

THERMOCIMIE

1. Enthalpies de réaction

1.1 chaleurs de réaction

certaines réactions libèrent de l'énergie (combustions par exemple)

⇒ exothermiques

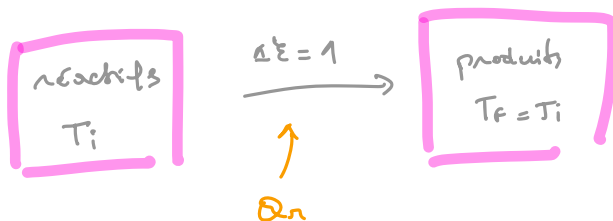


à l'inverse, certaines (plus rares) en consomment ⇒ endothermiques



Pour quantifier ces effets thermiques, on définit les chaleurs de réaction:

chaleur de réaction = transfert thermique reçu par le milieu réactionnel
(notée Q_r)
lorsque l'avancement augmente de 1, les températures initiale et finale étant les mêmes.



Rem: pour une réaction exothermique, $Q_r < 0$ (le milieu réactionnel doit "se débarrasser" via l'échange thermique de l'énergie libérée par la réaction)
inversement, endothermique, $Q_r > 0$

Rem: si la réaction se fait dans une enceinte adiabatique,

exothermique, $T \uparrow$ ("se chauffe")

endothermique, $T \downarrow$ ("se refroidit")

Rem: Les chaleurs de réaction sont très analogues aux chaleurs latentes de changement d'état (même définition)

Rem: une valeur de Q_r est associée à une équation bilan, pas à une réaction.





Rem : Toutes ces définitions doivent se comprendre "à pression constante"
(on peut aussi définir "à volume constant")

1.2 Enthalpie standard de réaction

Dans toute la suite, on considère des réactions à pression constante.

La chaleur de réaction s'identifie alors à une variation d'enthalpie : en effet, si $P = c^{\text{ste}}$, le

→ c'est le cas de la plupart des réactions, effectuées "sous" la pression atmosphérique $P_0 \approx 1 \text{ bar}$

1^{er} principe donne $Q = \Delta H$.

Ainsi, on définit $\Delta_r H = Q_r$ enthalpie de réaction = chaleur de réaction } effet thermique pour 1 mol d'avancement de la réaction

Rem : on devrait plutôt parler de variation d'enthalpie de réaction.

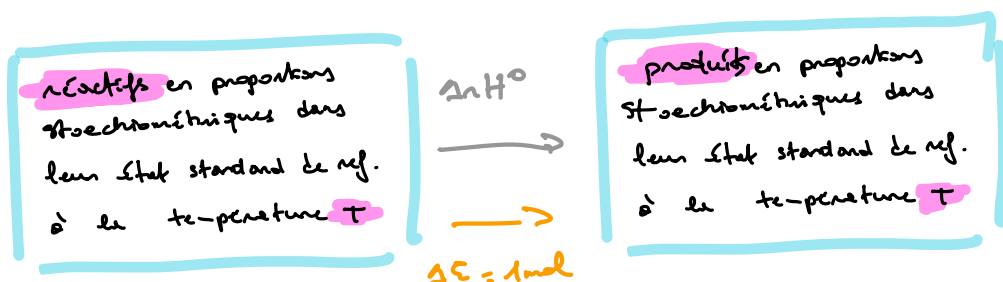
Pour donner des valeurs tabulées, on doit être encore plus précis et donner exactement l'état des réactifs et des produits dans les états initial et final considérés :
(valeur de la pression, état physique, mélange, présence d'espèces spectrales ----)

On définit ainsi l'état standard :

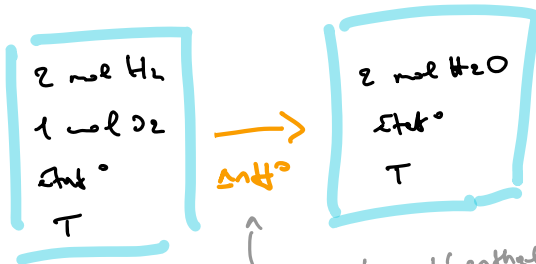
- $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$ ($P^\circ = \text{pression standard}$)
- les différentes espèces sont "infinitement éloignées" les unes des autres (chacune est dans la situation d'un corps pur)
- les différentes espèces sont prises dans leur état standard de référence

→ $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$, mais cela implique aussi l'état physique / variété cristallographique
ex : pour le carbone, c'est le graphite

On peut donc définir $\Delta_r H^\circ$:



$\Delta_r H^\circ$ s'exprime en J/mol (en général, en kJ/mol)

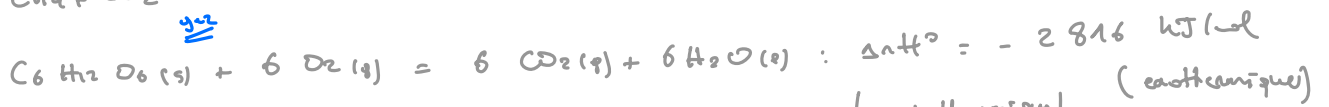
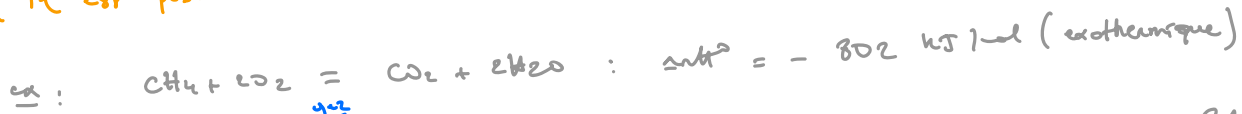


variation d'enthalpie de la réaction $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

Pour une équation bilan donnée, ΔH° ne dépend que de T.

On trouve systématiquement les valeurs à $25^\circ C$

(il est possible d'en déduire ΔH° à d'autres températures, mais c'est la P)



Les ΔH° , qui correspondent à des conditions assez proches, sont-elles utiles ?

On peut considérer que $\Delta H \approx \Delta H^\circ$

↓ variation d'enthalpie conditions réelles
 ↓ variation d'enthalpie conditions proches standard

utile en pratique !

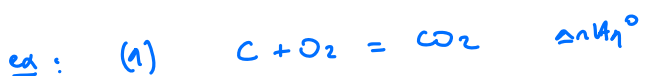
On retiendra en pratique : $\Delta H = \Delta H^\circ \cdot \xi$ ou + simplement $\Delta H = \Delta H^\circ \cdot \xi$

↓ variation d'enthalpie lors d'une réaction chimique
 ↓ variation d'avancement entre état initial et état final (en g², on peut le noter simplement ξ et dire "avancement de la réaction").

1.3 Loi de Hess

Si (1) = α (2) + β (3) alors $\Delta H_1^\circ = \alpha \Delta H_2^\circ + \beta \Delta H_3^\circ$

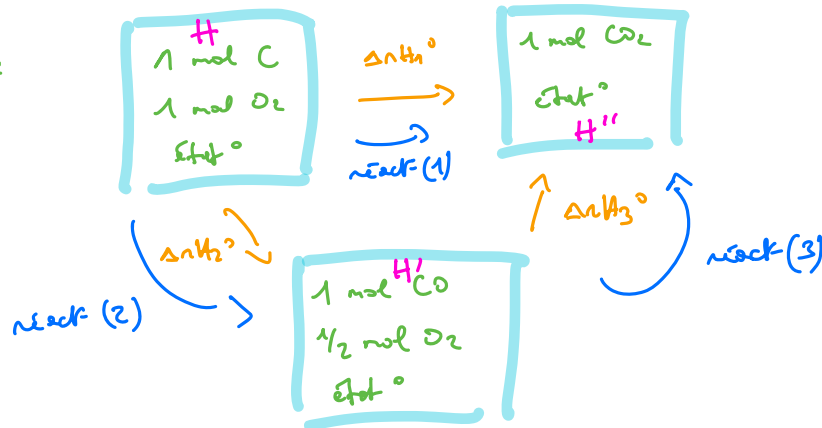
(1), (2) et (3) désignent des équations bilan.



On remarque que (1) = (2) + (3)

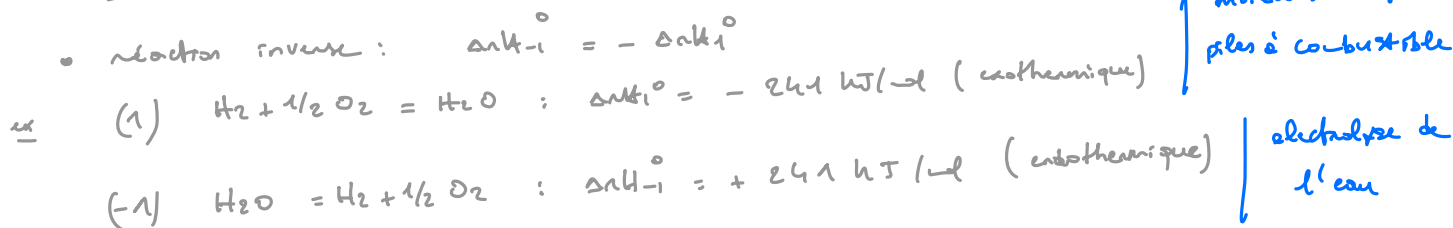
donc $\Delta H_1^\circ = \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ$

illustration :



il est correct de dire
que $\Delta H_{12}^{\circ} = \Delta H_2^{\circ} + \Delta H_3^{\circ}$
car l'enthalpie est
une fonction d'état

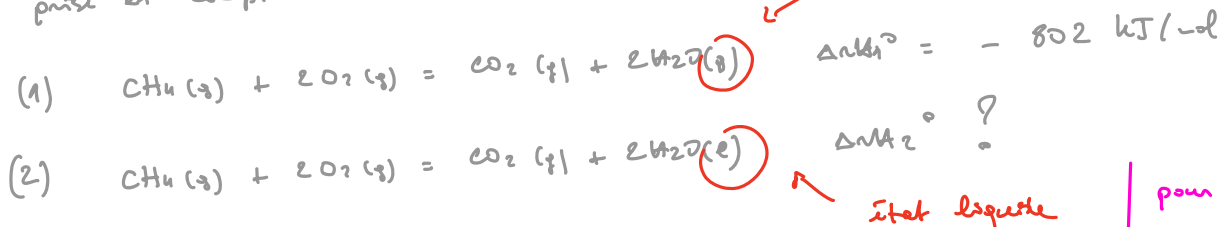
autres exemples :



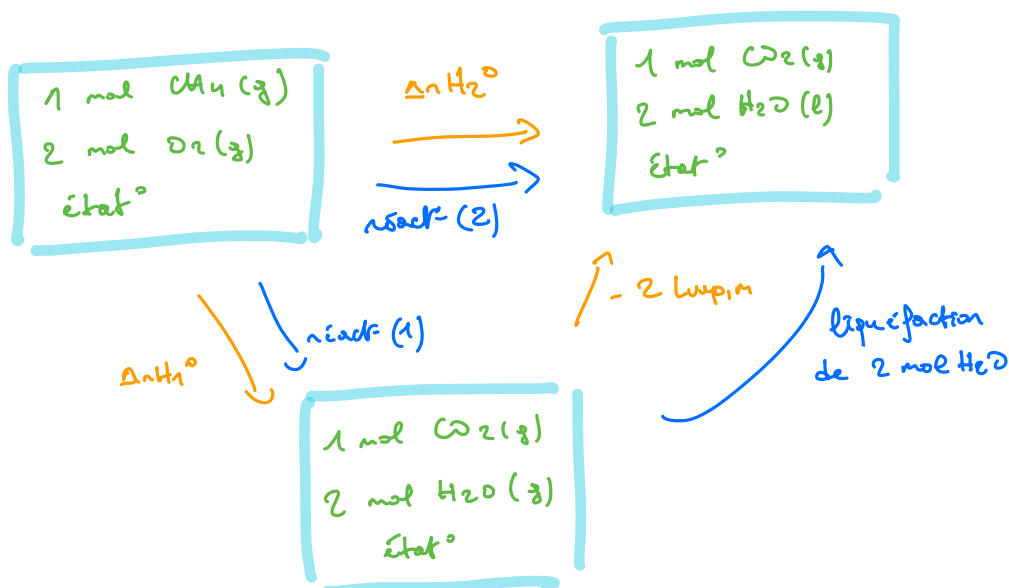
• prise en compte d'un changement d'état

Etat gazeux

stockage d'énergie
en H_2 ...



c'est également la loi de Hess, mais avec
une réaction chimique et un changement d'état



pour un changement
d'état (liq \rightleftharpoons vap
par ex.) on définit
la chaleur latente
de vaporisation =
enthalpie de vaporisation
qui correspond à
la vaporisation d'une
mole, notée

$L_{vap} (J)$ pour une
contenance
 $L_{vap} (J \cdot kg^{-1})$ par kg
 $L_{vap,m} (J \cdot mol^{-1})$ par
mol

On en déduit (4 pts d'état ...)

$$\Delta H_2^{\circ} = \Delta H_1^{\circ} - 2 L_{vap,m}$$

A.N : $\Delta H_2^{\circ} = -884 \text{ kJ/mol}$

Rem : $L_{vap,m} = L_{vap} \cdot M$
 \downarrow \downarrow \downarrow
 $J \cdot mol^{-1}$ $J \cdot kg^{-1}$ $kg \cdot mol^{-1}$

1.5 Enthalpies standard de formation

Comment déterminer un $\Delta_f H^\circ$? \rightarrow expérimentalement

Cela fait beaucoup d'expériences à réaliser...

On peut être plus astucieux : on ne mesure (et on consigne dans les tables) que les $\Delta_f H^\circ$ pour la formation de \neq corps purs, appelées enthalpies standard de formation et notées $\Delta_f H^\circ$. On pourra ensuite en déduire tous les $\Delta_r H^\circ$ voulus via la loi de Hess.

Définition de $\Delta_f H^\circ$:

concerne une certaine
espèce chimique (CO_2 ,
 H_2O , ...)

c'est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de formation d'une espèce à partir des corps simples nécessaires pris dans leur état standard de référence

ex : $\Delta_f H^\circ$ pour $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$: c'est le $\Delta_r H^\circ$ de $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

$\Delta_f H^\circ$ pour $\text{CO}_{2(g)}$: c'est le $\Delta_r H^\circ$ de $\text{C}_{(\text{graphite})} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$

Rem : Attention à l'état ℓ , on trouve les valeurs à 25°C , il faut considérer que c'est le $\Delta_f H^\circ$ pour l'état ℓ stable à 25°C (liq pour H_2O , sol (graphite) pour C, gaz pour O_2 etc ...)

Rem : Pour un corps simple (dans son état standard de réf à 25°C ...)

$\Delta_f H^\circ$ est nul ! On ne trouve pas les $\Delta_f H^\circ$ pour O_2 , H_2 , C ...

très (très !) utile
en pratique

Comment calculer les $\Delta_r H^\circ$ à partir des $\Delta_f H^\circ$?

Si la réaction s'écrit $\sum_i \nu_i \text{H}_i = 0$ alors

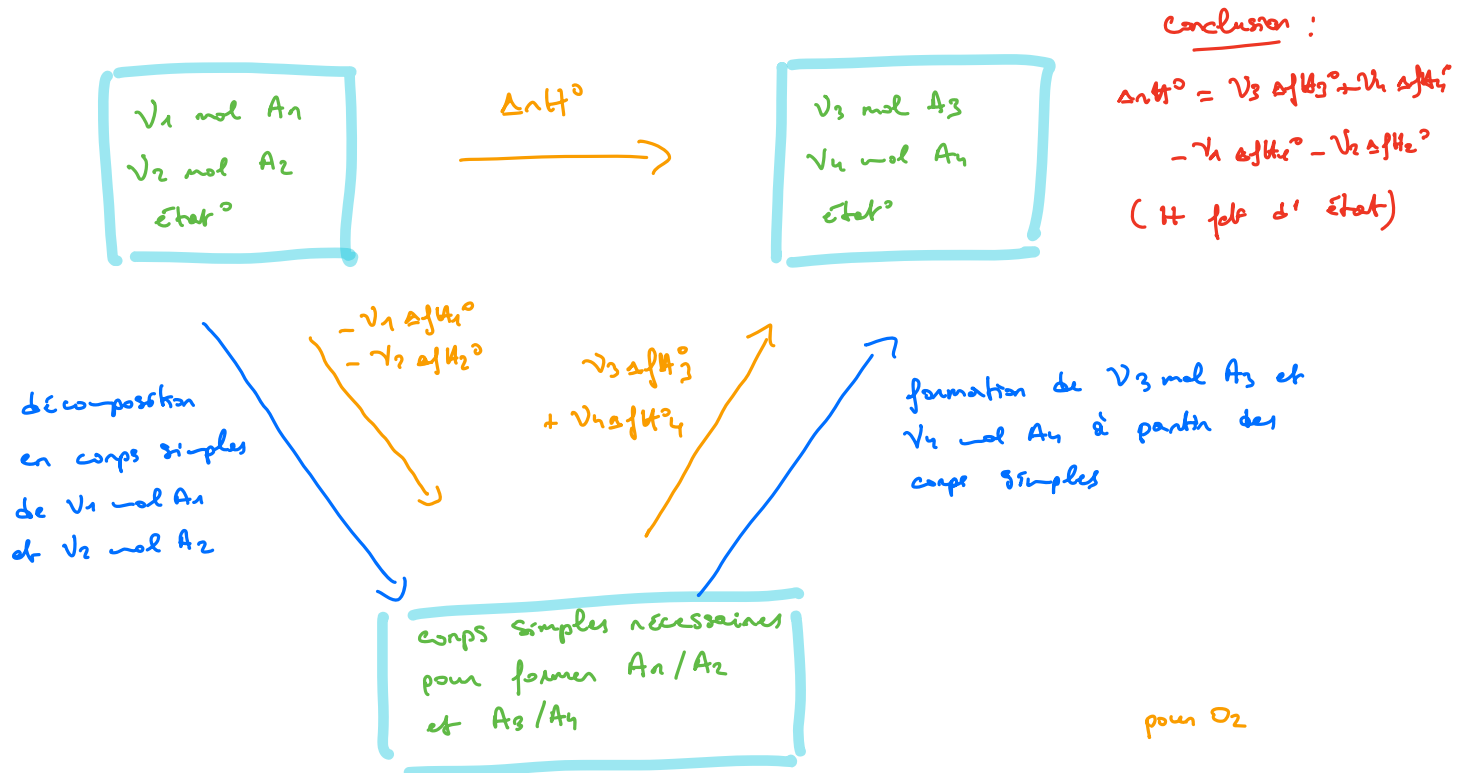
coeffs
stoechiométriques
algébriques

espèces
chimiques

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Somme sur
toutes les espèces
qui interviennent
dans la réaction

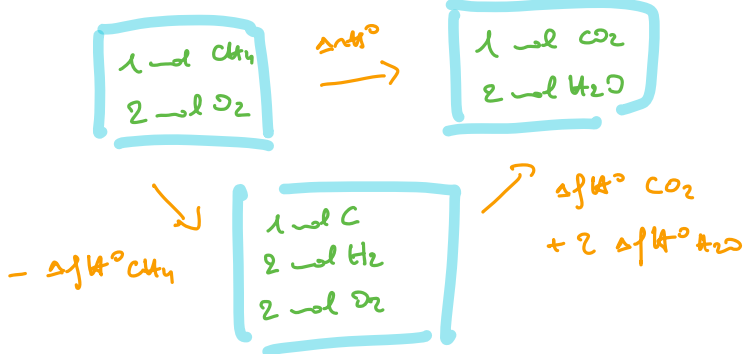
illustration de cette formule (c'est en fait la loi de Hess).



ex :



$$\Delta H^\circ = -\Delta_f H^\circ \text{CH}_4 - 0 + \Delta_f H^\circ \text{CO}_2 + 2 \Delta_f H^\circ \text{H}_2\text{O}$$



1.6 Température de flamme

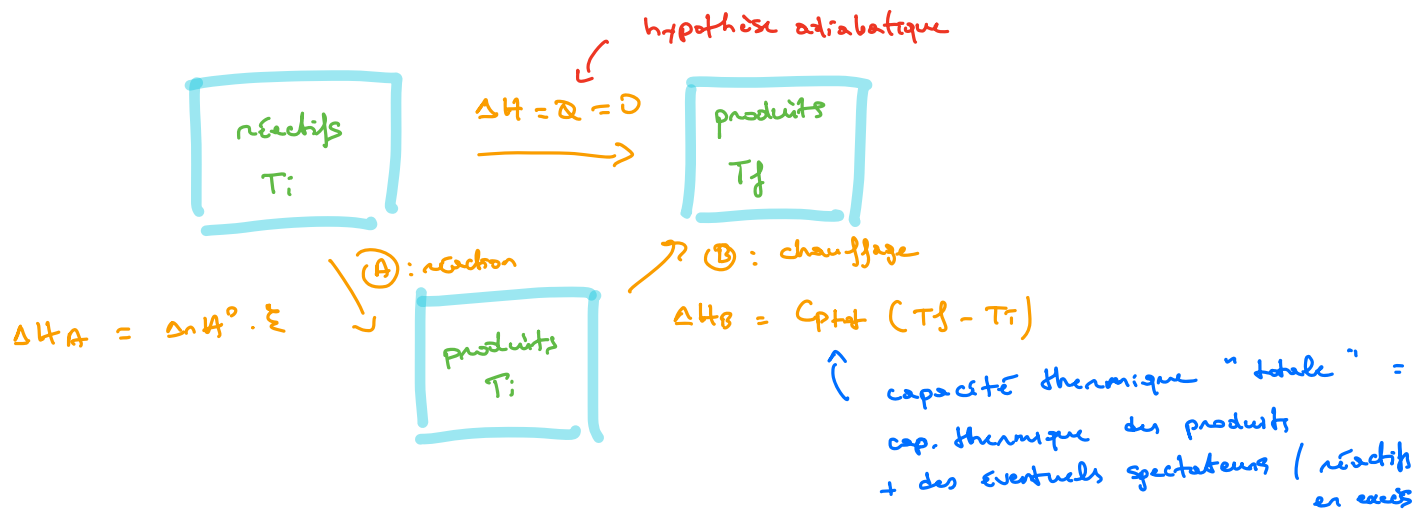
Application simple (simplette !) classique.

On s'intéresse à une combustion (→ flamme...), donc exothermique.

but : déterminer la température du système suite à la combustion (= température de flamme).

hypothèse : la combustion est "rapide" donc +/- adiabatique (pas le temps pour faire des échanges thermiques)

visson intuitive : l'énergie libérée par la réaction est entièrement utilisée pour chauffer le système.



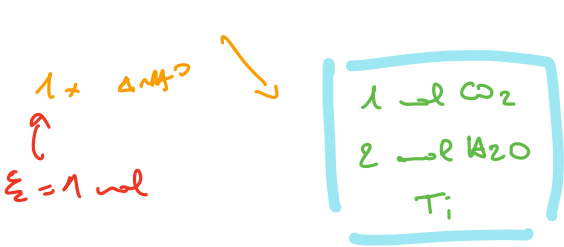
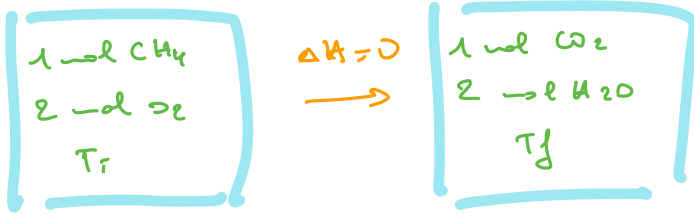
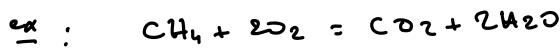
Donc $\Delta H = \Delta H_A + \Delta H_B$ (14 1er état)

$\Rightarrow 0 = \Delta H^\circ \cdot \xi + C_{p,tot} (T_f - T_i)$

$\Rightarrow T_f - T_i = - \frac{\Delta H^\circ \cdot \xi}{C_{p,tot}}$

← ne pas apprendre, établir au cas par cas à partir du schéma

ce terme est bien positif si $\Delta H^\circ < 0$ (réact. exothermique)



$\nearrow (C_{p,CO_2} + 2 C_{p,H_2O}) (T_f - T_i)$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{C_{p,tot}}$

$T_f = T_i - \frac{\Delta H^\circ}{C_{p,CO_2} + 2 C_{p,H_2O}}$

A.N : $T_f = 8000 \text{ K (!)}$

les températures de flamme adiabatiques sont grossièrement surestimées !

Rem : si on fait la même combustion avec de l'air ($\frac{1}{5} O_2 / \frac{4}{5} N_2$) alors il y a 4 mol N_2 en plus dans le système à chauffer

$\Rightarrow C_{p,tot} = C_{p,CO_2} + 2 C_{p,H_2O} + 4 C_{p,N_2}$

Comme $C_{p,tot}$ est + élevée, T_f est + basse ($\approx 2700 \text{ K}$)

2. Equilibres chimiques

2.1. Grandeurs de réaction

On connaît différentes fonctions thermo : U, P, V, T, S

On peut en construire des nouvelles (extensives, homogènes d'1^{er} des énergies) :

$$H = U + PV \quad \text{enthalpie}$$

$$F = U - TS \quad \text{énergie libre} \rightarrow \text{cf } \psi \text{ stat}$$

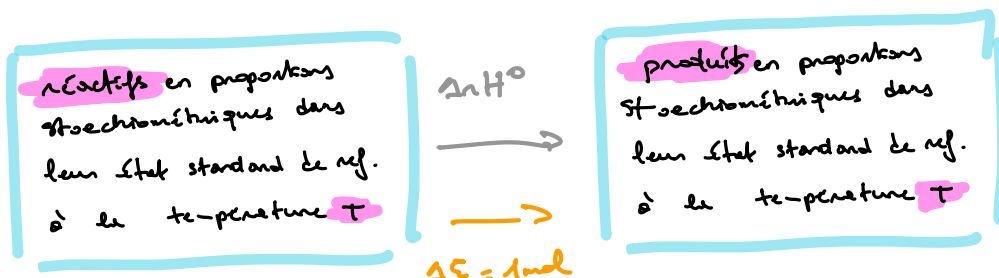
$$F = -k_B T \ln(Z)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

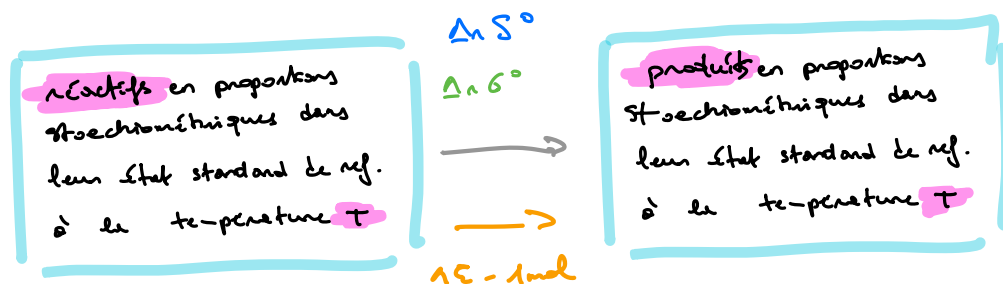
enthalpie libre

• grandeurs de réaction :

On a vu $\Delta_r H^\circ$:

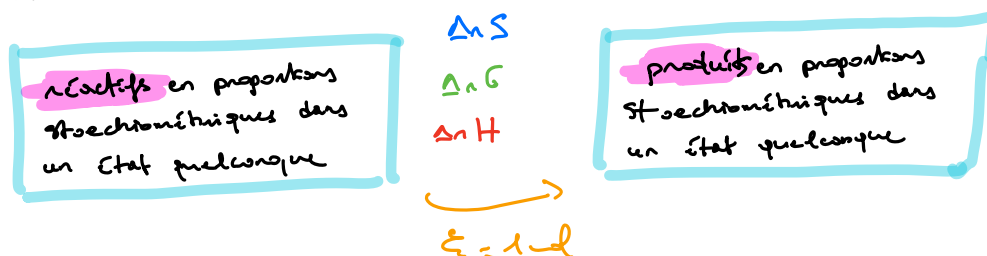


On définit exactement de la même manière $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$:



On appelle $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ les grandeurs standard de réaction.

On peut aussi considérer des grandeurs de réaction, mais pas "standard" :



Pour une évolution d'avancement ξ quelconque, on pourra écrire :

$$\Delta H = \xi \Delta_r H \quad ; \quad \Delta S = \xi \Delta_r S \quad \text{et} \quad \Delta G = \xi \Delta_r G$$



On avait vu $\Delta H \approx \Delta H^\circ$ (et donc $\Delta H \approx \Delta H^\circ \text{ J}$)

mais ce n'est pas vrai pour S et G :

$$\Delta H \neq \Delta H^\circ \quad \text{et} \quad \Delta G \neq \Delta G^\circ$$

explication : une différence essentielle entre état standard et un état non standard est la pression ($P^\circ = 1 \text{ bar}$ dans l'état standard, valeur P quelconque dans un état non standard) ; on H est quasiment indépendant de P, mais pas S et G.

- exploitation de l'extensivité :

Dans un mélange composé de n_i mol de chaque espèce chimique A_i

$$\begin{aligned} H &= \sum_i n_i H_{mi} \\ S &= \sum_i n_i S_{mi} \\ G &= \sum_i n_i G_{mi} \end{aligned}$$

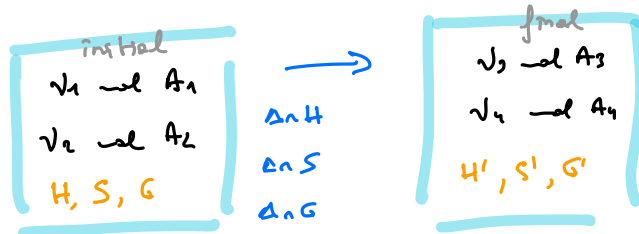
enthalpie
 entropie
 enthalpie libre

) molaires

On pourrait aussi écrire ceci pour les états standard : $S^\circ = \sum_i n_i S_i^\circ$ etc...

- expression des grandeurs de réaction (standard ou non) :

considérons une réaction $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$



par exemple avec S :

dans l'état initial $S = \nu_1 S_{m1} + \nu_2 S_{m2}$

final $S' = \nu_3 S_{m3} + \nu_4 S_{m4}$

La variation entre l'état initial et l'état final est $\Delta H = S' - S$

Donc $\Delta S = -\nu_1 S_{m1} - \nu_2 S_{m2} + \nu_3 S_{m3} + \nu_4 S_{m4}$

On généralise en algébrisant les coeff. stoechiométriques :

réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$

$$\Delta S = \sum_i \nu_i S_i$$

entropie de réaction
(variation d'entropie)

coeff. st.
algébrisés

entropies molaires des \neq espèces A_i
(on devrait noter S_{mi} ,
on simplifie la notation)

pour une d'avancement)

On a la même chose si on considère les états initial et final dans l'état standard :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

relation très utile en pratique !

On a aussi, de manière analogue :

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{mi}$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{mi}$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i G_{mi}^\circ$$

peu utiles en pratique car pour calculer $\Delta_r H^\circ$ on utilise $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ et pour calculer $\Delta_r G^\circ$ on le déduit de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ (voir + dom).

2.2 Potentiel chimique

potentiel chimique = enthalpie libre molaire

$$\mu_i = G_{mi}$$

Rem : Si le système est juste un corps pur, $\mu = G_m$

$$\text{et } G = n G_m = n \mu$$

Pour un système composé de plusieurs constituants,

$$G = \sum_i n_i G_{mi} \text{ donc}$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

exemple : gaz parfait $\mu = \frac{G}{n}$

$$\text{Or, } G = H - TS$$

$$\text{et } H = C_p T \text{ et } S = S_0 + C_p \ln(T) - nR \ln(P)$$

$$\rightarrow \text{on a vu } \Delta S = C_p \ln(T_2/T_1) - nR \ln(P_2/P_1)$$

\rightarrow voir cours / rappel de thermo

$$\text{D'où } G = C_p T - T S_0 - T C_p \ln(T) + nRT \ln(P)$$

$$\text{et donc } \mu = \frac{G}{n} = \frac{T}{n} (C_p - S_0 - C_p \ln(T)) + RT \ln(P)$$

μ° : ne dépend que de T

on voit ainsi, en identifiant, que pour le gaz parfait

$$\mu^\circ = \frac{T}{n} (C_p - S_0 - C_p \ln(T))$$

$$\text{et } a_i = P$$

On pose, d'une manière générale :

(pour une espèce chimique)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

potentiel chimique (dans un certain état)

potentiel chimique standard, ne dépend que de T

activité chimique de l'espèce dans un certain état

expressions usuelles des activités (rappel de 1^{er} année) :

corps pur : $a_i = 1$

solide : $a_i = 1$ (solide = corps pur)

solvant : $a_i = 1$ (solvant = corps pur)

gaz : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$ (vu ci-dessus avec le gp)
→ 1 bar

soluté : $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$
→ 1 mol/L

2.3 Enthalpie libre de réaction

On a vu (2.1) : $\Delta_n G = \sum_i \nu_i \mu_i$ (on a vu écrit $\Delta_n G = \sum_i \nu_i G_{m,i}$ mais $G_{m,i} = \mu_i$)

$$\Delta_n G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

Or, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$, donc :

$$\begin{aligned} \Delta_n G &= \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ}_{\Delta_n G^\circ} + \underbrace{\sum_i \nu_i RT \ln(a_i)}_{= RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)} \\ &= RT \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) \\ &= RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \\ &\quad Q \text{ (quotient de réaction)} \end{aligned}$$

On récapitule : $\Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln(Q)$

on voit que $\Delta_n G \neq \Delta_n G^\circ$, cela reviendrait à dire Q toujours égal à 1...

On va voir + loin que l'on pose $\Delta_n G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \Leftrightarrow K^\circ = e^{-\frac{\Delta_n G^\circ}{RT}}$

⇒ relation directe entre $\Delta_n G^\circ$ et la c^{te} d'équilibre -

⇒ d'où l'intérêt de calculer $\Delta_n G^\circ$ pour en déduire K° .

Comment calculer $\Delta_n G^\circ$ à partir des valeurs tabulées ?

→ on calcule

$$\Delta_n H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

→ on calcule

$$\Delta_n S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

→ on en déduit $\Delta_n G^\circ$ par

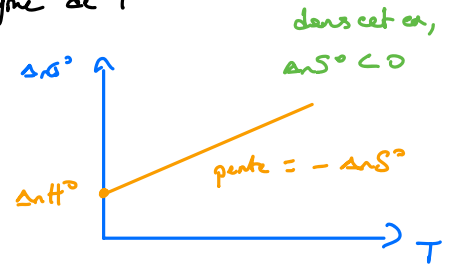
$$\Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ$$

très important, suite de questions très classique -

justification: $G = H - TS$

donc à $T = c^{ste}$, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

Rem: le + souvent, on se place dans l'approximation d'Ellingham: $\Delta_n H^\circ$ et $\Delta_n S^\circ$ sont indépendantes de $T \Rightarrow \Delta_n G^\circ$ est une fct affine de T



2.4 Critère d'évolution

Réaction chimique à P et T constantes.

L'évolution se fait dans le sens qui diminue G . (c'est un l'intensité de l'enthalpie libre)

justification:

$$G = U + PV - TS$$

$$\Rightarrow dG = dU + P dV - T dS \quad (P \text{ et } T \text{ constantes})$$

$$\text{Or, } dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P dV \quad (1^{\text{er}} \text{ principe})$$

$$\text{et } dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{créé}$$

$$\text{D'où } dG = \cancel{\delta Q} - P \cancel{dV} + P \cancel{dV} - T \frac{\cancel{\delta Q}}{T} - T \delta S_{créé}$$

$$\Rightarrow \boxed{dG = -T \delta S_{créé}} \quad \text{Or, } \delta S_{créé} > 0 \quad \text{donc } \underline{\underline{dG < 0}}$$

l'évolution d'une réaction chimique (à P et T constantes) se fait dans le sens qui diminue G .

On peut poursuivre en détaillant le critère d'évolution à partir d'une situation donnée:

$$\text{On a vu que } G = \sum_i n_i \mu_i$$

Donc, à T et P constantes (les μ_i , qui dépendent de T et P , sont constants):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{On introduit l'avancement: } \xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \Rightarrow d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \Rightarrow dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\text{D'où } dG = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

$$\text{Soit } dG = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

$\Delta_n G$

$$\boxed{dG = \Delta_n G d\xi}$$

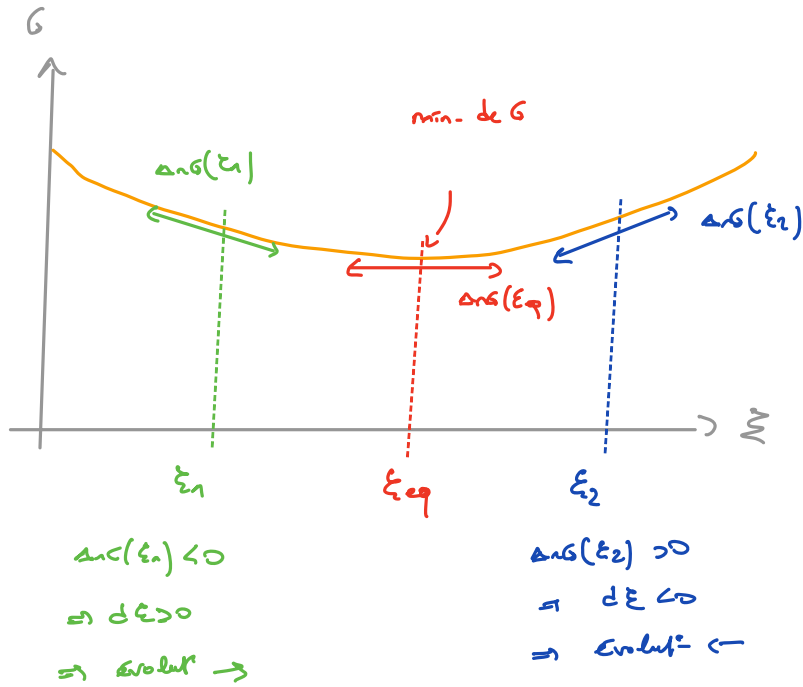
Comme $dG < 0$, on voit que $\Delta_n G$ et $d\xi$ sont de signe opposé.

Donc $\Delta_n G = 0 : d\xi = 0$ (pas d'évolution)

$\Delta G > 0 : d\xi < 0 : \text{évolution} \leftarrow$
 $\Delta G < 0 : d\xi > 0 : \text{évolution} \rightarrow$

illustration graphique :

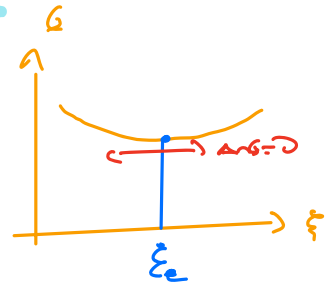
G est une sorte
 d'énergie potentielle
 chimique pour une
 réaction à P et T
 constantes: l'équilibre
 correspond au min. de G .



2.5 Constante d'équilibre

On a établi (à partir du 2^e principe) $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$ et $dG < 0$
 pour une évolution. L'équilibre est établi lorsque $\xi = \xi_e : c^{\text{eq}}$
 $\Rightarrow d\xi = 0$, donc l'équilibre est caractérisé par $\Delta_r G = 0$

on peut aussi le voir à partir de la courbe $G = f(\xi)$



Or, on a vu précédemment (2.3) que :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

D'où, à l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ implique $\Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) = 0$

équilibre chimique =
 min. de G .

Donc l'équilibre est caractérisé par $Q = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$

On préfère poser $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$

et écrire que l'équilibre est caractérisé par :

$$Q = K^\circ \text{ à l'équilibre}$$

loi d'action des masses (Guldberg & Waage)

⚠ ce n'est valable que à l'équilibre,
 hors équilibre $Q \neq K^\circ$

Ainsi, à partir de données therm. ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$), on peut prévoir l'état du
 mélange réactionnel à l'équilibre :

$$\left. \begin{aligned} \Delta_f H^\circ &\rightarrow \Delta_n H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \\ S^\circ &\rightarrow \Delta_n S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ \end{aligned} \right\} \Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ \Rightarrow K^\circ = e^{-\frac{\Delta_n G^\circ}{RT}}$$

Puis, on peut exprimer $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$ en fonction de ξ (en jlt avec tableau d'avancement ...)

et on obtient ainsi par la loi d'action des masses $Q_{eq} = K^\circ$ une équation vérifiée par ξ qui permet de calculer l'état final (i.e l'équilibre) du système.

critère d'évolution à partir d'une situation initiale donnée :

réactifs $\xrightarrow[\text{sens 2}]{\text{sens 1}}$ produits, dans quel sens évolue la réaction ?

On a vu que

$$\begin{aligned} \Delta_n G &= 0 : d\xi = 0 \text{ (pas d'évolution)} \\ \Delta_n G &> 0 : d\xi < 0 : \text{évolution} \leftarrow \\ \Delta_n G &< 0 : d\xi > 0 : \text{évolution} \rightarrow \end{aligned}$$

$$\text{car } dG = \Delta_n G d\xi \text{ et } dG < 0$$

On peut le reformuler en termes de comparaison entre $Q_{initial}$ et K° :

$$\Delta_n G = \Delta_n G^\circ + RT \ln(Q) \text{ et } \Delta_n G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

$$\Rightarrow \Delta_n G = RT \ln(Q/K^\circ)$$

$$\begin{aligned} \text{Ainsi, } \Delta_n G &= 0 \Leftrightarrow Q = K^\circ \\ \Delta_n G &> 0 \Leftrightarrow Q > K^\circ \\ \Delta_n G &< 0 \Leftrightarrow Q < K^\circ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{initial} &= K^\circ : \text{pas d'évolution} \\ Q_{initial} &> K^\circ : \text{évolution} \leftarrow \\ Q_{initial} &< K^\circ : \text{évolution} \rightarrow \end{aligned}$$

très important : si on connaît K° , à partir d'une situation initiale donnée, il suffit de comparer $Q_{initial}$ et K° pour prévoir le sens d'évolution.

Rem : On peut déduire une K° à partir de celles d'autres réactions :

$$\begin{aligned} (1) &= \alpha (2) + \beta (3) \\ \text{alors } K_1^\circ &= K_2^{\alpha} \cdot K_3^{\beta} \end{aligned}$$

: la réaction (1) est combinaison linéaire de (2) et (3).
(cela se justifie facilement à partir de la loi de Hess pour $\Delta_n G^\circ$).

$$\text{exemples : } (1) = 2 \times (2) \Rightarrow K_1^\circ = K_2^2$$

$$(-1) = -1 \times (1) \Rightarrow K_{-1}^\circ = \frac{1}{K_1^\circ}$$

les K° des réactions directe/inverse sont inverses l'un de l'autre

3. Déplacements d'équilibre

enjeu : situation d'équilibre chimique, on provoque une perturbation

$\uparrow T$
 ajout de réactif / produit
 $\uparrow p$ constituant actif
 ajout de spectateur inactif

dans quel sens évolue la réaction (pour revenir à l'équilibre)
suite à la perturbation ?

3.1 Influence de la température : loi de Van't Hoff

On se base sur la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

C'est facile à justifier dans le cadre de l'approximation d'Ellingham

($\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendants de T) :

$$K^0 = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} \Rightarrow \ln(K^0) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

$$\text{Or, } \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \Rightarrow \ln(K^0) = -\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \cancel{\frac{\Delta_r S^0}{RT}}$$

Donc $\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} + 0$ Rem : c'est en fait valable hors de l'approximation d'Ellingham (mais + difficile à démontrer).

Cette relation, $\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$ indique que :

\rightarrow si $\Delta_r H^0 > 0$ (endothermique) $\frac{d \ln(K^0)}{dT} > 0 \Rightarrow K^0 \uparrow$ avec T .

\rightarrow si $\Delta_r H^0 < 0$ (exothermique) $\frac{d \ln(K^0)}{dT} < 0 \Rightarrow K^0 \downarrow$ avec T .

L'évolution suite à une modification de T résulte de la modification de K^0 .

ex : réaction endothermique et $T \uparrow$ (de T_1 à T_2)



" \rightleftharpoons suit l'évolution de K^0 "

évolution \rightarrow

Résumé des 4 cas :

- $\Delta_r H^\circ > 0$ et $T \uparrow$: $K^\circ \uparrow$ donc Evolution \rightarrow
- $\Delta_r H^\circ > 0$ et $T \downarrow$: $K^\circ \downarrow$ donc Evolution \leftarrow
- $\Delta_r H^\circ < 0$ et $T \uparrow$: $K^\circ \downarrow$ donc Evolution \leftarrow
- $\Delta_r H^\circ < 0$ et $T \downarrow$: $K^\circ \uparrow$ donc Evolution \rightarrow

Résumé : loi (de modulation) de Van't Hoff :

une $\uparrow T$ déplace l'équilibre dans le sens endothermique

Rem : cette situation (on fait varier T) est la seule où K° est modifiée —

3.2 Influence de la pression : loi de Le Chatelier

On considère que la réaction est en phase gazeuse (tous les réactifs / produits sont gazeux). Si il n'y a aucune espèce gazeuse, P n'a pas d'influence sur l'équilibre —

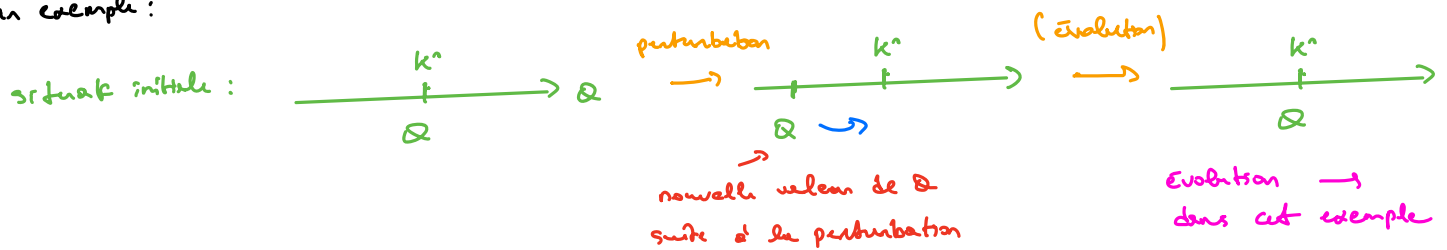
Si seulement certaines espèces sont gazeuses, on fait le même raisonnement (que si tout était gazeux) en ne tenant compte que des espèces gazeuses.

Réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$, en ϕ gazeuse.

Cette fois, la perturbation est une modification de P (T supposée constante),

donc K° n'est pas modifiée mais la perturbation influe sur Q .

par exemple :



Q revient, suite à l'évolution, à la valeur de départ K°

- si la perturbation $\downarrow Q$, alors l'évolution doit faire $\uparrow Q$ pour revenir à $K^\circ \Rightarrow$ Evolution \rightarrow
- si la perturbation $\uparrow Q$, alors l'évolution fait $\downarrow Q \Rightarrow$ Evolution \leftarrow

influence d'une \uparrow ou \downarrow de P sur Q ?

$$Q = \prod_i a_i^{v_i} \text{ avec } a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad \left(\begin{array}{l} \text{si toutes les espèces ne sont pas gazeuses,} \\ \text{on ne somme que sur les espèces gazeuses} \end{array} \right)$$

$$\text{et } P_i = x_i P = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P \text{ où } P \text{ est la pression totale}$$

loi de Dalton

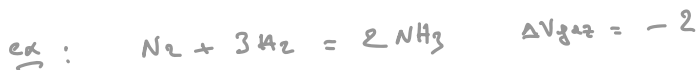
$$\text{D'où } Q = \prod_i \left(\frac{n_i P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{v_i} = \prod_i n_i^{v_i} \cdot \underbrace{\prod_i \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{v_i}}_{= \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{\sum v_i}}$$

On note $\boxed{\sum_i v_i = \Delta V_{\text{gaz}}}$ et alors $\boxed{Q = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{\Delta V_{\text{gaz}}}}$

↑
espèces gazeuses

On voit ainsi que : - si $\Delta V_{\text{gaz}} > 0$: $P \uparrow \Rightarrow Q \uparrow$ (perturbation) \Rightarrow Evolution \leftarrow
 $P \downarrow \Rightarrow Q \downarrow \Rightarrow$ Evolution \rightarrow

- si $\Delta V_{\text{gaz}} < 0$: $P \uparrow \Rightarrow Q \downarrow$ (perturbation) \Rightarrow Evolution \rightarrow
 $P \downarrow \Rightarrow Q \uparrow \Rightarrow$ Evolution \leftarrow



Résumé : loi (de modulation) de Le Chatelier :

Une \uparrow de P fait évoluer l'équilibre dans le sens qui consomme du gaz

Rem :

$$Q = \prod_i n_i^{v_i} \left(\frac{P}{n_{\text{tot}} P^0} \right)^{\Delta V_{\text{gaz}}}$$

indique qu'une variation de n_{tot} a exactement l'effet inverse d'une variation de P
 (en termes d'effet sur Q , $P \uparrow \Leftrightarrow n_{\text{tot}} \downarrow$ et inversement).

\Rightarrow interprétation de l'ajout d'un gaz inactif (spectateur) sur l'équilibre.

3.3 Effet de l'ajout d'un constituant actif

↪ réactif ou produit

ajout de réactif : évolution \rightarrow (consommation de réactif : évolution \leftarrow)

ajout de produit : évolution \leftarrow (consommation produit : évolution \rightarrow)

Si on veut le justifier : $Q = \sum_i n_i v_i \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\nu_{i, \text{gaz}}}$

l'ajout / consommation de produit / réactif
modifie ce terme.

ex : ajout de réactif : l'un des $n_i \uparrow$, mais son v_i est < 0 donc $Q \downarrow$ (perturbation)
 \Rightarrow évolution \rightarrow (Q revient à la valeur de K^0)