

UE1 - Chimie Générale : Etats d'équilibre - Thermochimie

Premier principe de thermodynamique : conservation de l'énergie mais pas de renseignement sur le sens de l'évolution du système => **notion d'entropie**

Second principe de thermodynamique : S est une fonction extensive dépendant de P et de T

→ Transformation réversible : $dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS$ pour un système isolé $dS=0$

→ Transformation irréversible : $dS > \frac{\delta Q}{T}$ pour un système isolé $dS>0$

Variation d'entropie standard d'une réaction se produisant à T constante : Entropie standard de réaction

$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_k \nu_k S_k^\circ(T)$ à partir des entropies absolues, s'exprime en J/mol/K $S_{T=0 K}^\circ = 0$

$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_k \nu_k \Delta_f S_k^\circ(T)$ à partir des entropies standard de formation $\Delta_f S^\circ(\text{corps simple}) = 0$

$\Delta_r S = \Delta_{c.e.} S = \frac{\Delta_{c.e.} H}{T_{c.e.}}$ (c.e. = changement d'état)

Etats d'équilibre

$a_{(x)}$: activité d'un constituant

Solide pur	$a_{(x)} = 1$
Liquide pur	$a_{(x)} = 1$
Solution	$a_{(x)} = \frac{C_{(x)}}{C^\circ}$
Gaz parfait	$a_{(x)} = \frac{P_{(x)}}{P^\circ}$

Quotient de réaction : $\phi = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$

Constante d'équilibre : loi d'action de masse ou loi de Guldberg et

Waage : $\Phi_{\text{eq}} = K_r = \frac{(a_C)_{\text{eq}}^c (a_D)_{\text{eq}}^d}{(a_A)_{\text{eq}}^a (a_B)_{\text{eq}}^b}$

$\Phi < K_{(T)}$	Sens 1 →
$\Phi > K_{(T)}$	Sens -1 ←
$\Phi = K_{(T)}$	Etat équilibre

Fonction enthalpie libre G

La condition d'entropie maximale est un critère convenable pour l'équilibre d'un système isolé

- $\Delta S > 0$: processus spontané (irréversible)
- $\Delta S = 0$: processus réversible

$G=H-TS$

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

Un système non isolé à T, P=cste, évolue spontanément dans le sens où $\Delta G < 0$

$(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,P} = \Delta_r G(\xi)$ est la pente de la courbe $G=f(\xi)$ au point ξ

$(\frac{\partial G}{\partial \xi})_{T,P} = \Delta_r G(\xi) < 0 \Rightarrow$ sens 1 ; toute réaction chimique ne peut progresser que si l'enthalpie libre du système réactionnel diminue.

$\Delta_r G(T) = RT \ln \frac{\phi}{K}$

ENTHALPIE LIBRE STANDARD DE REACTION : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$ à T constante

$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_k \nu_k \Delta_f G_k^\circ(T)$ $\Delta_r G^\circ(T)$ (corps simple) = 0

VARIATION DE L'ENTHALPIE LIBRE EN MILIEU BIOLOGIQUE : $\Delta_r G(T)_{pH=x} = \Delta_r G^\circ(T)_{pH=x} + RT \ln \Phi_{pH=x}$

	$\text{PCl}_{5(g)} \xrightleftharpoons[-1]{1} \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$			$n_{\text{tot}} \text{ (mol)}$
Etat initial t = 0	$n_{i,0} \text{ mol}$	0	0	$n_{i,0}$
Etat équilibre t _{eq.}	$(n_{i,0} - \xi_{\text{eq}}) \text{ mol}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}	$n_{i,0} + \xi_{\text{eq}}$
	$n_{i,0} - n_{i,0}\alpha$ $= n_{i,0}(1-\alpha)$	$n_{i,0}\alpha$	$n_{i,0}\alpha$	$n_{i,0}(1+\alpha)$

α = taux ou coefficient de dissociation à l'équilibre de PCl_5

$$\alpha = \frac{\xi_{\text{eq}}}{\xi_{\text{max}}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_{i,0}} = \frac{\text{nombre de moles dissociées de } \text{PCl}_5}{\text{nombre de moles de } \text{PCl}_5 \text{ à l'état initial}} \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = n_{i,0} * \alpha \text{ d'où } K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha^2)} * P_{\text{tot}}$$

Loi de modération de Le Châtelier

Soit un système en équilibre :

- a) **Effet de la température** : quand la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r H$ est positif
- b) **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
- c) **Effet des variations de concentration (ou de pression partielle)** : le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté
- d) **Addition d'un gaz inerte**

Influence de la température sur la constante d'équilibre(K_T)

$$K_{(T_2)} = K_{(T_1)} * \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\right)\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{!} \quad \text{pour } R=8.31 \text{ J/K/mol} : \Delta_r H^\circ \text{ en J/mol}$$

Couplage énergétique

De nombreuses réactions du métabolisme ont un $\Delta_r G$ défavorable qui ne permettrait pas spontanément la synthèse des composés dont l'organisme a besoin.

Ces réactions peuvent être malgré tout réalisées grâce au **couplage énergétique** qui associe une réaction **endergonique** ($\Delta_r G > 0$) à une réaction **exergonique** ($\Delta_r G < 0$).