

Chimie Générale

Chapitre 10 : Thermodynamique – 1^{er} et 2^{ème} principes

Récapitulatif des formules de thermodynamique

proposé par Dinh Tran Quang

ÉQUATION D'ÉTAT DES GAZ PARFAITS

$$\frac{PV}{nT} = R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

PRESSION PARTIELLE

$$P_i = \chi_i \cdot P_{tot}$$

avec χ la fraction molaire

$$P_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot P_{tot}$$

TRAVAIL

$$\delta W = |F \cdot dl| = |P_{ext} \cdot S \cdot dl| = |P \cdot dV|$$

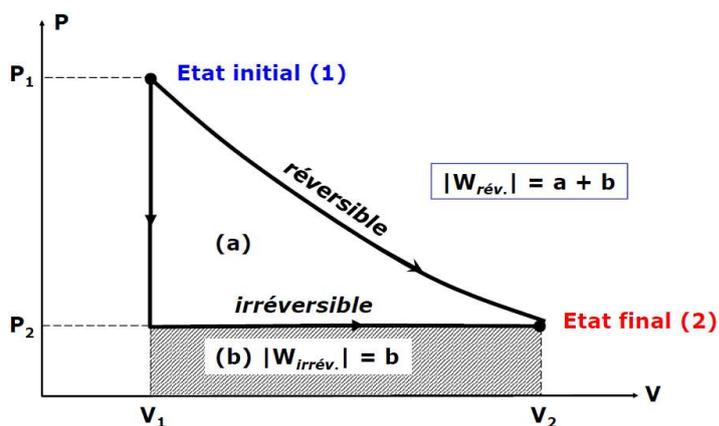
$P_{ext} < P_{int}$: expansion/détente ; $\delta W < 0$

$P_{ext} > P_{int}$: compression ; $\delta W > 0$

$P_{ext} = P_{int}$; $dV = 0$: système à l'équilibre

Détermination graphique

$$W = \text{aire sous la courbe de } y = P(V) \Leftrightarrow |W| = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$



Transformation irréversible
Variation brutale de P : $P_1 > P_2$
De V_1 à V_2 , $P_2 = cste$
 $W_{irr\acute{e}v\ 1\rightarrow 2} = -P_2[V_2 - V_1]$

Transformation réversible

$$P = \frac{nRT}{V}, \text{ d'où}$$

$$W_{r\acute{e}v\ 1\rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$|W_{r\acute{e}v}| > |W_{irr\acute{e}v}|$$

CHALEUR
ÉNERGIE CALORIFIQUE

$Q = C \times \Delta T$
avec C la capacité calorifique molaire en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
= quantité de chaleur requise pour élever la température d'une mole de substance d'1°

PREMIER PRINCIPE

1^{er} énoncé
 $dU = \delta Q + \delta W$
 $\Delta U = Q + W$
avec U l'énergie interne d'un système,
une **fonction d'état** définissant la **somme de toutes les énergies** du système

2^{ème} énoncé
Pour un système **isolé** qui évolue de l'état 1 à l'état 2 :
 $Q = 0$
 $W = 0$
 $\Rightarrow \Delta U = 0$

3^{ème} principe
L'univers est un système **isolé**.
 $\Delta U_{univers} = 0$
 $U_{univers} = cste$

ENTHALPIE

$$H = U + PV$$

CHALEUR ÉCHANGÉE

à volume constant :
 $Q_V = \Delta U$

à pression constante :
 $Q_P = \Delta H$
 $\Delta H < 0$: exothermique
 $\Delta H > 0$: endothermique

RELATION ENTRE ΔH et ΔU

Réactions en phases condensées = liquide ou solide :

$\Delta(PV)$ est négligeable ~ 0

$$\Delta H = \Delta U$$

Réactions en phase gazeuse :

$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT \times \Delta n$

$$\Delta H = \Delta U + RT \times \Delta n_{gaz}$$

ENTHALPIE STANDARD DE RÉACTION

LOI DE HESS

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \nu_k \times \Delta_f H^\circ$$

avec ν le coefficient stœchiométrique précédant un produit

$-\nu$ le coefficient stœchiométrique précédant un réactif

avec $\Delta_f H^\circ$ l'enthalpie de formation de l'espèce k

LOI DE KIRCHOFF

VARIATION DE TEMPERATURE

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \sum_k \nu_k \times C_{p,i} [T_2 - T_1]$$

$\Delta_r H^\circ$ est une fonction d'état

donc ne dépend pas du chemin emprunté

$$\Delta_r H^\circ_{\text{chemin 1}} = \Delta_r H^\circ_{\text{chemin 2}}$$

⇒ Calcul de $\Delta_r H^\circ$ à partir des **énergies de liaison** E_l

Pour la formation de cycles (ex : benzène)

$$\Delta_r H^\circ_{\text{réelle}} = \Delta_r H^\circ_{\text{calculée via } E_l} - E_{\text{résonance}}$$

$$\Delta_r H^\circ_{\text{réelle}} < \Delta_r H^\circ_{\text{calculée}}$$

SECOND PRINCIPE ENTHROPIE

L'entropie S est une fonction d'état mesurant le désordre de la matière (en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
 Nombre de moles de gaz $\nearrow \Rightarrow$ désordre $\nearrow \Rightarrow S \nearrow \Rightarrow \Delta S > 0$

$$\text{Transformation réversible : } dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{Transformation irréversible : } dS > \frac{\delta Q}{T}$$

Pour un système isolé : $\delta Q = 0$ donc $dS = 0$ (rév) ou $dS > 0$ (irrév)

$$T \nearrow \Rightarrow S \nearrow$$

$$\text{donc : } S_{\text{gaz}} \gg S_{\text{liquide}} \gg S_{\text{solide}}$$

ENTHROPIE STANDARD DE RÉACTION

$$\Delta_r S^\circ = \sum_k \nu_k \times \Delta_f S^\circ_k$$

en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

ENTHROPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT

$$\Delta_{Ch.E} S = \frac{\Delta_{Ch.E} H}{T_{Ch.E}}$$

avec $\Delta_{Ch.E} H$ l'enthalpie molaire de changement d'état à $P = cste$
 avec $T_{Ch.E}$ la température de transformation à laquelle les deux états sont en équilibre

ÉVOLUTION DE LA RÉACTION

- En général, une réaction est totale :
- elle dégage de l'énergie (exothermique)
 - elle dégage des corps gazeux ($S \uparrow$)

ENTHALPIE LIBRE

A température constante : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \text{pente de la tangente à } G = f(\xi) \text{ au point } \xi$$

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

$$\Delta_r G^\circ = \sum_k \nu_k \times \Delta_f G^\circ_k$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \times \ln K$$

avec K la constante d'équilibre

En conditions physiologiques, à $pH = x$ fixe :

$$\Delta_r G_{T,pH=x} = \Delta_r G_{T,pH=x}^0 + RT \times \ln \Phi_{pH=x}$$

SPONTANÉITÉ D'UNE RÉACTION

On considère la réaction suivante : $aA + bB \xrightleftharpoons[-1]{1} cC + dD$

Quotient de la réaction :

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

avec a_X l'activité du constituant X

Solide pur : $a_X = 1$

Liquide pur : $a_X = 1$

Solution : $a_X = C_X$ avec C_X en mol. L^{-1}

Gaz parfait : $a_X = P_X$ avec P_X en bar

$$\Phi_{\text{équilibre}} = K_T = \frac{(a_C)^c_{\text{éq}} (a_D)^d_{\text{éq}}}{(a_A)^a_{\text{éq}} (a_B)^b_{\text{éq}}}$$

K_T ne dépendant que de la température

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \times \ln \Phi = RT \times \ln \frac{\Phi}{K}$$

$$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{sens 1}} \\ \Phi < K \\ \Delta_r G < 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Equilibre} \\ \Phi = K \\ \Delta_r G = 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \xleftarrow{\text{sens -1}} \\ \Phi > K \\ \Delta_r G > 0 \end{array}$$

LOI DE MODÉRATION DE LE CHÂTELIER ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME CHIMIQUE

Principe de Le Châtelier

« Un système en équilibre soumis à une variation d'une de ses variables d'état réagit de manière à réduire ou à annuler cette modification »

Effet de la température :

Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r H$ est positif (absorption de chaleur)

Variation de la pression totale :

Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz

Variation de la composition :

Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté
→ L'élimination d'un produit (par volatilisation ou précipitation) entraîne la consommation totale des réactifs par déplacement de l'équilibre chimique

LOI DE VAN T'HOFF INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR K

On suppose qu'autour de la température T , $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont constantes :

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

Par intégration :

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\Rightarrow K_{T_2} = K_{T_1} \times e^{-\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

SOLUBILITÉ s

Nombre maximal de moles d'un sel pouvant être dissoutes dans un litre d'eau
en $mol.L^{-1}$

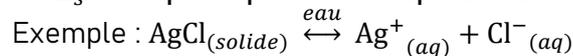
EQUILIBRE DE DISSOLUTION

Dans le cas de certains sels ou hydroxydes peu solubles dans l'eau, deux phases
coexistent :

- La phase aqueuse qui contient les ions solvatés dissous
- La phase solide

PRODUIT DE SOLUBILITÉ

K_s ne dépend que de la température



$$K_s = \frac{a_{Ag^+} \times a_{Cl^-}}{a_{AgCl}} = [Ag^+]_{eq} [Cl^-]_{eq}$$

CONDITIONS DE FORMATION D'UN PRÉCIPITÉ

$\xrightarrow{\text{sens 1}}$

$$\Phi < K_s$$

pas de formation de précipité

$\xleftarrow{\text{sens -1}}$

$$\Phi > K_s$$

Formation de précipité

ADDITION D'UN ION COMMUN

Ion commun : commun à deux sels (ex : AgCl et NaCl)

Dans le cas de l'addition d'un sel 2 à une solution contenant un sel 1, et si les deux ont un
ion commun, la solubilité du sel 1 diminue (selon le principe de Le Châtelier) :

$$S_{sel\ 1\ en\ présence\ de\ l'ion\ com} \quad du\ sel\ 2 < S_{sel\ 1\ dans\ l'eau\ pure}$$

INFLUENCE DU pH SUR LA SOLUBILITÉ

$$pH \searrow \Rightarrow [OH^-] \searrow \Rightarrow s \nearrow$$