

La thermodynamique est un domaine de la chimie qui permet de prévoir si une transformation peut avoir lieu sans déterminer sa composition ou sa vitesse.

**Variable intensive** (par opposition à extensive) variable indépendante de la quantité de matière.

**Capacité thermique** quantifie la quantité de chaleur qu'une matière est capable d'échanger.

Par défaut, la température est de 298K et la pression de 1atm.

**État standard** pression atmosphérique et température 298K.

Rappel : Pour les gaz parfaits, on a :

$pV = nRT$	R = 8,314J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> constante des gaz parfaits T température en kelvin (0K = -273,15°C) n quantité de matière en mol V volume en m <sup>3</sup>
------------	--

La masse molaire des principaux atomes est

Hydrogène 1g.mol <sup>-1</sup>	Carbone 14g.mol <sup>-1</sup>	Oxygène 16g.mol <sup>-1</sup>
--------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

## 1er principe de la thermodynamique : la conservation de l'énergie

L'énergie interne d'un système est notée U. Elle est dû à

L'énergie cinétique (mouvement)	Interactions entre les particules
---------------------------------	-----------------------------------

Nous ne savons pas la déterminer. En revanche, il est possible de connaître la différence d'énergie entre deux états.

L'énergie d'un système peut être échangée sous deux formes :

Énergie thermique = Chaleur (Q)	Énergie mécanique = Travail (W)
---------------------------------	---------------------------------

On définit cette différence d'énergie :  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

NB : L'unité de l'énergie est le Joule (J).

Dans le cas d'une réaction cyclique, on a  $\sum \Delta U = 0$ .

## La nature des transformations possibles

Isotherme	Isochore	Adiabatique	Isobare
Pas de changement de T°	Volume constant	Pas d'échanges de chaleur	Pression constante
$T^\circ = cste$	$V = cste$	$Q = 0$	$P = cste$

## Le travail (uniquement pour les gaz)

La notion de travail s'applique uniquement aux gaz car ceux sont les seuls à subir une variation importante de volume.

$\Delta W = -PdV$	P pression (Pa)
-------------------	-----------------

Par exemple, pour une réaction isobare, on aura :  $\Delta W = -PdV = -P \times \frac{nRT}{P} = -nRT$

## La chaleur

La chaleur est une énergie. C'est une notion différente de la température.

NB : un changement de T° implique nécessairement un échange de chaleur.

**Point méthode** : Pour chaque réaction, il faut d'abord noter sa nature (isotherme...)

La chaleur se calcule en utilisant une des formules suivantes :

$\Delta Q = n.C_v.dT + PdV$	$\Delta Q = n.C_p.dT - VdP$
<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta Q</math> Différence de chaleur pour trouver la chaleur il est nécessaire d'intégrer. (J.mol<sup>-1</sup>)</li> <li><math>P</math> Pression (Pa)</li> <li><math>V</math> Volume (m<sup>3</sup>)</li> <li><math>C_p</math> Capacité thermique isobare (J.K<sup>-1</sup>)</li> <li><math>C_v</math> Capacité thermique isochore (J.K<sup>-1</sup>)</li> <li><math>dT</math> différence de température.</li> </ul>	

Rmq :  $PdV$  et  $VdP$  sont nulles pour les formes de la matière autre que gazeux.

Rmq : On a également  $R = C_p - C_v$

## Enthalpie

La plupart des réactions se font à pression constante (transformation isobare).

$$Q_p = \Delta H$$

**Enthalpie** chaleur échangée à pression constante ( $P = 1 \text{ atm}$ ). Elle est notée  $\Delta H$ .

Une réaction est :

Exotherme ( $\Delta H < 0$ ) elle libère de la chaleur	Endotherme ( $\Delta H > 0$ ) elle absorbe de la chaleur
--	--

## Calculer l'énergie de formation d'une réaction

Quatre méthodes pour déterminer l'enthalpie de réaction :

Méthodes	Principe
Enthalpie de formation	Énergie de formation des molécules
Énergie des liaisons	Somme des liaisons créées et dissociées
Combinaison de réactions	Combinaison linéaire de réactions intermédiaires.
Energie interne	Uniquement pour les gaz

Point méthode : lorsque l'on parle de réaction de formation sans préciser la formule de réaction, il s'agit de faire réagir des corps simples pour obtenir la molécule désirée.

## Enthalpie de formation

Loi de Hess : L'enthalpie de réactions est égale à l'énergie nécessaire pour former les produits moins celles des réactifs

$$\Delta_r H_T^0 = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H_T^0(\text{produits}) - \sum \nu_i \cdot \Delta_f H_T^0(\text{réactifs})$$

$\nu$  coefficients stœchiométriques ( $2H_2O$ )

$\Delta_r H_0^T$  enthalpie de réaction

$\Delta_f H_0^T$  enthalpie de formation

Remarque : L'enthalpie de formation des corps simples c'est-à-dire de molécules constituées d'un seul type d'atomes est nul ( $0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Lorsqu'il y a un changement de température, il faut ajouter l'énergie nécessaire pour faire la transformation :

$$\Delta_r H_0^{T2} = \Delta_r H_0^T + [\sum \nu_i C_p(\text{produits}) - \sum \nu_i C_p(\text{réactifs})](T_2 - T_1)$$

$C_p$  Capacité calorifique en  $\text{mol}^{-1}$

## Énergie de liaisons

L'idée c'est de déterminer l'énergie de formation à partir de celle nécessaire pour créer ou détruire des liaisons moléculaires. Cette méthode nécessite de connaître la structure des molécules c'est-à-dire les liaisons électroniques entre les atomes.

NB : l'énergie de dissociations est positive  $E_d > 0$  car on libère de l'énergie lorsque l'on brise une liaison. Elle est égale à l'opposé de l'énergie de formation de liaisons  $E_f = -E_d$ .

**Attention** on a généralement l'enthalpie de dissociation des réactions pour les éléments gazeux. Il faut donc réaliser une étape supplémentaire de changement d'état pour les autres états de la matière (solide...). Dans ce cas, il faut ajouter l'énergie de la transformation chimique. Il faudra donc additionner :

- L'énergie à fournir pour atteindre à la température de changement d'état.
- L'énergie de changement d'état.
- L'énergie pour revenir à la température initiale.

## Combinaison de réactions

On peut calculer l'enthalpie en réalisant des combinaisons linéaires de réactions chimiques intermédiaires. L'idée est de sommer des réactions pour obtenir celle désirée.

Lorsqu'un élément est présent à la fois comme réactif et comme produit, il peut être supprimé.

Rmq. : lorsque l'on inverse une réaction, l'enthalpie change de signe.

Point méthode faire un tableau une colonne « réactif » et une autre « produit ».
--

## Energie interne

Pour les gaz, à pression constante, on a

$\Delta H_r = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$	$\Delta n$ différence de quantité de matière.
--	---

## 2<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique : l'entropie

Sans apport d'énergie extérieur, la matière se tend vers un état de désordre :

La matière se désorganise	L'énergie se disperse
---------------------------	-----------------------

On appelle ce désordre, l'entropie et on le note S.

L'entropie est une approche probabiliste du monde. Elle se définit comme l'état ayant la forte probabilité d'exister. Si un gaz contenu dans une bouteille est libérée, la probabilité qu'il rentre à nouveau dans la bouteille est nulle par rapport à l'ensemble des positions que peuvent acquérir les molécules dans l'espace.

Rmq. : sur Terre, les rayons du soleil constituent un apport en énergie.

Ainsi une réaction est spontanée seulement si l'entropie augmente c'est-à-dire  $\Delta S_{tot} > 0$  :

$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext}$	S entropie en J.K <sup>-1</sup>
--	---------------------------------

Attention : l'entropie peut diminuer dans le système étudié mais augmenter à l'extérieur.

Une réaction réversible lorsque  $\Delta S_{tot} = 0$ .

Si l'on considère le milieu externe est comme stable et qui n'échange pas de matière à le système étudié alors :  $S_{ext} = \frac{Q}{T}$  pour connaître la variation d'entropie entre un état initial et un final il faut :  $\Delta S_{ext} = \int \frac{Q}{T}$

## Déterminer l'entropie du système étudié

On peut déterminer l'entropie à partir des entropies :

Standards mesurées	De réactions intermédiaires
--------------------	-----------------------------

### Entropie standard

Pour une réaction à température et pression constante :

$$\Delta_r S_T^0 = \sum \nu_i S_T^0(\text{produits}) - \sum \nu_i S_T^0(\text{réactifs})$$

Lorsqu'il y a un changement de température, il faut ajouter une étape :

$$\Delta_r S_{T2}^0 = \Delta_r S_{T1}^0 + \left[ \sum \nu_i C_p(\text{produits}) - \sum \nu_i C_p(\text{réactifs}) \right] \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

### Réactions intermédiaires

Par la combinaison linéaire de réactions. Cela revient à passer par des réactions intermédiaires.

## Enthalpie libre

À pression et à température constante, lorsqu'une réaction se déroule dans un milieu stable, la différence d'entropie du milieu extérieur égale à l'énergie reçu du système étudié c'est-à-dire :  $\Delta S_{ext} = -\frac{\Delta H}{T}$

Pour qu'une réaction soit spontanée, on aura :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} - \frac{\Delta H_{sys}}{T} > 0$$

Ce qui revient à calculer l'enthalpie libre

$\Delta G = \Delta H_{sys} - T\Delta S_{sys} < 0$	$\Delta G$ enthalpie libre en J.mol <sup>-1</sup>
---	---

On a donc  $\Delta G < 0$  alors la réaction est spontanée autrement dit l'énergie va se dissiper.

### Équilibre chimique

L'état d'équilibre (ou final) d'une réaction correspond à une enthalpie minimale. L'évolution de l'enthalpie d'une réaction permet de connaître son avancement.

### Potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un constituant permet d'étudier la stabilité d'une espèce chimique :

$$\mu_i = \frac{dG}{dn_i}$$

La mesure du potentiel chimique de chaque composant a été déterminée à T=298K et P=1Bar. Elle est notée  $\mu_i^0$ .

La différence d'enthalpie libre correspond à la différence de potentiel chimique entre les produits et les réactifs :

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i(\text{produits}) - \sum \nu_i \mu_i(\text{réactifs})$$

Il varie en cas de changement de la pression du milieu :  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln(a_i)$

$a_i$  correspond à l'activité de l'espèce chimique. Il vaut si c'est :

Solide	Liquide	Gaz
--------	---------	-----

$a_i = 1$	Solvant	Soluté	$a_i = \frac{P_i}{P_0}$ $P_i$ la pression partielle $P_0 = 1 \text{ Bar}$
	$a_i = 1$	$a_i = \frac{[i]}{C_0}$	
$[i]$ la concentration de l'espèce active. $C_0 = 1 \text{ mol/L}$			

Rmq :  $C_0$  et  $P_0$  permettent d'obtenir une valeur sans unité.

### La pression partielle

La pression partielle d'un gaz se calcule de la manière suivante :

$p_i = x_i \cdot p_{tot}$	$x_i$ fraction molaire = $\frac{n_i}{n_{tot}}$ avec $n$ le nombre de mol $p_{tot}$ est la pression totale du mélange (réactifs + inerte).
---------------------------	--

Rmq : pour calculer les pressions partielles en utilisant la relation des gaz parfaits ( $\frac{P_{ini}V}{P_{eq}V}$ ) à  $t_0$  ou  $t_{ini}$  et  $t_{final}$  ou  $t_{eq}$ . Pour cela, on a besoin de connaître la quantité de matière à  $t_0$  et  $t_{final}$ , on aura alors  $P_{eq} = \frac{(n_{tot})_{ini}}{(n_{tot})_{eq}} \times P_{ini}$ .

### Quotient réactionnel

Le quotient réactionnel permet de caractériser l'avancement de la réaction noté  $Q_r$ .

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i(\text{produits}) - \sum \nu_i \mu_i(\text{réactifs}) = \Delta_r G^0 + RT \cdot \ln(Q_r)$$

C'est le rapport entre les produits et les réactifs.

$$Q_r = \frac{\prod a_i(\text{produits})^{\nu_i}}{\prod a_i(\text{réactifs})^{\nu_i}}$$

### Constante d'équilibre

L'équilibre d'une solution  $\Delta_r G = 0$  lorsqu'il n'y a plus de variation de l'enthalpie. Le quotient réactionnel est noté :  $K = Q_r$ .

$$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K)$$

NB : La constante d'équilibre K peut s'obtenir en passant par des réactions intermédiaires. Attention, la somme et la différence deviennent des puissances.

Rmq : Le coefficient d'équilibre pour la réaction inverse est :  $\frac{1}{K_1} = K_2$

Lorsque K :

K > 1 les produits majoritaires	K < 1 les réactifs majoritaires
---------------------------------	---------------------------------

La réaction est totale pour  $< 10^{-3}$  ou  $> 10^3$

### Modification des conditions de la réaction

L'équilibre est modifié lorsque l'on change

La température	La concentration des réactifs/produits	La pression
----------------	--	-------------

Il se déplacera de manière à compenser l'augmentation ou la diminution.

*Par exemple, pour une augmentation de la pression, il faudra déterminer la réaction qui produit le moins de matière.*

La modification de pression peut se faire par trois moyens :

Ajout d'un gaz inerte	Compression de volume	Ajout d'un constituant de la réaction
-----------------------	-----------------------	---------------------------------------

Attention : L'ajout d'un gaz inerte à pression constante modifie les pressions partielles.

### Tableau d'avancement

Pour suivre une réaction, on utilise généralement un tableau d'avancement :

Temps	Réactifs → Produits
= 0	nbre de mol ou pression partielle
$t(x)$	
$t_{final}$	

Le réactif limitant permet de déduire la quantité de matière obtenue.

Taux d'avancement = coefficient de dissociation

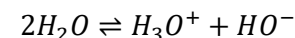
Effet de la température :

$$\ln K - \ln K' = \frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

### Équilibre acido-basique

**Amphotère** espèce chimique capable de réagir avec elle-même.

L'autoprotolyse de l'eau est une réaction spontanée de



Son  $K_e = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2} = 10^{-14}$  comme  $H_2O$  est le soluté alors  $a_{H_2O} = 1$ .

### Acide Base

Dans l'eau,

Un acide libère un proton donc apparition de $H_3O^+$	Une base capte un proton donc apparition de $HO^-$
$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]}$	$K_b = \frac{[HO^-].[AH]}{[A^-]}$

Rmq :  $K_e = K_a \cdot K_b = 10^{-14}$

La fonction  $p = -\log$

On définit le pH :

$$pH = -\log([H_3O^+]) = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

*Exemple* classique pour déterminer le pH d'une solution auquel on ajoute C d'une base

$A^- + H_2O \leftrightarrow AH + HO^-$				
Espèces	$[A^-]$	$[H_2O]$	$[AH]$	$[HO^-]$

Concentration	$c - x$		$x$	$x$
---------------	---------	--	-----	-----

$$K_b = \frac{[HO^-] \cdot [AH]}{[A^-]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Calcul du pH avec autoprotolyse de l'eau  
 Dans le cas où l'autoprotolyse de l'eau n'est pas négligeable, il faut l'ajouter :

$$2H_2O \leftrightarrow HO^- + H_3O^+$$

Espèces	$H_2O$	$HO^-$	$H_3O^+$
Concentration		$y$	$y$

Ainsi, on doit résoudre :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = y \times (x + y)$$

Dans le cas d'une base forte, on aurait :

$$K_e = [H_3O^+][HO^-] = y \times (c + y)$$

ce qui équivaut à résoudre un polynôme du second degré.

Rmq : Plus le pKa est grand plus l'acide est fort.

En considérant que pour les acides et bases :

- Forts : ils réagissent à 100%.
- Faible : la diminution de concentration de la base et l'acide est négligeable.

L'autoprotolyse de l'eau est négligeable lorsque la concentration des espèces est  $C > 10^{-6}$  mol/L, on a alors

	Fort $pK_a < 0$ ou $pK_a > 14$	Faible
Acide	$pH = -\log c$	$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$
Base	$pH = 14 + \log c$	$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log c)$

Rmq :  $H = [H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$

Rmq : Pour un acide ou une base forte, le coefficient réactionnel n'a pas de sens à l'équilibre car il faudrait diviser par 0.