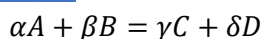


Chapitre 1 : Réaction chimique et système thermodynamique

| | |
|---|----------|
| I. Réaction chimique | 1 |
| 1) Ecriture d'une réaction chimique | 1 |
| 2) Equilibrage d'une réaction chimique | 1 |
| 3) Notion de quantité de matière..... | 2 |
| 4) Tableau d'avancement, avancement de réaction ξ | 3 |
| 5) Constante d'équilibre | 4 |
| 6) Activité d'un constituant | 5 |
| 7) Expression des constantes d'équilibre | 5 |
| II. Description d'un système thermodynamique..... | 5 |
| 1) Définition d'un système thermodynamique | 6 |
| 2) Etat d'un système | 6 |
| 3) Transformation d'un système | 7 |
| 4) Etat standard | 7 |

I. Réaction chimique

1) Ecriture d'une réaction chimique



On écrit aussi

$$\sum_i \nu_i X_i = 0$$

X_i est un réactif si le ν_i associé est négatif, X_i est un produit si le ν_i associé est positif.

On peut préciser l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (l) pour liquide

(s) pour solide, (aq) pour les espèces dissoutes

2) Equilibrage d'une réaction chimique

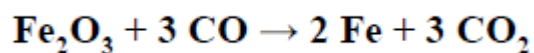
Le même nombre d'atomes de part et d'autre de l'égalité : conservation des éléments chimiques.

Le même nombre de charges : conservation des charges électriques

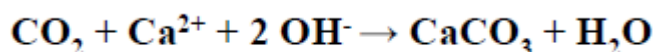
Les coefficients stœchiométriques sont les nombres entiers les plus petits possibles

Exemples :

1. Soit la réaction de transformation de l'oxyde de fer (III) en fer par réaction avec le monoxyde de carbone. On obtient également du dioxyde de carbone.



2. Le dioxyde de carbone dissout dans l'eau peut réagir avec les ions calcium et les ions hydroxyde pour former un précipité (solide) de carbonate de calcium et de l'eau.



Ecrire les équation bilan correspondantes.

3) Notion de quantité de matière

Exemple simple :

Une tête en métal (acier) + un manche (bois) = un marteau. On donne les masses disponibles :

$$m = 1\text{kg de tête} + m = 1\text{kg de manche} = 1\text{kg de marteau ?}$$

| Tête + | Manche | Marteau |
|--------|--------|---------|
| 1000g | 1000g | 0 |
| | | ? |

Il nous faut connaître la quantité de tête dans 1kg de tête, pareil pour le manche : c'est la **masse molaire** : Une tête pèse 200g et un manche pèse 50g.

Masse « molaire » d'une tête (ou masse par quantité unitaire de tête) : $M(\text{tête}) = 200\text{g/tête}$

D'où le nombre de têtes n dans 1kg de têtes : $n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{200} = 5$

Masse « molaire » d'un manche (ou masse par quantité unitaire de manche) : $M(\text{manche}) = 50\text{g/manche}$

D'où le nombre de manches n dans 1kg de manches : $n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{50} = 20$

Tableau d'avancement avec les quantités de matière

| Tête | + | Manche | Marteau |
|------|---|-----------|---------|
| 5 | | 20 | 0 |
| 0 | | 20-5 = 15 | 5 |

On connaît immédiatement le nombre de marteaux formés.

Une réaction dans les proportions stœchiométriques est telle qu'au cours de la réaction, les réactifs restent dans les mêmes proportions. Si la réaction est totale, tous les réactifs ont été totalement transformés.

Exemple simple n°2 : 2 roues + 1 structure = 1 vélo

| Structure | + | 2 roues | Vélo |
|-----------|---|---------|------|
| 1 | | 2 | 0 |
| 1-1 | | 2-2 | 1 |

Pour que le mélange soit dans les proportions stœchiométriques, il faut qu'au départ, on ait 2 fois plus de roues que de structures.

Combien de vélos peut-on construire avec 5 structures et 14 roues ? Calculer le nombre de roues ou de structures qu'il reste.

| Structure | + | 2 roues | Vélo |
|-----------|---|---------------|------|
| 5 | | 14 | 0 |
| 5-1 = 4 | | 14 - 1*2 = 12 | 1 |
| 5-5 = 0 | | 14-5*2 = 4 | 5 |

4) Tableau d'avancement, avancement de réaction ξ

Toujours en mol.

| | αA | βB | γC | δD |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| E Initial | $n_A = n_{Ai}$ | $n_B = n_{Bi}$ | $n_{Ci} = 0$ | $n_{Di} = 0$ |
| E inter | $n_A = n_i - \alpha \xi$ | $n_B = n_i - \beta \xi$ | $n_C = \gamma \xi$ | $n_D = \delta \xi$ |
| E final | $n_{Af} = n_{Ai} - \alpha \xi_f$ | $n_{Bf} = n_{Bi} - \beta \xi_f$ | $n_{Cf} = \gamma \xi_f$ | $n_{Df} = \delta \xi_f$ |

L'avancement est noté ξ et s'exprime en mol.

Si la réaction est totale, alors l'avancement final ξ_f est égal à l'avancement maximal ξ_{max} correspondant à la consommation totale d'un des réactifs :

$$n_{Af} = 0 \text{ ou } n_{Bf} = 0$$

$$\text{Soit : } n_{Ai} - \alpha \xi_{max} = 0 \text{ ou } n_{Bi} - \beta \xi_{max} = 0$$

$$\xi_{max} = \frac{n_{Bi}}{\beta} \text{ ou } \xi_{max} = \frac{n_{Ai}}{\alpha}$$

Comme la quantité de matière ne peut être négative, on prend la plus petite de ces deux valeurs :

$$\xi_{max} = \min\left(\frac{n_{Bi}}{\beta}; \frac{n_{Ai}}{\alpha}\right)$$

Exemple

Exemple : Cas de la chloration de l'éthane

Soit un mélange contenant 2 moles de dichlore Cl_2 et 2 moles d'éthane C_2H_6 . La réaction de chloration de l'éthane qui se produit s'écrit :

$$\text{C}_2\text{H}_6 + 6.\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{Cl}_6 + 6.\text{HCl}$$

Quel est l'avancement de réaction si cette dernière est supposée totale ?

■ Solution non détaillée

La valeur de ξ est 0,333 mol

■ Solution détaillée

| | | | | | | | |
|---|------------------------|---|----------------|---|-------------------------|---|---------------|
| Reprenons le bilan de l'exemple général : | C_2H_6 | + | 6Cl_2 | à | C_2Cl_6 | + | 6HCl |
| Etat initial en moles : | 2 | | 2 | | 0 | | 0 |
| Etat final en fonction de x : | $2 - \xi$ | | $2 - 6\xi$ | | ξ | | 6ξ |

ξ a donc pour valeur le plus petit nombre de moles qui annule l'un des deux nombres de moles des réactifs.

Soit ξ = valeur minimum entre 2 et 2/6 donc entre 2 et 0,333

La valeur de ξ est donc = 0,333 mol

Cette valeur est égale à ξ_{\max} car la réaction est totale.

Voir TD 1 pour application

5) Constante d'équilibre

A toute réaction est associée une constante d'équilibre thermodynamique K qui ne dépend que de la température. La loi d'action des masses fait le lien entre la constante d'équilibre K(T) et les activités des constituants à l'équilibre :

Pour la réaction type suivante :

$$\alpha A + \beta B \leftrightarrow \gamma C + \delta D$$
$$K = \frac{a_{C,\text{éq}}^\gamma \times a_{D,\text{éq}}^\delta}{a_{A,\text{éq}}^\alpha \times a_{B,\text{éq}}^\beta} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{\nu_i}$$

Où $a_{i,\text{éq}}$ sont les activités des constituants à l'équilibre.

Si $K \gg 1$ réaction totale

Si $K \ll 1$ pas de réaction

Sinon, la réaction est équilibrée. K est une grandeur sans dimension.

6) Activité d'un constituant

A toute espèce chimique, on associe une **activité** a , sans dimension.

- L'espèce considérée est le solvant : $a_{\text{solvant}} = 1$
- L'espèce considérée est un solide ou liquide pur : $a = 1$
- L'espèce est une espèce dissoute en solution (soluté) : $a_{\text{soluté}} = \frac{[\text{soluté}]}{C_0}$

où $[\text{soluté}]$ est la concentration molaire de soluté en **mol/L** et $C_0 = 1 \text{ mol/L}$.

- L'espèce est un gaz parfait ou assimilé dans un mélange de gaz : $a_{\text{gaz}} = \frac{P_{\text{gaz}}}{P^0}$

où P_{gaz} est la pression partielle du gaz en **bar** et $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ est la pression standard de référence.

On rappelle la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ (voir TD 1 pour applications)

7) Expression des constantes d'équilibre

- Equilibre homogène en phase gazeuse

Exemple : la synthèse de l'ammoniac est $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$

Pour des gaz assimilés à des gaz parfaits, on a $a_i = \frac{P_i}{P^0}$, d'où l'expression de K :

$$K = \frac{\frac{P_{NH_3}^2}{P^{02}}}{\frac{P_{N_2}}{P^0} \times \frac{P_{H_2}^3}{P^{03}}} = \frac{P_{NH_3}^2 P^{02}}{P_{N_2} P_{H_2}^3} = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}$$

Où les pressions partielles sont en bar.

- Equilibre en solution aqueuse

La réaction de l'acide acétique sur l'eau s'écrit :

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) = CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$
$$K = \frac{a(H_3O^+)_{eq} \times a(CH_3COO^-)_{eq}}{a(H_2O)_{eq} \times a(CH_3COOH)_{eq}} = \frac{\frac{[H_3O^+]_{eq}}{C_0} \times \frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{C_0}}{1 \times \frac{[CH_3COOH]_{eq}}{C_0}}$$

Où les concentrations sont exprimées en mol/L. simplification du C_0 .

II. Description d'un système thermodynamique

La thermodynamique chimique permet de prévoir et décrire l'état final d'un système connaissant l'état initial du même système.

La thermodynamique va également permettre de prévoir les échanges d'énergie entre le système et le milieu extérieur lors d'une transformation.

1) Définition d'un système thermodynamique

Un système est le nom donné à la portion de l'espace que l'on étudie (un réacteur et son contenu par exemple) ; ce qui n'est pas le système est le milieu extérieur.

Un système est dit ouvert s'il permet des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur. Il est **fermé** s'il peut échanger de l'énergie mais pas de matière.

Un système est **isolé** s'il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec l'extérieur.



exemple : un calorimètre est un système isolé

Par convention, une énergie reçue par le système est comptée positive ; l'énergie fournie par le système au milieu extérieur est donc négative.

Tout revient à compter l'énergie en se plaçant du point de vue du système

2) Etat d'un système

L'état d'un système est défini par un certain nombre de variables que l'on appelle variables d'état. Ce sont par exemple, la pression totale, la température, le volume, la quantité de matière de chacune des espèces présentes...

Ces variables ne sont pas toujours indépendantes les unes des autres (par exemple, si le système comprend n moles de gaz parfait il va exister une relation entre les variables pression P , volume V , nombre de moles n et température T).

En effet, ces quatre grandeurs d'état sont reliées par la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$. De ce fait, si trois de ces quatre variables sont fixées, la valeur de la quatrième est obligatoirement imposée. Préciser unités dans la loi des GP.

Exemple :

Par exemple, si un système a un volume de 30 litres, contient 1 mole de gaz sous la pression de 1 bar = 10^5 Pa, alors sa température est obligatoirement de 361 K, soit 88 °C.

- Variables intensives et extensives.

Lorsqu'on fait l'addition de deux systèmes identiques, certaines variables comme la température ou les concentrations ne vont pas varier, ce sont les variables intensives . Les autres comme le volume, la masse, le nombre de moles vont doubler, ce sont les variables extensives.

Par exemple si l'on additionne deux systèmes identiques ayant les caractéristiques suivantes :

volume 30 L, pression 1 bar, température 361 K, quantité de matière 1 mol ,

on obtient un nouveau système ayant les caractéristiques suivantes :

volume 60 L, pression 1 bar, température 361 K, quantité de matière 2 mol .

Schéma.

| <i>Variables intensives</i> | <i>Variables extensives</i> |
|--|---|
| P, T, masse volumique ρ , concentration molaire | Volume, masse, quantité de matière |
| Toutes les grandeurs de gauche, molaires | Energie interne, enthalpie, enthalpie libre.. |
| | |

Rmq : le rapport de grandeurs extensives donne toujours une grandeur intensive.

3) Transformation d'un système

Une transformation correspond à un changement de l'état d'un système. Cela peut être uniquement une variation de P ou de T, impliquant éventuellement le changement d'état d'un des constituants.

Une transformation chimique implique en outre la rupture (et / ou la formation) d'une ou plusieurs liaisons chimiques

On différencie plusieurs types de transformations :

Si une transformation s'effectue sans échange thermique avec le milieu extérieur, elle est **adiabatique** (par exemple si le système est le contenu d'un calorimètre parfaitement isolé)

Si la transformation a lieu à température constante, elle est **isotherme** ; à pression constante, elle est **isobare** et à volume constant, elle est **isochore**.

Donner exemple de transfo isotherme sans être adiabatique : fonte d'un glaçon dans un mélange eau-glace.

Transformation réversible : transformation idéale qui peut être considérée comme le passage d'un état initial à un état final par une succession d'états d'équilibre voisins

(Possibilité à chaque étape de revenir en arrière).

Transformation irréversible : transformation souvent effectuée de manière brusque : on ne peut pas revenir à l'état initial en passant par le même chemin. C'est le cas de la plupart des transformations chimiques.

4) Etat standard

L'état standard de référence **d'un élément** à une température donnée est : l'état standard de son corps simple le plus stable sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, dans sa phase (s, l ou g) la plus stable à la température donnée.

Dans toute la suite, le symbole $^\circ$ indique que la grandeur considérée est dans son état standard, donc déterminée pour le constituant dans son état standard.

L'état standard **d'un système** est celui pour lequel tous ses constituants physico-chimiques sont dans leur état standard : la pression d'un état standard est nécessairement égale à $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Exemples :

L'élément oxygène à 298 K a pour état standard le dioxygène gazeux : $O_2(g)$

L'élément carbone à 298 K a pour état standard le carbone solide : $C(s)$

L'eau à 298 K : $H_2O(l)$

L'eau à 400 K : $H_2O(g)$

Les métaux : $Fe(s)$, $Cu(s)$, $Ag(s)$,...