

CHAPITRE IV.

Thermodynamique chimique

Objectifs :

Prédire la thermicité de réactions
chimiques

La réaction chimique

- Transformation avec rupture ou création de liaisons chimiques.
- Représentée par son « équation bilan » équilibrée
Ex : $\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$

Attention à la conservation des éléments et des charges lors de la réaction

Etat thermodynamique

- Représenté par les *VARIABLES D'ETAT*

Ex : T, P, V, n, M ...

On distingue

variable intensive : invariable lors de mélange de composition identique (T)

variable extensive : se cumule lors du mélange (n)

Variation d'une variable d'état

- La variation de l'une des fonctions d'état ne dépend que de l'état initial et final du système, quelque soit le chemin emprunté
- Convention de signe : Ce qui entre dans le système est compté positivement
- On ne considère que X_{final} et X_{initial}
- variation : $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$

Etat standard d'un système

- L'état standard correspond à des valeurs de variables d'état pour une Temp. donnée
- Toute variable thermodynamique X dans son état standard est notée X° .
- Chaque espèce est représentée par son activité, qui vaut 1 dans l'état de référence.
 - Solide : activité = 1
 - Gaz pur : $a = p/p^\circ$; Mélange de i gaz : $a_i = p_i/p^\circ$
 - Liquide pur : $a = 1$; Mélange de i liquides : $a_i = c_i/c^\circ$

Variables classiques

- Pression : $1 \text{ atm} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pascal (Pa)}$,
- Température : rapport $^{\circ}\text{C} / \text{K}$: $25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273 + 25 \text{ K} = 298 \text{ K}$
- Mole (M)= autant de particules que d'atomes dans 12g de ^{12}C : $6,02 \cdot 10^{23}$ particules dans 1 Mole.
- Volume : m^3
- Concentration $C = n/V$ (mol/L)
- Attention aux unités !!!!
 - Ex : $PV=nRT$
 - $P(\text{Pa}), V(\text{m}^3), n(\text{mol}), T(\text{K}), R=8,314 \text{ J}/(\text{Mol.K})$

Premier principe de la thermodynamique

« L'énergie se conserve, elle
n'est ni créée, ni détruite »

objectif :

- Connaître les enthalpies de réaction, de formation, de liaison
- Savoir les relier entre elles

Application en chimie

- Energie interne et enthalpie
- L'énergie interne « U » est une fonction d'état, représentée par la somme de la quantité de chaleur « Q » et du travail « W » qu'un système peut échanger avec l'extérieur.
- Variation : $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$

Transformation à volume constant

- Pas de $\Delta V \Rightarrow$ pas de travail mécanique : $W = 0$
- $\Delta U = Q_v$ la quantité de chaleur dégagée mesurée correspond directement à la variation d'énergie interne

Transformation à pression constante

- Le travail échangé s'écrit : $W = -P.\Delta V$
- ΔU devient : $\Delta U = Q_p - P.\Delta V$
- Cette chaleur Q_p peut se mesurer !
- $Q_p = U + P.V$, on l'appelle **ENTHALPIE**, on la note « **H** »
- $H = U + PV$
- **Par définition, H est une fonction d'état.**

- pour les gaz parfaits

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta nRT$$

- Capacité calorifique : chaleur à fournir à une mole de composé pour augmenter sa température de 1 K
 - On distingue C_p et C_v
 - En grandeur molaire : unité $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
 - En grandeur massique : unité $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
 - pour $H_2O_{(l)}$: $C_p = C_v = 75,2 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ à $25^\circ C$
 - Ou $C_v = 4,18 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ (...1 cal = 4,18 J)

THERMOCHIMIE

- partie de la thermodynamique qui s'intéresse aux réactions chimiques
 - Combustion : réaction avec O_2 pour donner CO_2 et H_2O .
 - Hydrogénation : ajout d'atomes d'H

Thermochimie = ΔH

- Dans une grande majorité des cas, on parlera d'enthalpie de réaction ΔH_r : P cste. (P°)
- On note l'enthalpie à la fin d'une réaction
- $A + B \longrightarrow C \quad \Delta H_r = -200 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta H > 0$: réaction endothermique : absorbe de la chaleur

$\Delta H < 0$: réaction exothermique : produit de la chaleur

Enthalpie «standard» de formation

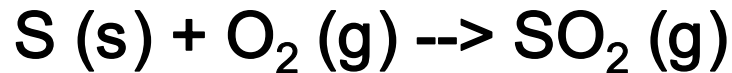
- Enthalpie de la réaction par laquelle une mole d'un corps s'est formée, à partir de corps simples, chacun dans leur état standard (1 atm)

notée ΔH_f°

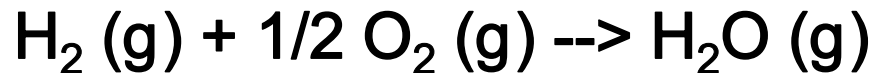
- L'enthalpie standard de formation des corps simples à 298 K est nulle par définition
- Ces valeurs sont regroupées dans des tables de données

Exemples

$\Delta_f H^\circ_{298}$,SO₂ (g) correspond à la réaction



$\Delta_f H^\circ_{298}$,H₂O (g) correspond à la réaction



$\Delta_f H^\circ_{298}$,O₂ (g) correspond à la réaction

O₂ (g) → O₂ (g) pour laquelle $\Delta_r H^\circ = 0$; l'enthalpie de formation des corps simples est donc nulle.

$\Delta_f H^\circ_{298}$,O (g) correspond à la réaction

$\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{O (g)}$ pour laquelle la variation d'enthalpie n'est pas nulle

Exemple de ΔH_f°



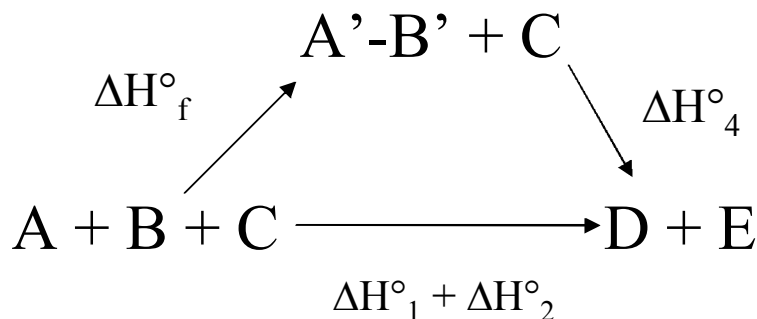
Ne correspond pas forcément à une réaction possible telle qu'elle est décrite

Diagramme de HESS

- Loi de HESS : H (fonction d'état) ne dépend que de E_{Final} et E_{Initial} et pas du chemin suivi.
 - *Fondée sur le 1^{er} principe*

ΔH ne dépend pas du chemin suivi

Permet de retrouver une ΔH_f° en décomposant la réaction selon d'autres réactions *connues* avec des chemins différents

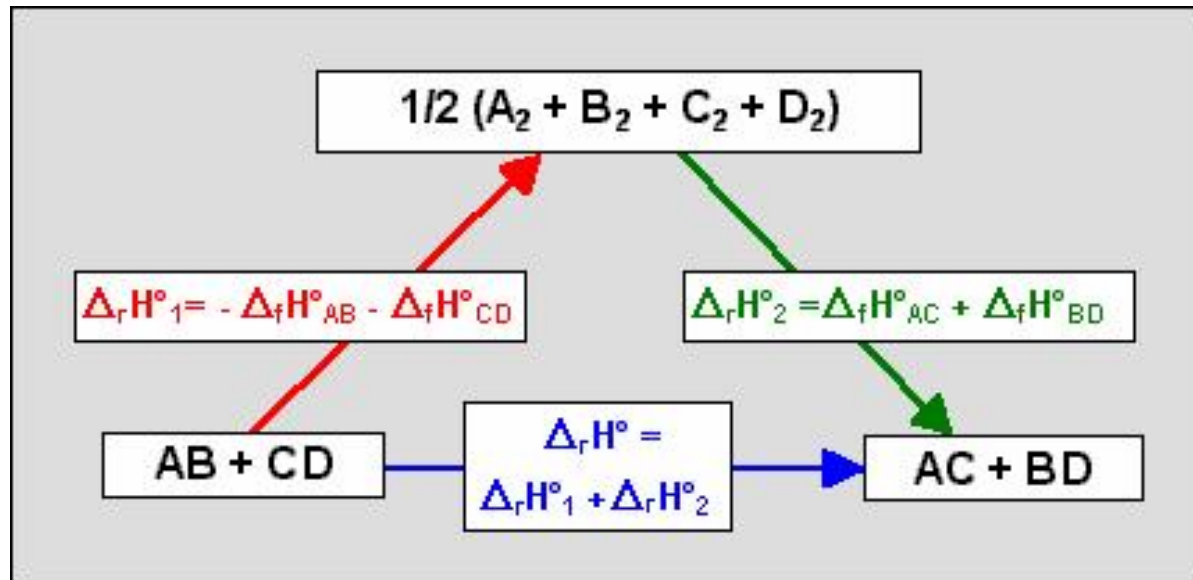


La réaction est indépendante du chemin

$$\Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_f + \Delta H^\circ_4$$

Cas limite

Passer par les enthalpies de formations standard



Variation avec T , calcul de $\Delta_r H^\circ_T$

- Loi de Kirchhoff

Calcule la variation d'enthalpie de réaction à une température T quelconque, depuis l' $\Delta_r H^\circ$, à 298 K ou autre T°

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

Si T proche de 298K, on pourra considérer les C_p comme indépendants de la température

$$\Delta_r H^\circ_{r,T} = \Delta_r H^\circ_{r,298} + \Delta_r C_p (T - 298)$$

Réaction simple : Énergie de liaison

- Energie à fournir pour casser une liaison covalente entre 2 atomes à l'état gazeux standard. Souvent \neq de ΔH°_f et positive.
- $A-B_{(g)} \longrightarrow A_{(g)} + B_{(g)} \quad \Delta H^\circ_r = E_{\text{liaison}} = E_1$
- $H + Cl \longrightarrow HCl \quad \Delta H^\circ_r = -431 \text{ kJ/mol} = -E_1$
- $1/2H_2 + 1/2 Cl_2 \longrightarrow HCl \quad \Delta H^\circ_f = -92.3 \text{ kJ/mol}$

Calcul d'un $\Delta_r H^\circ_{298}$ à partir des énergies de liaison.

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Sigma E_{/, 298, \text{ produits}} - \Sigma E_{/, 298, \text{ réactifs}}$$



- $$\Delta H^\circ_r = - E_1 (\text{C-C}) - 6E_1 (\text{C-H}) + E_1 (\text{C}\equiv\text{C}) + 2E_1(\text{C-H}) + 3E_1(\text{H-H})$$

Second principe de la thermodynamique

Prévoir le sens de l'évolution d'une réaction chimique

Savoir calculer la constante d'équilibre associée à toute transformation chimique à n'importe quelle température

Entropie « S »

- Grandeur d'Etat, reliée à la notion d'ordre microscopique dans un système
- Un état est plus désordonné qu'il peut prendre un plus grand nombre d'états microscopiques différents.
- S augmente avec le nombre d'états microscopiques d'un système.

Second principe : énoncé

- Lors d'une transformation spontanée (irréversible) l'entropie macroscopique de l'univers (ensemble système + milieu extérieur) ne peut qu'augmenter

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

- On montre que cette relation peut également s'écrire :

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

Evolution spontanée

- pour qu'une réaction se déroule « de gauche à droite » :

$$\Delta_r H - T \Delta_r S < 0$$

- l'enthalpie libre G est une fonction d'état définie comme $G = H - T.S$

$$\Delta G^\circ_T = \sum \Delta G^\circ_T (\text{produits}) - \sum \Delta G^\circ_T (\text{réactifs})$$

$$\Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0 \text{ s'écrit donc : } \Delta_r G < 0$$

CHAPITRE V.

Réactions et équilibres chimiques

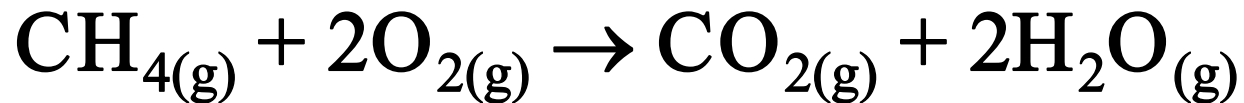
Objectifs

Décrire un système à l'état d'équilibre

Connaître son évolution lors de la perturbation de l'équilibre

Notion de réversibilité

- Réactions totales



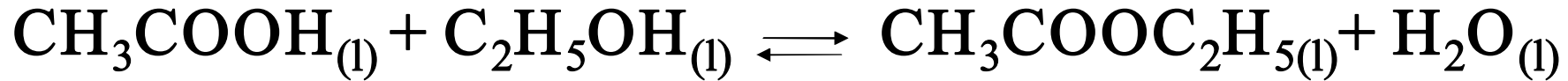
- à $t = 0$

0 0

- à $t = \infty$ 0 0

- D'autres réactions sont limitées par la réaction inverse : elles sont réversibles.

Systeme en équilibre



t = 0	a	b	0	0
t = ∞	a-x	b-x	x	x

équilibre chimique homogène (liquide)



équilibre hétérogène

Quotient réactionnel pour une transformation quelconque.

- La grandeur $Q = \prod a_i^{\nu_i}$ sera appelée " quotient réactionnel »
- $a =$ activité (pression partielle, concentration)
- Q est liée à l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$ par la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T \ln(Q)$$

Par exemple, $\Delta_r G$ pour une transformation

$\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ s'écrira :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T \cdot \ln\left(\frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}\right) = \Delta_r G^\circ + R.T \cdot \ln(Q)$$

La constante d'équilibre K

- A toute réaction est associée une constante d'équilibre K , elle même reliée à l'enthalpie libre standard de réaction par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = - R.T \ln (K)$$

$$K = \exp[-\Delta_r G^\circ / RT]$$

Différents cas :

- Relation générale : $Q_{\text{eq}} = \prod[(p_{\text{eq}}/p^\circ)^{v_i} \cdot a_{\text{eq}}^{v_i}] = K$
 1. Mélange de gaz : $K = Q_{\text{eq}} = \prod(p_{\text{eq}}/p^\circ)^{v_i}$
 2. Mélange de liquides : $K = Q_{\text{eq}} = \prod(c_{\text{eq}}/c^\circ)^{v_i}$
 3. Mélanges de gaz et de liquide, et de solides

$$K = Q_{\text{eq}} = \prod[a_{\text{eq}}^{v_i}]$$

$$a_i = p_i/p^\circ \text{ pour un gaz}$$

$$a_i = 1 \text{ pour un solide}$$

$$a_i = c_i/c^\circ \text{ pour un soluté } i \text{ dilué et } 1 \text{ pour le solvant}$$

Réaction à l'équilibre

Soit la transformation $\alpha A + \beta B \rightarrow \chi C + \delta D$.

Si le temps est suffisamment long, l'état d'équilibre de ce système est atteint

$$K = Q_{eq} = \left[\frac{a_C^\chi \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta} \right]_{eq}$$

On a égalité entre K et le quotient réactionnel à l'équilibre Q_{eq} car $\Delta_r G = 0$

Principe de LECHATELIER

Influence de la concentration : (rappel $C=n/V$)

- $K = \text{Cste}$ à l'équilibre
 - si on modifie l'une des concentrations (d'un réactif ou d'un produit) les autres concentrations sont modifiées pour que $K = \text{Cste}$.
- Toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre provoque une transformation du système qui tend à s'opposer à cette modification

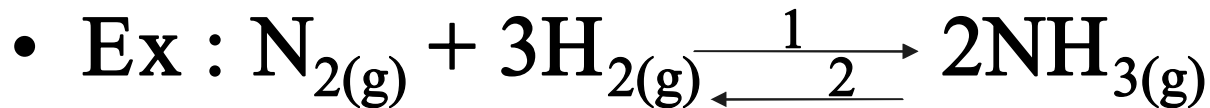
Influence de la température

- Lechatelier : une baisse de température favorisera l'équilibre réactionnel vers le sens exothermique.
- $T \nearrow \rightarrow A \quad A \xrightleftharpoons[\text{endo}]{\text{exo}} B \quad T \searrow \rightarrow B$
- Le principe de Lechatelier est vérifié par la loi de VAN T'HOFF

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Influence de la pression

- Systèmes gazeux tel que $\Delta n \neq 0$



- à l'équilibre si on augmente la pression le système évolue pour s'opposer donc $\rightarrow 1$

- *Pour la fabrication de NH_3 on se placera sous forte pression et à basse température.*

Avancement d'une réaction

Pour une réaction écrite sous la forme

CORRECTEMENT EQUILIBREE !!

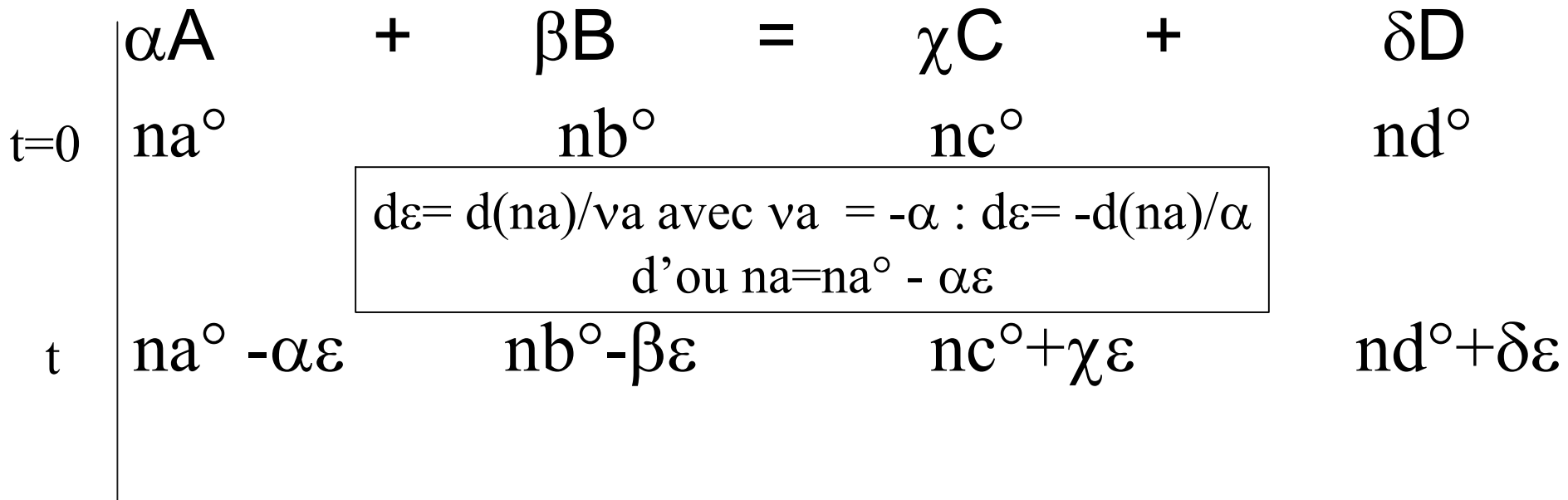
$$\sum v_i X_i = 0, \quad (\alpha A + \beta B - \chi C - \delta D = 0)$$

l'avancement de réaction ε se définit de façon différentielle :

$$d\varepsilon = dn_i / v_i$$

où n_i représente la quantité de matière
et v_i le coefficient stoechiométrique
du composé i .

ε s'exprime en mol



réaction totale $\Rightarrow na$ ou $nb = 0 : \varepsilon = na^\circ/\alpha$ ou nb°/β

Méthode

<http://www.unice.fr/uel/>

Écrire et équilibrer la réaction

Identifier les conditions de la transformation
(T° , réaction effectuée à P ou V constant)

Calculer K à la T° de la transformation

Écrire l'expression de Q : quotient
réactionnel en fonction des activités, puis
les remplacer par leur expression en
fonction de l'état du composé

Calculer la valeur Q° du quotient réactionnel Q à l'état initial. Comparer Q° et K . Si $Q^\circ < K$ évolution jusqu'à ce que $Q_{\text{eq}} = K$. *i.e.* Q va croître de Q° jusqu'à la valeur K : réaction \longrightarrow

Si $Q^\circ > K$ réaction \longleftarrow si suffisamment de réactifs ou produits

Résoudre l'équation $K = Q(\varepsilon_{\text{eq}})$ ou l'équation $K = Q(x_{\text{eq}})$ pour obtenir la valeur de l'avancement de réaction ou du taux d'avancement de réaction.

Utiliser ce taux d'avancement ou cet avancement de réaction pour calculer les P , ou C de chacun des composés