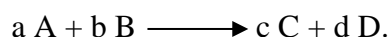


(Fig-1) : variation en fonction du t de la quantité d'un produit **P** formé ou de la quantité non consommée d'un réactif **R**

Les vitesses instantanées à l'instant t_1 et t_2 sont définies respectivement par la pente des deux tangentes à la courbe T_1 et T_2 .

III-2- Vitesse de variation de la concentration d'une espèce chimique

On appelle vitesse d'une réaction la variation de concentration des réactifs ou des produits par unité de temps. On a la réaction chimique :



Les réactifs sont les corps du premier membre A et B, Les produits sont les corps C et D. Les quantités des réactifs diminuent au cours de temps, au contraire pour les produits.

a, b, c et d : sont les coefficients stœchiométriques.

La stœchiométrie de la Rx montre que s'il disparaît « a » mol de A et « b » mol de B, il apparaît « c » mol de C et « d » mol de D donc la variation de concentration est proportionnelle au coefficient stœchiométrique.

- On définit la vitesse d'une réaction par la variation de concentration molaires v (mol/l) en fonction des « t ».

$$v_R = -d[A] / a dt = -d[B] / b dt = d[C] / c dt = d[D] / d dt$$

$$\text{donc } v_R = v(A) / a = v(B) / b = v(C) / c = v(D) / d$$

On peut dire que $v(A)$ et $v(B)$ sont des vitesses de transformation et $v(C)$ et $v(D)$, des vitesses de formation.

IV- Cinétique formelle (la loi de vitesse et l'ordre d'une réaction)

L'objet de cette partie est l'étude mathématique des relations entre les concentrations et le temps t .

L'expérience montre que l'on peut souvent représenter la vitesse v par l'expression :

$$v = K [A]^\alpha [B]^\beta \dots \dots \dots (*)$$

Suivant la Rx : $aA + bB + \dots \dots \dots \longrightarrow cC + dD$

La relation (*) appelée loi de vitesse qui traduit la décroissance de la vitesse avec la concentration des réactifs. Parfois on observe une influence de la concentration des produits sur la vitesse de réaction.

K : Coefficient de vitesse (dépend de la température, caractéristique de chaque Rx).

$-\alpha, \beta$ etc ... : Ordres partiels de la réaction respectivement par rapport à chaque réactif A, B, etc Ils peuvent être entiers ou fractionnés, positifs, nuls ou négatifs.

$\alpha + \beta + \dots \dots \dots = n$, est appelé ordre global de la réaction.

1-Réaction d'ordre 0 $[A] = [A]_0 - Kt$

$$[A]_0 / 2 = [A]_0 - K T_{1/2} \rightarrow T_{1/2} = [A]_0 / 2K$$

$K \equiv \text{mol.l}^{-1}.\text{S}^{-1}$ $T_{1/2}$ est proportionnel avec $[A]_0$

2-Réaction d'ordre 1 (un) $[A] = [A]_0 e^{-Kt} \rightarrow \ln [A] = \ln [A]_0 - Kt$

$K \equiv \text{S}^{-1}$ (s'exprime en S^{-1}) $T_{1/2} = \ln 2 / K$

$T_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$ c'est une propriété caractéristique d'une cinétique du premier ordre.

3- Réaction d'ordre 2 : $1/[A] = 1/[A]_0 + Kt$

$K \equiv \text{mol}^{-1}.\text{l}.\text{S}^{-1}$ $T_{1/2} = 1/ K [A]_0$

$T_{1/2}$ est inversement proportionnel avec $[A]_0$

4-Cas général, Réaction d'ordre n :

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)Kt$$

$K \equiv \text{mol}^{1-n}.\text{l}^{n-1}.\text{S}^{-1}$ $T_{1/2} = \frac{(2^{n-1}-1)}{(n-1)K} \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

$T_{1/2} [A]_0^{n-1} = (2^{n-1}-1)/K(n-1)$ est une constante.

V- Cinétique expérimentale : Détermination de l'ordre

V-1- Méthode analytique

Des essais successifs à température constante permettent d'obtenir différentes valeurs de $[A]$ pour différents temps t :

t	t_0
[A]	$[A]_0$

La courbe $[A] = f(t)$: est une droite ou bien hyperbole ?

V-2- Méthode graphique

On cherche la fonction de $[A]$ qui varie linéairement avec le temps.

Equation de la droite	Ordre de la réaction
$[A] = f(t)$	0
$\text{Log } [A] = f(t)$	1
$1/[A] = f(t)$	2
:	:
:	:

V-3- Méthode des temps de demi-réaction

La fonction $T_{1/2} = f([A])$ permet de conclure rapidement « n » :

- $T_{1/2}$ ne varie pas avec $[A]_0$: ordre 1

- $[A]_0 T_{1/2} = \text{constante}$: ordre 2

- $[A]_0^{n-1} T_{1/2} = \text{constante}$: ordre n ($n \geq 3$)

- $T_{1/2}$ proportionnel avec $[A]_0$: ordre 0

$[A]_0$
$T_{1/2}$

V-4- Utilisation de la loi de vitesse différentielle: (Von't Hoff)

$v = K [A]^n \rightarrow$ on peut aussi écrire: $\ln [v] = \ln [K] + n \ln [A]$

En traçant le graphe (1) : $\ln [v] = f(\ln [A])$ l'ordre « n » est la pente de cette droite.

La détermination graphique des vitesses v_1, v_2, \dots, v_n aux instants t_1, t_2, \dots, t_n est fait par la pente de la tangente à la courbe (2): $[A] = f(t)$ (vitesse instantanée)

Chapitre III : Thermodynamique chimique

I- Etat, fonctions d'état

Un système est caractérisé par son état, l'état est décrit par les valeurs : Les fonctions d'état (Les variations de cette grandeurs ne dépend que des états initial et final).

Les fonctions d'état ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par des équations, appelés équations d'état.

En appliquant au gaz parfaits l'équation d'état :

$$Pv = nRT$$

P : pression, v : volume, T : température

R : la constante de gaz parfait, n : nombre de moles de gaz

En peut calculer : $C = n/V = P/RT$

C : la concentration

$R = 8,31 \text{ Joules. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ou : $R \approx 2 \text{ calories. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

K : KELVIN, $T(^{\circ}\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

II- Enoncé du premier principe

Lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Dans le cas des systèmes thermodynamiques fermés, il s'énonce de la manière suivante :

« Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation de son énergie est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur, sous forme de chaleur et sous forme de travail. »

II-1- L'énergie interne

On pourra caractériser un système par son énergie interne (U) et l'évolution du système par la variation de cette énergie (ΔU) :

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

U_1 et U_2 étant les énergies internes initiale et finale du système.

-énergie cédée au milieu extérieur : $\Delta U < 0$ -énergie gagnée par le système : $\Delta U > 0$.

$$\Delta U = w + Q$$

- W : est la partie de l'énergie qui correspond au travail échangé avec le milieu extérieur.

$$dw = -Pdv \rightarrow w = -\int Pdv$$

- Q : est la quantité d'énergie mise en jeu sous forme de chaleur.

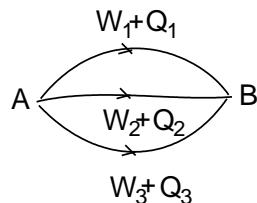
ΔU , w et Q s'expriment en Joule, Soit la calorie : $1 \text{ Cal} = 4,185 \text{ J}$

Remarque :

1- l'égalité entre U_1 et U_2 résulte de l'identité des états initial et final dans un cycle : $\Delta U = 0 = w + Q$.

2- la quantité ($w + Q$) ne dépend pas du chemin suivi mais seulement de l'état initial et final :

$$w_1 + Q_1 = w_2 + Q_2 = w_3 + Q_3 = U_B - U_A$$



II-2- Applications aux réactions chimiques

La réaction chimique est une évolution de la matière entre un état initial (les réactifs) et un état final (les produits).

a- Rx à volume constant (isochore)

Au cours d'une Rx à volume constant ΔU s'écrit : $U_2 - U_1 = \Delta U = w + Q_v$

Q_v : la chaleur de Rx à volume constant

$$W = -\int Pdv = 0 \quad \text{puisque} \quad dv = 0$$

$$Q_v = U_2 - U_1 = \int nC_v dT$$

Elle ne dépend que des états initial et final.

b- Rx à pression constante (isobare)

De la même façon nous aurons : $U_2 - U_1 = w + Q_p$

Q_p : la chaleur échangée à pression constante

$$w = - \int_{v_1}^{v_2} P dv = P v_1 - P v_2$$

$$U_2 - U_1 = (P v_1 - P v_2) + Q_p \quad \text{et} \quad Q_p = (U_2 - U_1) - (P v_1 - P v_2).$$

$$Q_p = (U_2 + P v_2) - (U_1 + P v_1).$$

Définissons une nouvelle fonction d'état: $H = U + P v$ et $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$
 $\Delta H = \int n C_p dT$

ΔH : la variation d'enthalpie du système ou de réaction (elle ne dépend que des états initial et final).

Remarque : il y a deux autres types de transformation :

1- transformation isotherme: $T = \text{constante} \rightarrow dT = 0$ et : $dU = 0 \rightarrow U = \text{constante}$.

2- transformation adiabatique: s'il n'y a pas d'échange de la chaleur entre le système et le milieu extérieur :

$$dQ = 0 \rightarrow dU = dw = - \int P dv$$

Loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

II-3- Relation entre Q_v et Q_p

$$Q_p = Q_v + P (v_2 - v_1)$$

$$Q_p = Q_v + P (v_2 - v_1) \quad \text{ou} \quad Q_p = Q_v + (n_2 - n_1) RT$$

L'unité dans (SI) est le Joule

Remarque:

$\Delta H < 0$: la Rx exothermique, le système cède de la chaleur au milieu extérieur, ΔH diminue.

$\Delta H > 0$: Rx endothermique, le système reçoit de la chaleur du milieu extérieur, ΔH augmente.

II-4- Enthalpies de formation

1- l'enthalpie de formation d'un corps composé est l'enthalpie de sa réaction de synthèse sous la pression atmosphérique.

On dit enthalpie standard de formation lorsque le corps formé et de départ sont dans leur état normalisé ou état standard, on écrit : ΔH_T° .

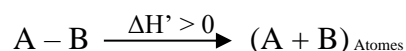
L'enthalpie de formation d'un corps simple dans son état standard est nulle.

L'enthalpie standard d'une réaction se calcule à partir de l'enthalpie standard de formation.

2- Un composé formé de molécules diatomiques A-B :



L'enthalpie ΔH_{A-B} de cette réaction est appelée enthalpie de formation de la liaison A-B.



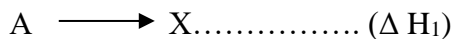
$\Delta H' = - \Delta H$ (l'enthalpie de rupture)

II-5- Calcul des enthalpies de Rx : La loi de HESS

L'enthalpie de la Rx est la somme des enthalpies des Rx et transformations intermédiaires.

Soit la Rx: $A \longrightarrow B \dots\dots\dots (\Delta H)$

Supposons connue les enthalpies des réactions intermédiaires :



Donc : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$

Remarques:

1- $\Delta H_1 = - \Delta H_{\text{formation}}(\text{CO})$

$\Delta H_2 = - \Delta H_{\text{formation}}(\text{H}_2\text{O})$

$\Delta H_3 = \Delta H_{\text{formation}}(\text{CO}_2)$

2- Une enthalpie standard de réaction peut déterminer indirectement par l'une ou l'autre des relations suivantes :

$$\Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{réactifs}} \quad \text{ou} \quad \Delta H^\circ_{\text{R}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{liaisons formées}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{liaisons rompues}}$$

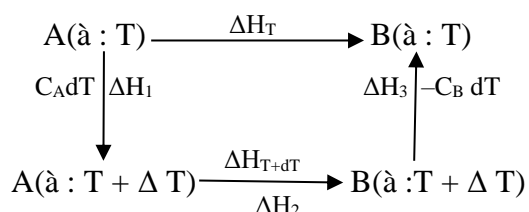
II-6- Variation de l'enthalpie de réaction avec la température : Loi de KIRCHHOFF

Considérons la Rx chimique : $A \longrightarrow B$ (A et B représente une ou plusieurs substances)

Soit ΔH_T l'enthalpie de Rx à la température T et $\Delta H_{T+\Delta T}$ l'enthalpie de Rx à la température $T+\Delta T$.

* le passage direct de A à B : $(T) = \Delta H_T$

* le passage indirect : il comprend 3 étapes:



C_A : la quantité de chaleur nécessaire pour élever la T des substances A (La capacité calorifique de A).

C_B : la capacité calorifique de B.

Donc : $\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$$\Delta H_T = C_A dT + \Delta H_{T+dT} - C_B dT \quad \Delta H_{T+dT} = \Delta H_T + (C_B - C_A) dT$$

$$d(\Delta H) = (C_B - C_A) dT$$

Soit : $\boxed{d(\Delta H) / dT = (C_B - C_A)}$ La loi de KIRCHHOFF

$C_B - C_A$: la différence entre les capacités calorifique des composés du second membre et de premier membre de la Rx.

La chaleur molaire : $Q = n C \Delta T$

Exemple:

Quelles est la valeur de l'enthalpie ΔH_{1300} à 1300°K ?

Les chaleurs massiques des gazes : H_2 , O_2 et H_2O sont : 3.5, 0.22 et 0.49 cal.g⁻¹.

Donc : $C_B = 18 \times 0,49 = 8,8 \text{ cal}$ et $C_A = 2 \times 3,5 + 16 \times 0,22 = 10,5$

III- Enoncé du second principe

Le premier principe est un principe de conservation de l'énergie. Le second principe est un principe d'évolution, il stipule que toute transformation réelle s'effectue avec augmentation du désordre global (système + milieu extérieur); le désordre étant mesuré par l'entropie.

III-1- Définitions de l'entropie

Toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec augmentation de l'entropie globale incluant l'entropie du système et du milieu extérieur. On dit encore qu'il y a création d'entropie: $\Delta S_{\text{global}} = S_{\text{creation}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$

Entropie : le rapport Q/T (où Q est la quantité de chaleur échangée par un système à la température T) correspond, en thermodynamique classique, à la variation d'une fonction d'état qu'il a appelée entropie, S et dont l'unité est le joule par kelvin (J/K).

La thermodynamique statistique a ensuite fourni un nouvel éclairage à cette grandeur physique: elle mesure le degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, liés entre eux, capables de produire des effets mécaniques,

- ΔS_{sys} peut diminuer mais cela signifie que ΔS_{ext} augmente de façon plus importante ; le bilan entropique étant positif ou nul si la transformation est réversible.

III-2- Entropie standard de quelques éléments

Exemples	$S_{298^\circ} \text{ Cal.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$
$\text{C}_{(\text{graphite})}$	0,6
$\text{C}_{(\text{diament})}$	1,36
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	16,7
Hg	18,2
$\text{CO}_{(g)}$	47,3

III-3- Entropie d'une réaction chimique

On a la Rx : $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ L'entropie de la Rx est : $\Delta S_R = S_B - S_A$

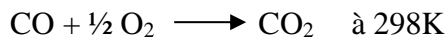
S_A et S_B : l'entropie absolue des composés du premier et seconde membre.

$\Delta S > 0$: La Rx évolue (naturelle)

$\Delta S = 0$: La Rx stoppe (l'équilibre)

$\Delta S < 0$: C'est la Rx inverse qui est naturelle

Exemple :



$$\Delta S_{298^\circ} = S_{298^\circ}(\text{CO}_2) - S_{298^\circ}(\text{CO}) - \frac{1}{2} S_{298^\circ}(\text{O}_2) \quad \text{donc} \quad \Delta S_{298^\circ} = -20.7 \text{ Cal.K}^{-1}$$

III-4- Définitions de l'enthalpie libre

L'enthalpie libre est la différence entre l'enthalpie et le produit de l'entropie par la température :

$$G = H - TS$$

L'enthalpie libre est une fonction d'état sa variation s'écrit :

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

T : température de l'expérience

III-5- Application aux réactions chimiques

Nous supposons que la Rx a lieu à température et pression constante.

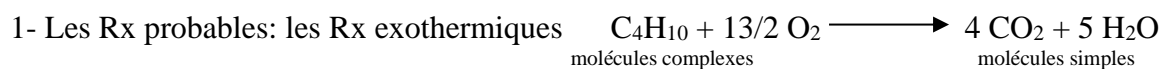


$\Delta G < 0$: la réaction est probable

$\Delta G = 0$: les corps A et les corps B sont à l'équilibre

$\Delta G > 0$: c'est la réaction $B \longrightarrow A$ qui est probable.

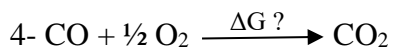
Remarques:



2- Les Rx improbables: les Rx endothermiques

$$3- \Delta G^\circ : \text{l'enthalpie libre standard à } T = 298^\circ \text{ K : } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

L'enthalpie libre des corps simples est nulle à l'état standard.



$$\Delta G^\circ_{298} = -\Delta G_{\text{CO}} + \Delta G_{\text{CO}_2} = -68,8 \text{ Kcal} \quad \text{Cette réaction est donc probable à } 298 \text{ K.}$$

III-6-Energie libre

A volume constant, une étude semblable est possible au lieu de : $G = H - TS$

On définit la fonction F dérivée de l'énergie interne :

$$F = U - TS$$

F est appelée énergie libre.