

CHIMIE PHYSIQUE

Chapitre 1 : Structure de l'atome

Chapitre 2 : Configuration électronique

Chapitre 3: Classification périodique

Chapitre 4 : Orbitales atomiques

Chapitre 5 : Liaisons faibles / fortes



Chapitre 6 : Thermodynamique et équilibres

Chapitre VI

THERMODYNAMIQUE ET

EQUILIBRES CHIMIQUES

Julie-Anne Chemelle

Raphael Terreux

Thermodynamique et équilibres chimiques

Objectifs d'apprentissage :

- Connaître les termes essentiels en thermodynamique
- Comprendre quelques lois essentielles de thermodynamique
- Calculer des enthalpies
- Prédire l'évolution d'un système chimique en fonction de l'énergie libre
- Comprendre les lois de Van't Hoff et Le Châtelier et les appliquer à des réactions chimiques simples

Thermodynamique et équilibres chimiques

- A. Généralités de thermodynamique
- B. Equilibre

Définition d'un système chimique

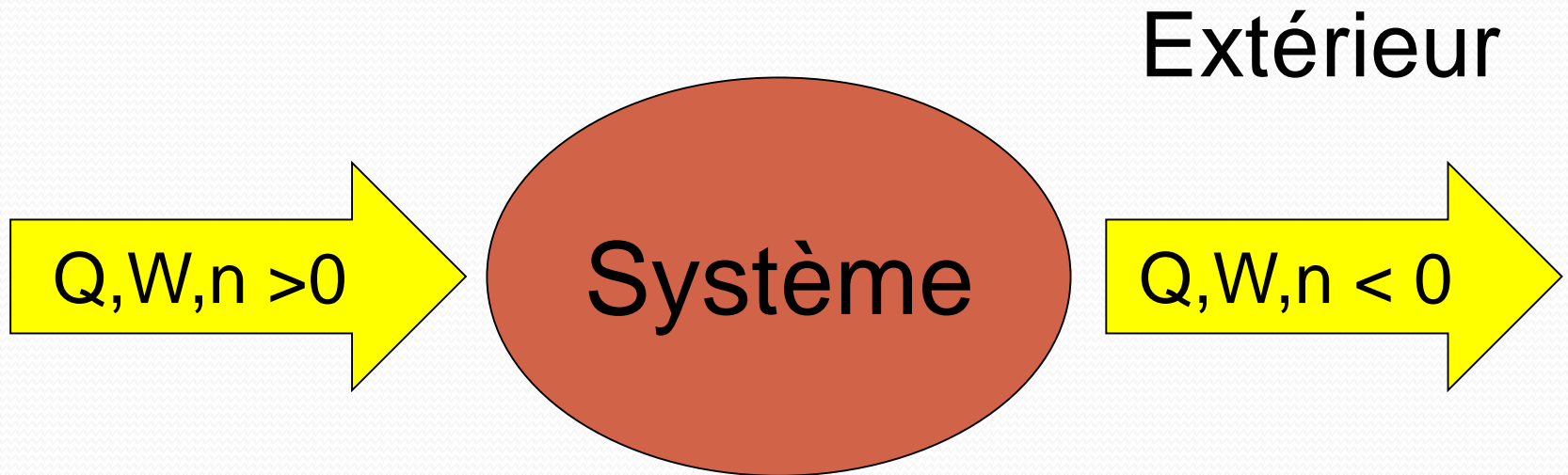
- C'est un échantillon de matière soumis à l'observation, mais plus généralement «la partie de l'univers au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée »
- Le reste est le milieu extérieur ou l'environnement. Le système peut échanger avec le milieu extérieur :
 - de la matière
 - de l'énergie

Types de systèmes

- **Système isolé**
 - ne peut échanger **ni matière ni énergie** avec l'extérieur: réacteur clos, à volume constant et isolé thermiquement
- **Système fermé**
 - peut échanger **de l'énergie** avec l'extérieur, mais **pas de matière**: cylindre + piston, circuit de fluide d'un réfrigérateur
- **Système ouvert**
 - peut échanger **de l'énergie et de la matière** avec l'extérieur: feu de bois, réacteur ouvert à l'air et non isolé thermiquement
- **Système adiabatique**
 - Se dit d'un système qui n'échange **pas de chaleur** avec le milieu extérieur

Convention de signes pour les échanges

- C'est la convention «égoïste»
 - Ce que reçoit le système est compté +
 - Ce qu'il donne est compté –



état initial ; état final

- Un système à l'équilibre peut passer d'un état initial à un état final au moyen d'une **transformation**.
- Celle ci peut être:
 - isotherme (T constante)
 - isobare (P constante)
 - isochore (V constant)
 - quelconque

- **Réversible**
 - L'évolution du système est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer le système comme en équilibre à chaque étape de la transformation
 - On parle de **transformation quasi-statique**.
 - Si on peut revenir de l'état final à l'état initial par les mêmes étapes intermédiaires, on parle de **transformation réversible**
- **Irréversible**
 - L'évolution du système est brutale, les états intermédiaires et les variables d'état associées ne sont pas définis, on parle de **transformation irréversible**.

Premier principe

- 1° Enoncé : conservation de l'énergie
 - L'énergie se conserve, elle ne peut être créée ni détruite, et il existe une équivalence entre les différentes formes d'énergie.
 - *Conséquence* : l'énergie d'un système isolé est constante.
- 2° Enoncé
 - 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 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**»
- $H = U + PV$
- Pour les gaz parfaits

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n.RT$$

- Dans la grande majorité des cas, on parlera d'enthalpie de réaction ΔH_r : P constante (P°)

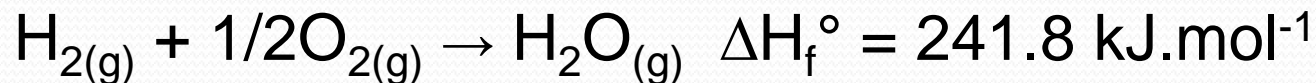
- On note l'enthalpie à la fin d'une réaction



- **$\Delta H > 0$: 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 (handbook)
- Exemple :



Calcul de l'enthalpie d'une réaction

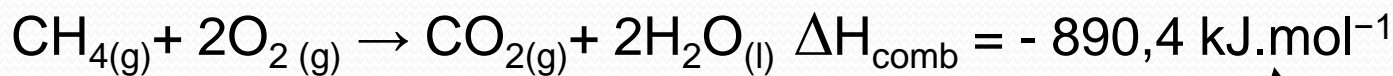
- Calcul de l'enthalpie d'une réaction à partir des enthalpies de formation. **La loi de Hess** permet d'écrire que pour toute réaction, on peut calculer l'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits de la manière suivante:

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum v_j \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

Enthalpie standard de combustion

- Enthalpie standard de combustion d'un composé lors de la réaction avec le dioxygène où le carbone du composé se transforme en $\text{CO}_{2(g)}$, l'hydrogène en $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Les réactifs et les produits formés sont **dans l'état standard**.

- Exemple



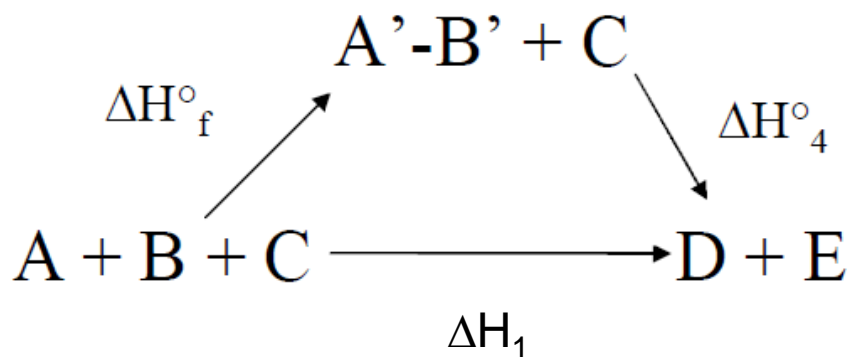
Toujours noter l'état de **standard** de la matière



ΔH de comb en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
car 1 mole de composé

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^o 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



$$\Delta H_1 = \Delta H_f^\circ + \Delta H_4$$

Entropie « S »

- Grandeur d'état, reliée à la notion d'ordre microscopique dans un système
- Un état est d'autant 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**

$$\Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} > 0$$

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

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

$$\Delta S_{\text{R}}^0 = \sum v_i S_i^0(\text{produits}) - \sum v_j S_j^0(\text{réactifs})$$

- Les valeurs des entropies standards des produits et réactifs sont données dans des tables thermodynamiques.

Evolution spontanée

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

$$\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T. \Delta S_{\text{sys}}$$

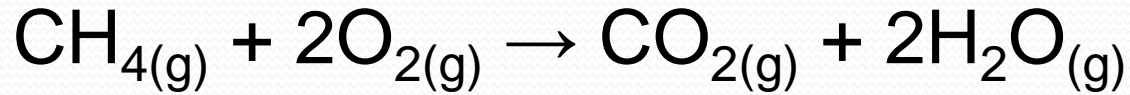
$$\Delta G^{\circ}_T = \sum \Delta G^{\circ}_T (\text{produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_T (\text{réactifs})$$

- **$\Delta G < 0$** : la réaction peut se produire **spontanément**
- **$\Delta G > 0$** : la réaction ne peut pas se produire spontanément
- **$\Delta G = 0$** : le système est dans un état d'équilibre, il n'a pas tendance à évoluer.

Thermodynamique et équilibres chimiques

- A. Généralités de thermodynamique
- B. Equilibres**

- Réactions totales



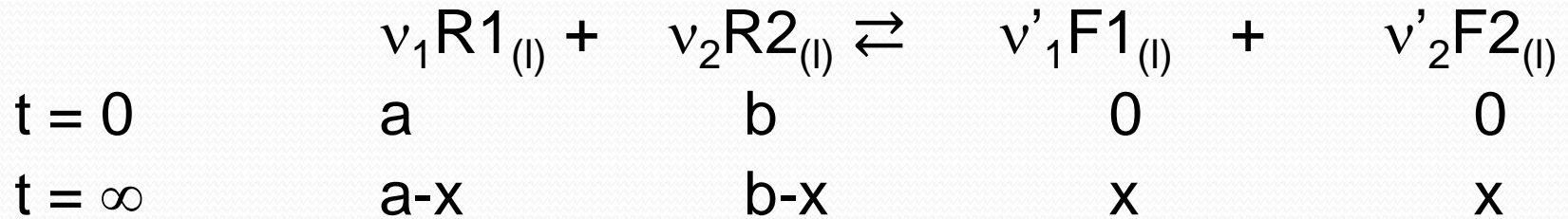
à $t = 0$: 1 2 0 0

à $t = \text{fin}$ 0 0 1 2

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

Notion de réversibilité

- Système en équilibre



équilibre chimique homogène (liquide)

- Dans ce cas la réaction est réversible. Elle peut aller de:
 - Réactifs \rightarrow Produits
 - Produits \rightarrow Réactifs
- Dans tous les cas elle tend vers l'équilibre, c'est-à-dire le moment où les concentrations n'évoluent plus.

Quotient réactionnel

- La grandeur $Q = \prod a^{v_i}$ sera appelée « quotient réactionnel »
- a = activité (pression partielle, concentration)
- Q est liée à l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$ par la relation :
- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T \ln(Q)$
- Dans le cas précédent on obtient la relation :

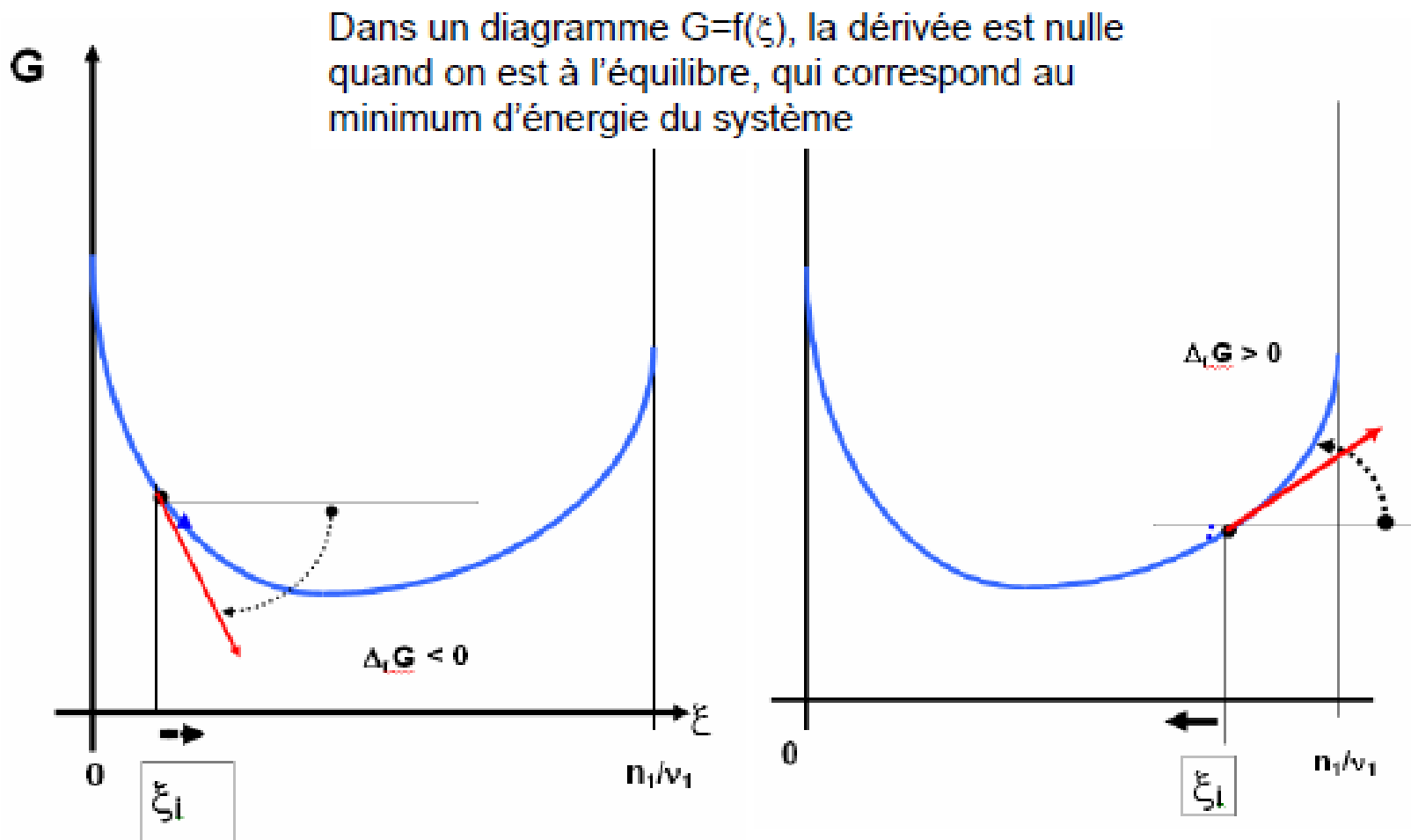
$$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{F_1}^{v_1} \cdot a_{F_2}^{v_2}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \right)$$

- La relation peut être tracée en fonction de l'avancement de la réaction (ξ)

Expression de $\Delta_r G$

Réactifs \rightarrow Produits

Produits \rightarrow Réactifs



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 :

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

et réciproquement

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}}$$

Activités assimilées à : si réactifs ou produits en phases :

- Gaz : utiliser la pression partielle
- Liquide : utiliser la concentration
- Solide : activité est égale à 1
- Solvant : activité est égale à 1

Déplacement des équilibres

Influence de la T

- L'application de la **loi de Van't Hoff** permet de prévoir le sens de variation d'un équilibre quand la température change.

$$\frac{d \ln (K (T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- On peut dire qu'à pression constante, toute augmentation de température tend à déplacer la réaction dans un sens qui favorise la réaction endothermique.
- Cette loi est appelée loi de Van't Hoff

Influence de la T

- La nature réagit : Tout se passe comme si la nature essayait de s'opposer à ce que l'on veut lui imposer : si la température augmente, la réaction est déplacée dans un sens qui va absorber de la chaleur, et donc lutter contre l'augmentation de température.

Influence de la T

- Pour une réaction exothermique ($\Delta_r H < 0$), la dérivée de $\ln(K)$ par rapport à la température est négative, c'est à dire que : Si la température augmente, la valeur de K diminue

Réaction déplacée dans le sens indirect (\leftarrow)

- Pour une réaction endothermique ($\Delta_r H > 0$), la dérivée de $\ln(K)$ par rapport à la température est positive, c'est à dire que : Si la température augmente, la valeur de K augmente

Réaction déplacée dans le sens direct (\rightarrow)

Influence de la P

- On a la relation :
$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = \Delta_r V = \sum_i \nu_i V_i$$
- Influence négligeable sur liquide et solide car pas ou peu de variation de volume avec la pression
- Appliqué aux gaz :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \sum_i \nu_i V_i = \frac{RT}{P} \sum_i \nu_i(\text{gaz})$$

- Variation de $\Delta_r G$ avec la pression car forte variation de volume

Si P augmente ($dp > 0$)

$$\sum_i \nu_i(\text{gaz}) < 0$$

- c'est à dire qu'il y a une diminution de la molécularité des composants de la réaction, la réaction va évoluer dans le sens direct **réactifs > produits**, car $d(\Delta_r G) < 0$ (diminution de l'enthalpie libre de réaction)

$$\sum_i \nu_i(\text{gaz}) > 0$$

- c'est à dire qu'il y a une augmentation de la molécularité des composants de la réaction, la réaction va évoluer dans le sens rétrograde **produits > réactifs**, car $d(\Delta_r G) > 0$ (augmentation de l'enthalpie libre de réaction)
- Dans les deux cas, quand la pression augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution de la quantité de matière à l'état gazeux, c'est la **loi de Le Chatelier**.

Généralisation de la loi de Le Chatelier

« Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification »

le système s'oppose toujours à votre action