

CHAPITRE IV. Thermodynamique chimique

Objectifs :
Prédire la thermicité de réactions
chimiques

JG 2006-2007 1

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

JG 2006-2007 2

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)

JG 2006-2007 3

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 : $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$

JG 2006-2007 4

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 gaz : $a_i = p_i/p^\circ$
 - Liquide pur : $a = 1$; Mélange de liquides : $a_i = c_i/c^\circ$

JG 2006-2007 5

Variables classiques

- Pression : 1 atm = 1,01325 .10⁵ Pascal (Pa),
- Température : rapport °C / K : 25 °C = 273 + 25 K = 298 K
- Mole (M) = autant de particules que d'atomes dans 12g de ¹²C : 6,02.10²³ particules dans 1 Mole.
- Volume : m³
- Concentration C = n/V (mol/L)
- Attention aux unités !!!!
 - Ex : PV=nRT
 - P(Pa), V(m³), n(mol), T(K), R=8,314 J/(Mol.K)

JG 2006-2007 6

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

JG 2006-2007 7

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 : $\Delta U = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} = W + Q$

JG 2006-2007 8

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

JG 2006-2007 9

Transformation à pression constante

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

JG 2006-2007 10

- 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)

JG 2006-2007 11

THERMOCHEMIE

- 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

JG 2006-2007 12

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
- $A + B \longrightarrow C \quad \Delta H_r = -200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

JG 2006-2007 13

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

JG 2006-2007 14

Exemples

$\Delta_f H_{298}^\circ \text{SO}_2(\text{g})$ correspond à la réaction
 $\text{S}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$

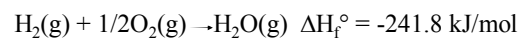
$\Delta_f H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ correspond à la réaction
 $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$\Delta_f H_{298}^\circ \text{O}_2(\text{g})$ correspond à la réaction
 $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g})$ pour laquelle $\Delta_r H^\circ = 0$; l'enthalpie de formation des corps simples est donc nulle.

$\Delta_f H_{298}^\circ \text{O}(\text{g})$ correspond à la réaction
 $1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g})$ pour laquelle la variation d'enthalpie n'est pas nulle

JG 2006-2007 15

Exemple de ΔH_f°

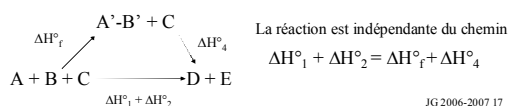


Ne correspond pas forcément à une réaction possible telle qu'elle est décrite

JG 2006-2007 16

Diagramme de HESS

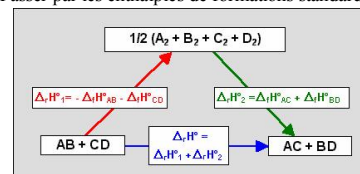
- Loi de HESS : H (fonction d'état) ne dépend que de E_{Final} et E_{Initial} et pas du chemin suivi.
– Fondée sur le 1^{er} principe
 ΔH ne dépend pas du chemin suivi
- Permet de retrouver une ΔH_f° en décomposant la réaction selon d'autres réactions *connues* avec des chemins différents



JG 2006-2007 17

Cas limite

Passer par les enthalpies de formations standard



JG 2006-2007 18

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°

$$\Delta_r H^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

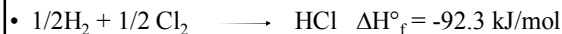
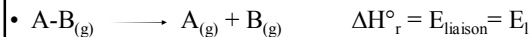
Si T proche de 298K, on pourra considérer les C_p comme indépendants de la température

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

JG 2006-2007 19

Réaction simple : Énergie de liaison

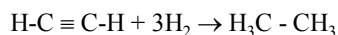
- Énergie à fournir pour casser une liaison covalente entre 2 atomes à l'état gazeux standard. Souvent \neq de ΔH°_f et positive.



JG 2006-2007 20

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

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = \sum E_{l,298, \text{ produits}} - \sum E_{l,298, \text{ réactifs}}$$



- $\Delta H^{\circ}_r = -E_l(C-C) - 6E_l(C-H) + E_l(C \equiv C) + 2E_l(C-H) + 3E_l(H-H)$

JG 2006-2007 21

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

JG 2006-2007 22

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.

JG 2006-2007 23

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 :

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

JG 2006-2007 24

Différents cas :

- Relation générale : $Q_{eq} = \Pi[(p_{eq}/p^\circ)^{v_i} \cdot a_{eq}^{v_i}] = K$
 - Mélange de gaz : $K = Q_{eq} = \Pi(p_{eq}/p^\circ)^{v_i}$
 - Mélange de liquides : $K = Q_{eq} = \Pi(c_{eq}/c^\circ)^{v_i}$
 - Mélanges de gaz et de liquide, et de solides
 $K = Q_{eq} = \Pi[a_{eq}^{v_i}]$
 $a_i = p_i/p^\circ$ pour un gaz
 $a_i = 1$ pour un solide
 $a_i = c_i/c^\circ$ pour un soluté i dilué et 1 pour le solvant

JG 2006-2007 31

Réaction à l'équilibre

Soit la transformation $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$.
Si le temps est suffisamment long, l'état d'équilibre de ce système est atteint

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

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

JG 2006-2007 32

Principe de LECHATelier

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

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

JG 2006-2007 33

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

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

JG 2006-2007 34

Influence de la pression

- Systemes gazeux tel que $\Delta n \neq 0$
- Ex : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$
- 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.

JG 2006-2007 35

Avancement d'une réaction

Pour une réaction écrite sous la forme

CORRECTEMENT EQUILIBREE !!

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

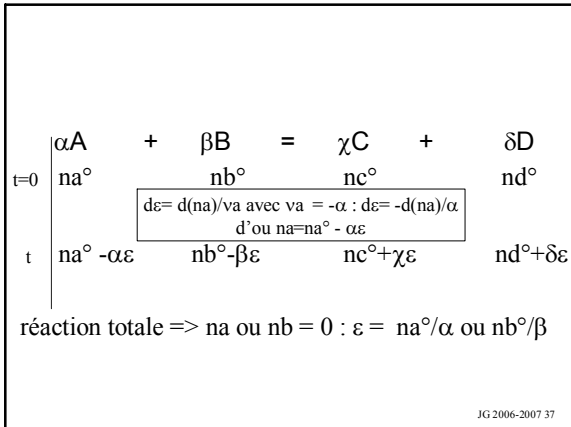
l'avancement de réaction ε se définit de façon différentielle :

$$d\varepsilon = dn_i / v_i$$

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

ε s'exprime en mol

JG 2006-2007 36



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

JG 2006-2007 38

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 $Q_{eq} = K$. *i.e.* Q va croître de Q° jusqu'à la valeur K : réaction

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

Résoudre l'équation $K = Q(\varepsilon_{eq})$ ou l'équation $K = Q(x_{eq})$ 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

JG 2006-2007 39