



Tutorat de chimie générale CHIM-F101

Séance 1

5.1. Equilibre chimique

Equilibre chimique

Toute réaction est caractérisée par une constante d'équilibre, un équilibre entre les réactifs et les produits.

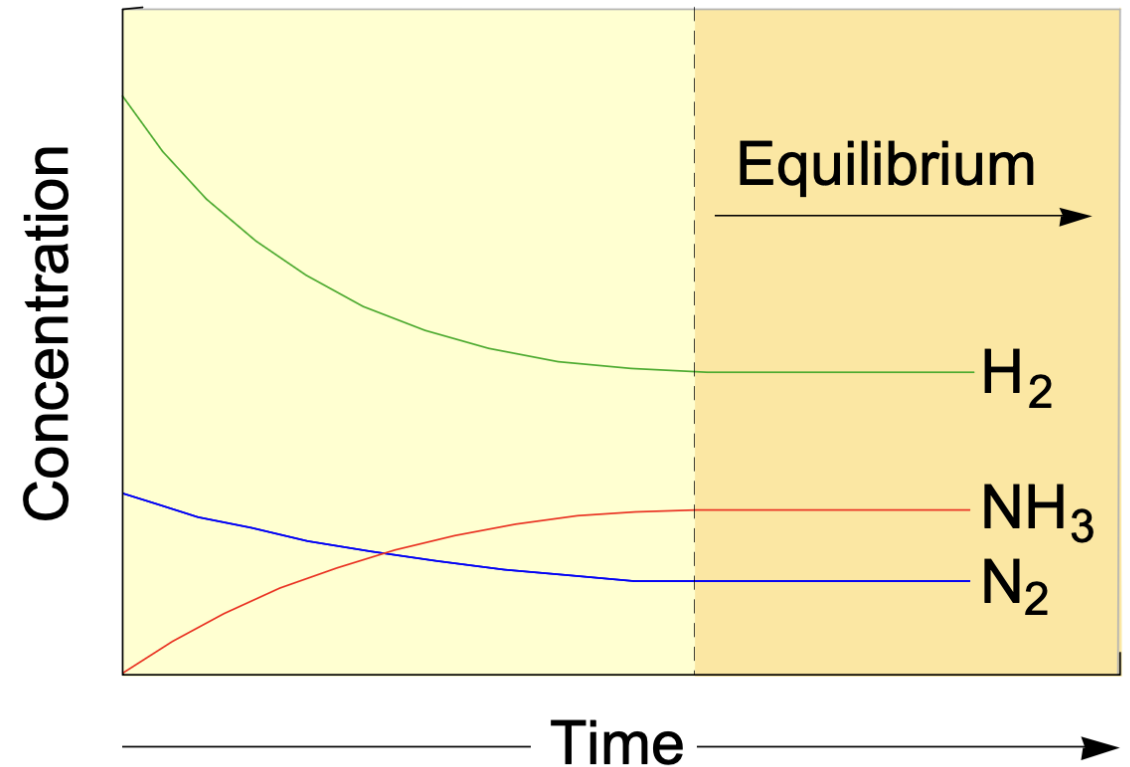
Pourquoi?

Toutes les réactions ne sont pas complètes.

Equilibre chimique

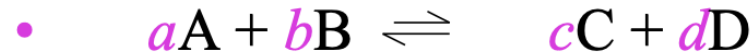
Le système évolue vers un état où les concentrations ne varient plus dans le temps.

Cet équilibre est dynamique.



Loi d'action de masse

- Pour



- La loi d'action de masse est représentée par l'expression de l'équilibre suivante :

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

L'activité chimique, a , est une mesure de la disponibilité d'une espèce pour réagir. Elle vaut 1 pour les solides et les liquides purs, dépend de la concentration pour les solutés et de la pression partielle pour les gaz.

K est la constante d'équilibre.

Remarque sur la constante d'équilibre K

- L'expression de la constante d'équilibre est inverse lorsque la réaction est écrite en sens inverse.

- Quand l'équation d'une réaction est multipliée par n ,

$$K_{\text{nouveau}} = (K_{\text{initial}})^n$$

- Les unités de l'expression de K dépendent de la réaction considérée.

- Une somme de réactions implique une multiplication de leurs constantes d'équilibres.

Remarque sur la constante d'équilibre K

K_c : constante d'équilibre d'un système uniquement basé sur des concentrations en solutés.

K_p : constante d'équilibre d'un système uniquement basé sur des pressions partielles.

Lien K_c et K_p ?

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

Avec Δn = somme des coefficients stoechiométriques des produits gazeux moins la somme des coefficients stoechiométriques des réactifs gazeux.

Equilibre hétérogène

Equilibres mélangent plusieurs phases (solide, aqueuse, gazeuse).



$$K_C = [\text{CO}_2] ; K_p = p_{\text{CO}_2}$$

Quotient réactionnel

Le quotient réactionnel est une grandeur adimensionnelle caractérisant l'état d'un système à un moment donné.

$Q < K$: évolution en sens direct (vers les produits).

$Q = K$: à l'équilibre.

$Q > K$: évolution en sens indirect (vers les réactifs).

Différence entre Q et K ? Q se mesure à un moment donné, K se mesure quand le système est à l'équilibre.

Principe de Le Châtelier

1. **Concentration**: Le système va « s'éloigner » du constituant ajouté.

Le système se déplace vers le côté le moins concentré.

2. **Température**: K va varier en fonction du signe de l'enthalpie de la réaction correspondante.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right)$$

3. **Pression**:

- a. L'addition d'un gaz inerte n'affecte pas la position de l'équilibre.
- b. Diminuer le volume déplace l'équilibre vers le côté avec le moins de moles de gaz.

5.2. Les trois principes de la thermodynamique

Thermodynamique - Définitions

Température et chaleur

Température est liée à la vitesse, c'est-à-dire l'énergie cinétique d'un système alors que la chaleur implique un transfert d'énergie dû à une variation de température.

Fonctions d'états

C'est une fonction indépendante du chemin suivi, c'est-à-dire est invariante entre l'état initial et final.

Système et environnement

Système : ce à quoi on s'intéresse.

Environnement : tout le reste.

On définit trois systèmes.

1. Ouvert : échange d'énergie et de matière avec l'environnement.
2. Fermé : échange d'énergie avec l'environnement.
3. Isolé : aucun échange avec l'environnement.

Thermodynamique - Définitions

Exothermique et endothermique

Des échanges de chaleur accompagnent les réactions chimiques.

1. Exothermique : la chaleur quitte le système.
2. Endothermique : la chaleur entre dans le système.

Premier principe de la thermodynamique

L'énergie de l'univers est constante.

Comment définir l'énergie?

« Capacité d'effectuer un travail ou de produire de la chaleur. »

L'énergie peut être convertie d'une forme à une autre, mais ne peut pas être créée ou détruite.

Deux types d'énergies :

1. Potentielle
2. Cinétique

Premier principe de la thermodynamique

L'énergie de l'univers est constante.

$$\Delta E = q + w$$

Avec ΔE la variation d'énergie interne du système (fonction d'état), q la chaleur (transfert d'énergie dû à une différence de température) et w le *travail*.

Premier principe de la thermodynamique

L'énergie de l'univers est constante.

$$w = F \times d$$
$$p = \frac{F}{S}$$
$$w = p \times s \times d = p \times V$$
$$w = -p\Delta V$$

Pourquoi le signe - ? *Un gaz qui se dilate (ΔV augmente) exerce un travail contre son environnement et donc le système perd de l'énergie.*

Enthalpie

$$\Delta E = q + w$$
$$w = -p\Delta V$$

Donc,

$$\Delta E = q - p\Delta V$$

A pression constante,

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

Enthalpie : grandeur liée à la chaleur d'une réaction. C'est le flux d'énergie sous forme de chaleur avec $\Delta H = q$ à pression constante.

Capacité calorifique

Capacité d'un système à absorber de la chaleur et de la transformer en augmentation de température.

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

$$C = \frac{\text{heat absorbed}}{\text{increase in temperature}} = \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \text{ or } \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Capacité calorifique

Chaleur spécifique: capacité calorifique par gramme (en J/°C.g ou J/K.g).

Capacité calorifique molaire : capacité calorifique par mole (en J/°C.mol ou J/K.mol)

$$Q_p = C_p \Delta T \text{ et } Q_v = C_v \Delta T$$

Loi de Hess

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, le chemin suivi pour former des produits à partir de réactifs n'a aucune importance.

1. Si une réaction est inversée, le signe du ΔH change.



2. Si les coefficients d'une réaction sont multipliés par un entier, ΔH est multiplié par le même entier.



Comme on ne peut connaître ni l'énergie ni l'enthalpie de manière absolue, on se base sur des références, les **états standards**.

Composé

- Pour un gaz, la pression vaut exactement $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 bar).
- Pour une **solution**, la concentration vaut exactement 1 mol/l .
- Pour une substance pure (liquide ou solide), c'est le liquide ou le solide pur.

Elément

La forme $[\text{N}_2(\text{g}), \text{K}(\text{s})]$ dans laquelle il existe à **1 bar et 25°C**.

Loi de Hess

Les variations d'enthalpies lors d'une réaction peuvent être calculées à partir des enthalpies standards de formation des réactifs et produits.

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_p \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_r \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$$

Dans les tables, l'enthalpie est donnée à 298 K. L'enthalpie dépend de la température selon :

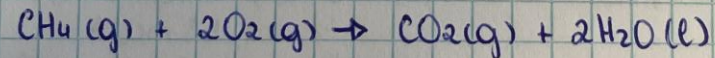
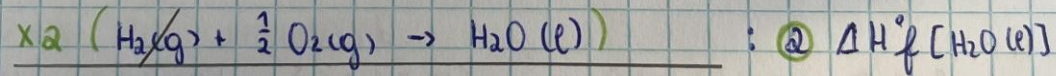
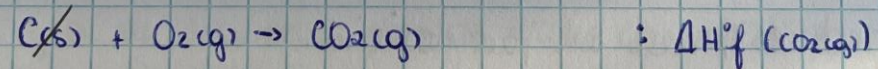
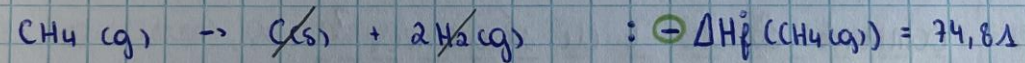
$$\Delta H = \int_{T^0}^{T1} C_p dT + \Delta H_{transition}$$

CHIM – F101 – 2025-2026

Calcul d'enthalpie :



Que vaut ΔH° ? enthalpie de réact° ?



$$\Delta_R H^\circ = \sum \Delta H^\circ$$

$$= -\Delta H_f^\circ[\text{CH}_4(\text{g})] + \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 2\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$$

Trouver une enthalpie de transition :

Par calcul, on trouve l'enthalpie de format° d'une molécule en phase
et ds les tables, on a ΔH_f° de cette même molécule en phase :

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_f^\circ(\text{gaz}) - \Delta H_f^\circ(\text{liquide}) \quad (\text{final} - \text{initial})$$

⚠ Enthalpie de dissociat° donne info sur force du lien : ΔH° , lien ↑.

CHIM-F101 - Chimie générale - 202526



Tables de constantes

Tables

Documents annexes

Tables de constantes

- ▼
 - [Tables Ks.pdf](#)
 - [Tables_2015.pdf](#)

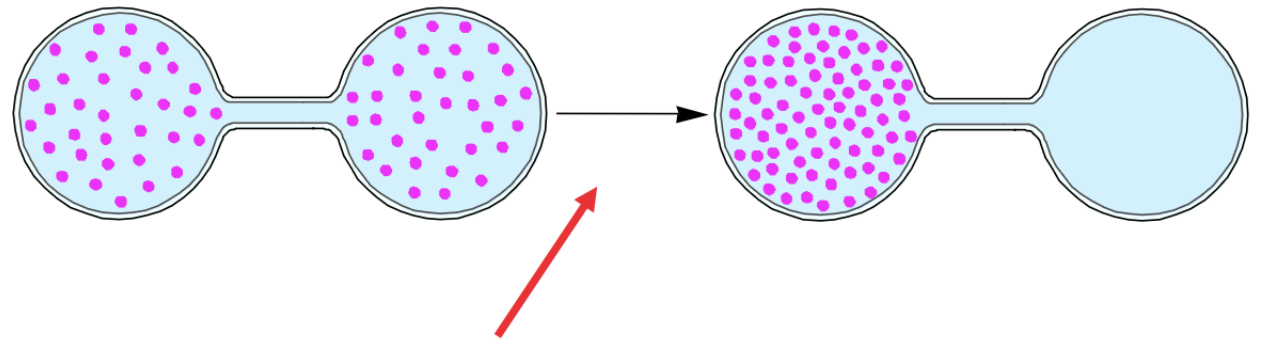
	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Oxygène (M = 16,00 g/mol)				
O(g)	249,17	231,75	160,95	21,91
O ₂ (g)	0,000	0,000	205,03	29,35
O ₂ (aq)	-11,7	16,3	110,9	
O ₃ (g)	142,7	163,2	238,82	39,20
OH ⁻ (aq)	-229,99	-157,29	-10,75	-148,5
H ₂ O(g)	-241,82	-228,59	188,72	33,58
H ₂ O(l)	-285,83	-237,18	69,91	75,29
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,42	109,6	89,1
H ₂ O ₂ (g)	-136,31	-105,60	232,6	

Deuxième principe de la thermodynamique

Dans tout processus spontané, il y a toujours une augmentation de l'entropie de l'univers $\Delta S_{\text{univ}} > 0$.

Intuitivement, la figure de droite n'est pas possible, pourtant, il n'y a aucune interaction chimique ou énergie qui justifie ce comportement.

⇒ Notion d'**entropie**



Statistiquement improbable

Deuxième principe de la thermodynamique

Spontanéité et entropie?

“Un processus spontané est un processus vers lequel on tend sans avoir besoin d’intervention externe.” !! Aucune information sur la rapidité.

En chimie : une réaction se produit dans un sens plutôt qu’un autre.

L’entropie, S , peut être vue comme une mesure du hasard ou du désordre.

$$S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}} \ll S_{\text{gaz}}$$

Equation : $S = k_B \ln(W)$

Avec k_B , la constante de Boltzmann et W , le nombre de configurations microscopiques possibles.

Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle ($S=0$).

A zero degré Kelvin, aucune énergie dans les système. Au-delà de 0K, l'énergie thermique se retrouve dans le solide, des liaisons sont brisées, au moins 1 défaut au sein du cristal.

Preuve : si cristal parfait, $W = 1$ donc $S = k \ln (1) = 0$.

Table 16.3 Interplay of ΔS_{sys} and ΔS_{surr} in Determining the Sign of ΔS_{univ}

Signs of Entropy Changes			Process Spontaneous?
ΔS_{sys}	ΔS_{surr}	ΔS_{univ}	
+	+	+	Yes
−	−	−	No (reaction will occur in opposite direction)
+	−	?	Yes, if ΔS_{sys} has a larger magnitude than ΔS_{surr}
−	+	?	Yes, if ΔS_{surr} has a larger magnitude than ΔS_{sys}

Energie libre (ou enthalpie libre) de Gibbs

Un processus est spontané si sa variation d'énergie libre de Gibbs est négative. **Combine notions d'entropie et d'enthalpie.**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{du point de vue du système})$$

ΔG = variation d'enthalpie libre... en (k)J.mol⁻¹

ΔH = variation d'enthalpie... en (k)J.mol⁻¹

T = température... en K

ΔS = variation d'entropie... en J.mol⁻¹. K⁻¹

$$\Delta G < 0 \text{ induit } \Delta S_{\text{univ}} > 0.$$

Effet de l'enthalpie et l'entropie sur la spontanéité

<u>ΔH</u>	<u>ΔS</u>	<u>Résultat</u>
------------------------------	------------------------------	-----------------

–	+	
---	---	---

+	+
---	---

–	–
---	---

+	–
---	---

Effet de l'enthalpie et l'entropie sur la spontanéité

<u>ΔH</u>	<u>ΔS</u>	<u>Résultat</u>
–	+	Spontané à toute température
+	+	Spontané à haute température
–	–	Spontané à basse température
+	–	Jamais spontané

Energie libre (ou enthalpie libre) de Gibbs

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

On peut calculer une température d'inversion (température où une réaction change de sens).

$$\Delta G = 0 \leftrightarrow \Delta H - T\Delta S = 0 \leftrightarrow \Delta H = T\Delta S \leftrightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Calcul de l'entropie

Les tables fournissent des valeurs absolues d'entropie de formation.

Le calcul de l'entropie de réaction se fait selon :

$$\Delta S_r^\circ = \sum n_p S_f^\circ(\text{produits}) - \sum n_r S_f^\circ(\text{réactifs})$$

Et, formellement, l'entropie dépend de la température selon :

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{transition}}{T_{transition}}$$

CHIM-F101 - Chimie générale - 202526



Tables de constantes

Tables

Documents annexes

Tables de constantes

- ▼
 - [Tables Ks.pdf](#)
 - [Tables_2015.pdf](#)

Pourquoi, contrairement à l'enthalpie, avons nous une valeur absolue d'entropie?

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Oxygène (M = 16,00 g/mol)				
O(g)	249,17	231,75	160,95	21,91
O ₂ (g)	0,000	0,000	205,03	29,35
O ₂ (aq)	-11,7	16,3	110,9	
O ₃ (g)	142,7	163,2	238,82	39,20
OH ⁻ (aq)	-229,99	-157,29	-10,75	-148,5
H ₂ O(g)	-241,82	-228,59	188,72	33,58
H ₂ O(l)	-285,83	-237,18	69,91	75,29
H ₂ O ₂ (l)	-187,78	-120,42	109,6	89,1
H ₂ O ₂ (g)	-136,31	-105,60	232,6	

Variation d'enthalpie libre

Nous pouvons maintenant calculer les variations d'enthalpie libre de Gibbs pour toute réaction.

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

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0$$

Ces deux formules sont valables en conditions standards à 298°K.
Hors conditions standards?

Variation d'enthalpie libre

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

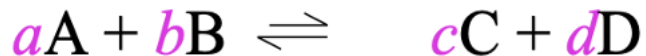
ΔG = variation d'enthalpie libre... en (kJ).mol⁻¹

ΔG° = variation d'enthalpie libre standard... en (kJ).mol⁻¹

R = constante des gaz parfaits... en J.mol⁻¹. K⁻¹

T = température... en K

Q = quotient réactionnel



Avec $Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$ où les concentrations sont les concentrations réelles, pas à l'équilibre.

Quand $\Delta G=0$, $RT \ln(Q) = -\Delta G^\circ$ on est à l'équilibre ($K=Q$).

Enthalpie libre et equilibre

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K)$$

K = constante d'équilibre

$\Delta G = 0$ et $Q = K$ à l'équilibre.

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_R^0}{R}$$

QUESTION 3

Face à l'évolution des cours et des réserves de pétrole, certains acteurs de la pétrochimie ont développé des unités de production de carburant liquide synthétisé à partir d'un mélange de $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ en présence d'un catalyseur.

- 1) Ecrivez l'équation chimique équilibrée de la réaction qui produit de l'octane (C_8H_{18}) et de la vapeur d'eau.
- 2) Prédisez le signe de la variation d'entropie de la réaction. Justifiez.
- 3) La réaction étant spontanée dans les conditions de la synthèse, quelle conclusion pouvez-vous tirer sur le signe de $\Delta_r H$? Justifiez votre réponse.
- 4) Existe-t-il une température d'inversion pour cette réaction ? Justifiez.

QUESTION 2

À partir des données suivantes, déterminez l'enthalpie de dissociation de la liaison O-H dans une molécule de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

- enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$: -136 kJ/mol
- enthalpie de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: -286 kJ/mol
- enthalpie de vaporisation de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: 41 kJ/mol
- enthalpie de dissociation de $\text{H}_2(\text{g})$: 436 kJ/mol
- enthalpie de dissociation d' $\text{O}_2(\text{g})$: 498 kJ/mol

QUESTION 3

Un étudiant ayant un peu trop profité des fêtes de fins d'années s'inquiète de sa ligne. Ayant néanmoins étudié son cours de thermochimie, il lui vient une idée pour perdre du poids tout en continuant à étudier : pendant le restant de la session, il mangera de la glace d'eau à $-10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, se disant que l'énergie nécessaire pour réchauffer et faire fondre la glace dans son corps lui fera perdre quelques kilos.

- a) Calculez l'énergie que son corps dépenserait pour faire passer 1,00 kg de cette glace de $-10,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ à sa température corporelle ($37,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), sachant que l'enthalpie molaire de fusion de la glace vaut $6,07\text{ kJ/mol}$ et que la chaleur spécifique de la glace vaut $2,092\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- b) Considérant que la combustion de 100 g de graisse libère 900 kilocalories, quelle masse de glace l'étudiant devrait-il ingérer pour perdre 1,000 kg de graisse ?