

2018-2019

M1 – Physique Fondamentale

Option

« Chimie pour l'agrégation »

Enseignante : D. Baklouti

donia.baklouti@ias.u-psud.fr

Programme

24 h cours/TD + 2 séances TP (17/01 et 24/01) + 1 examen (28/02)

1 - Grandeurs thermodynamiques de réaction

Premier et second principe appliqués aux réactions chimiques.

2 - Potentiel chimique et enthalpie libre de réaction

Expressions du potentiel chimique. Prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique.

3 - Etude des équilibres chimiques

Constante d'équilibre et lois de déplacement des équilibres.

4 - Application 1 : le diagramme d'Ellingham

5 - Application 2 : les équilibres binaires

6 - Application 3 : équilibres d'oxydo-réduction et diagramme E-pH

Chapitre 1 : Grandeurs thermodynamiques de réaction

I- Réaction chimique et avancement

Réaction chimique :



ν_i : coefficient stœchiométrique de l'espèce A_i

Avancement de la réaction : si ν_1 moles de A_1 et ν_2 moles de A_2 réagissent, il se formera ν'_1 moles de A'_1 et ν'_2 moles de A'_2

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn'_1}{\nu'_1} = \frac{dn'_2}{\nu'_2} = d\xi$$

dn_i : variation élémentaire de quantité de matière de l'espèce A_i

ν_i : coefficient stœchiométrique **algébrique** de A_i
 $\nu_i > 0$ pour « produit » et < 0 pour « réactif »

$d\xi$: **avancement élémentaire** de la réaction

Ou encore :

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$$

II- Grandeurs de réaction



Soit X une fonction d'état extensive définie sur ce syst. chimique en évolution (exp. U, H, V, S etc...) :

$$X = X(T, P, n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots) = X(T, P, \underbrace{\text{tous les } n_i}_{\text{composition chimique}})$$

composition chimique

Ainsi,

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} \cdot dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

On pose : $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ <= **grandeur X molaire partielle relative à A_i**

X_i est intensive et $X_i = X_i(T, P, \text{composition du système})$

Autrement :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} \cdot dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} \cdot dP + \sum_i X_i \cdot dn_i$$

II- Grandeurs de réaction

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} . dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} . dP + \sum_i X_i . dn_i \quad \text{et} \quad dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\longrightarrow dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} . dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} . dP + \left(\sum_i \nu_i . X_i \right) . d\xi$$

$$\longrightarrow X = X(T, P, \xi) \quad \text{et} \quad \boxed{\sum_i \nu_i . X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r X}$$

grandeur X de réaction

$\Delta_r = \sum_i \nu_i$: opérateur de Lewis

$$\Delta_r X = \Delta_r X(T, P, \xi)$$

$\Delta_r X$ est molaire, intensive, « instantanée »,
défini pour une éq. bilan particulière

Finalement,

$$\boxed{dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} . dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} . dP + \Delta_r X . d\xi}$$

II- Grandeurs de réaction

Energie interne de réaction :

$$\sum_i \nu_i \cdot U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r U$$

U_i : énergie interne molaire partielle du constituant A_i

Unité de $\Delta_r U$ et U_i : J.mol⁻¹

Enthalpie de réaction :

$$\sum_i \nu_i \cdot H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r H$$

H_i : enthalpie molaire partielle du constituant A_i

Unité de $\Delta_r H$ et H_i : J.mol⁻¹

Entropie de réaction :

$$\sum_i \nu_i \cdot S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r S$$

S_i : entropie molaire partielle du constituant A_i

Unité de $\Delta_r S$ et S_i : J.K⁻¹.mol⁻¹

Remarque sur les grandeurs molaires partielles

Point important : La grandeur molaire partielle d'un constituant A_i dans un mélange quelconque diffère généralement de celle de ce même constituant pur.

Exp du volume molaire partiel

- À 20°C et 1 atm, le volume molaire du méthanol pur est $V_m^* = \frac{V}{n} = 40,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
=> Si on ajoute 1 mol de méthanol à un volume initial de méthanol pur, le volume final augmentera de 40,5 ml.
- À 20°C et 1 atm, on considère un mélange eau-méthanol contenant 800 ml d'eau et 200 ml de méthanol => $x_{\text{méthanol}} = \frac{200}{1000} = 0,2$ => fraction molaire en méthanol

Si on ajoute 1 mol de méthanol à ce mélange, on constate que le volume total final augmente de 37,7 ml seulement !!

$$\Rightarrow V_{\text{méthanol}}(\text{eau} - \text{méthanol}, x_{\text{méthanol}} = 0,2) = 37,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \neq V_m^*$$

Remarque sur les grandeurs molaires partielles

Explication : Pour un mélange de 2 constituants B1 et B2, des interactions différentes entre 2 molécules de B1, 2 molécules B2, et une molécule B1 avec une molécule B2, expliquent que $X_i \neq X_i^*$ et que X_i dépend de la composition du mélange.

Modèle du mélange idéal : c'est un mélange ou une solution pour lesquels on néglige ou on suppose négligeables les différences d'interactions entre B1---B1, B2---B2 et B1---B2.

Pour un tel mélange, la grandeur molaire partielle est égale à la grandeur molaire du constituant pur pour V, U et H.

Pour tout mélange, lorsque $x_{Bi} \longrightarrow 1$ alors $X_{Bi} \longrightarrow X_{Bi}^*$

III- Grandeurs standard de réaction

La grandeur X standard de réaction est par définition :

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i \cdot X_i^\circ$$

avec X_i° : grandeur molaire standard du constituant A_i pris dans son état standard

$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } A_i \text{ est liq ou sd : } P = P^\circ = 1 \text{ bar + corps pur} \\ \text{si } A_i \text{ est gaz : } P = P^\circ = 1 \text{ bar + gaz parfait pur} \end{array} \right.$

→ X_i° ne dépend que de T (car $P=P^\circ=1 \text{ bar}$ + état standard = corps pur)

→ $\Delta_r X^\circ$ est une grandeur intensive qui ne dépend que de T : $\Delta_r X^\circ(T)$

Enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot H_i^\circ$$

Energie interne standard de réaction :

$$\Delta_r U^\circ = \sum_i \nu_i \cdot U_i^\circ$$

Variation des grandeurs standard de réaction avec T

Si aucun changement d'état ni aucune réaction chimique entre T_0 et T_1

Dans les conditions standard : $C_{Pm}^{\circ} = \frac{dH^{\circ}}{dT}$

$$\frac{d\Delta_r H^{\circ}}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i \cdot H_i^{\circ})}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot \frac{dH_i^{\circ}}{dT} = \sum_i \nu_i \cdot C_{Pi}^{\circ} = \Delta_r C_P^{\circ}$$

$$d\Delta_r H^{\circ} = \sum_i \nu_i \cdot C_{Pi}^{\circ} \cdot dT = \Delta_r C_P^{\circ} \cdot dT$$

En intégrant, cela donne donc :

$$\Delta_r H^{\circ}(T_1) = \Delta_r H^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \left(\sum_i \nu_i \cdot C_{Pi}^{\circ} \right) \cdot dT$$

Relation de Kirchhoff

Si les C_{Pi}° sont tous indépendants de T entre T_0 et T_1 :

$$\Delta_r H^{\circ}(T_1) = \Delta_r H^{\circ}(T_0) + \left(\sum_i \nu_i \cdot C_{Pi}^{\circ} \right) \times (T_1 - T_0)$$

Variation des grandeurs standard de réaction avec T

De même, si aucun changement d'état ni aucune réaction chimique entre T_0 et T_1 :

Etant donné que : $C_{Vm}^\circ = \frac{dU^\circ}{dT}$

Alors,

$$d\Delta_r U^\circ = \sum_i \nu_i \cdot C_{Vi}^\circ \cdot dT = \Delta_r C_V^\circ \cdot dT$$

Et ainsi :

$$\Delta_r U^\circ(T_1) = \Delta_r U^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \left(\sum_i \nu_i \cdot C_{Vi}^\circ \right) \cdot dT$$

Relation de Kirchhoff

S'il y a changement d'état entre T_0 et T_1 pour au moins l'un des constituants A_i du système, la relation de Kirchhoff n'est pas applicable telle qu'elle

=> enthalpie(s) de changement d'état à prendre en compte

=> s'appuyer sur un « cycle thermodynamique » pour faire le calcul

IV- Conséquences pour $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$

1- **Approximation** : lien avec $\Delta_r U^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \cdot H_i(T, P, x_i)$$

Si mélange idéal, pour chaque A_i : $H_i(T, P, x_i) = H_i^*(T, P, pur)$

- si A_i est un gaz parfait : $H_i^*(T, P, pur) = H_i^*(T, P^\circ, pur) = H_i^\circ(T)$
- si A_i est un condensé : $H_i^*(T, P, pur) \approx H_i^\circ(T)$

Conséquences :

- Si mélange idéal de GP :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i \cdot H_i^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T)$$

- Si mélange ne comprenant pas que des gaz :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

Raisonnement analogue pour U :

$$\Delta_r U(T, P, \xi) = \Delta_r U^\circ(T) \quad \text{pour un mélange idéal de GP}$$

$$\Delta_r U(T, P, \xi) \approx \Delta_r U^\circ(T) \quad \text{dans tous les autres cas}$$

IV- Conséquences pour $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$

2- Relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$

$$H = U + PV \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} + \left(\frac{\partial PV}{\partial \xi} \right)_{T,P} \Rightarrow \Delta_r H = \Delta_r U + \left(\frac{\partial PV}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- **Si phase gaz parfaite** : $PV = nRT$

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial nRT}{\partial \xi} \right)_{T,P} = RT \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad \text{or, } n = \sum_i n_i \text{ donc } dn = \sum_i dn_i = \sum_i \nu_i d\xi$$

$$\longrightarrow \boxed{\Delta_r H = \Delta_r U + RT \sum_i \nu_i = \Delta_r U + RT \Delta_r \nu}$$

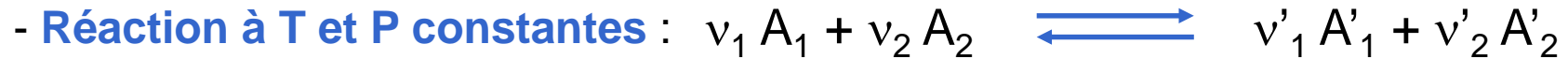
- **Sinon, cas général** : $d(PV)_{T,P} \approx d(PV_{gaz})_{T,P}$ car $dV_{cd} \lll dV_{gaz}$

$$\longrightarrow \boxed{\Delta_r H \approx \Delta_r U + RT \sum_{i,gaz} \nu_i = \Delta_r U + RT \Delta_r \nu_{gaz}}$$

En conséquence, si $\Delta_r \nu_{gaz} = 0$ alors $\Delta_r H \approx \Delta_r U$

IV- Conséquences pour $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$

3- Chaleurs de réaction à T et (P ou V) constants



On suppose que pas d'autre travail que celui des forces de pression

La quantité élémentaire de chaleur échangée par le syst. avec l'ext. est :

$$\delta Q_{T,P} = dH_{T,P} = \Delta_r H \cdot d\xi$$

→ $\Delta_r H = \frac{\delta Q_{T,P}}{d\xi}$

→ $\Delta_r H$ représente la chaleur molaire de réaction à T et P constantes, c'est-à-dire la quantité de chaleur par mole d'avancement de la réaction échangée dans les conditions isobares et isothermes.

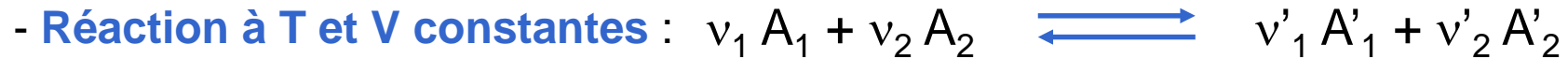
→ Pour une durée t de réaction, la chaleur totale échangée est :

$$Q_{T,P} = \int_0^t dH_{T,P} = \int_0^t \Delta_r H \cdot d\xi \approx \int_0^t \Delta_r H^\circ \cdot d\xi = \Delta_r H^\circ \cdot \Delta\xi$$

($\Delta_r H^\circ$ ne dépend que de T)

IV- Conséquences pour $\Delta_r U$ et $\Delta_r H$

3- Chaleurs de réaction à T et (P ou V) constants



On suppose que pas d'autre travail que celui des forces de pression

La quantité élémentaire de chaleur échangée par le syst. avec l'ext. est :

$$\delta Q_{T,V} = dU_{T,P} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \cdot d\xi$$

→ $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V}$ représente la chaleur molaire de réaction à T et V constantes, c'est-à-dire la quantité de chaleur par mole d'avancement de la réaction échangée dans les conditions isochores et isothermes.

- Si phase gaz parfaite : $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r U = \Delta_r U^\circ$

- Autrement : $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} \approx \Delta_r U \approx \Delta_r U^\circ$

→ $\Delta_r U$ n'est pas tout à fait la chaleur molaire de réaction à T et V constants, elle ne l'est qu'en 1^{ère} approximation.

V- Grandeurs standards de formation

1- Etat standard de référence du corps pur :

Pour chaque corps, on définit un état standard particulier appelé état standard de référence. Celui-ci est défini comme étant l'état du corps pur en question sous sa phase thermodynamiquement stable à la température envisagée et sous la pression standard $P^\circ=1\text{bar}$.

Exemples : Etats standard de référence de quelques corps simples
(corps simple = constitué d'un seul type d'atome)

Carbone $\rightarrow \text{C}_{\text{graphite}}$

Hydrogène $\rightarrow \text{H}_2 (\text{g})$

Azote $\rightarrow \text{N}_2 (\text{g})$

Oxygène $\rightarrow \text{O}_2 (\text{g})$

Chlore $\rightarrow \text{Cl}_2 (\text{g})$

Fluore $\rightarrow \text{F}_2 (\text{g})$

Fer $\rightarrow \text{Fe} (\text{sd})$ [phase allotropique appropriée suivant T]

Soufre $\rightarrow \text{S} (\text{sd})$ [phase allotropique appropriée suivant T]

V- Grandeurs standards de formation

2- Réaction de formation :

La réaction de formation d'une espèce physico-chimique est la réaction de formation de cette espèce à partir des éléments simples la constituant pris dans leur état de référence à T et P considérés. Le nombre stœchiométrique de cette espèce dans l'éq. bilan de la réaction est 1. Lorsque $P=P^\circ=1$ bar, cette réaction est appelée réaction standard de formation.

3- Grandeur standard de formation :

La grandeur standard de formation, $\Delta_f X^\circ$, d'une espèce physico-chimique est la grandeur standard, $\Delta_r X^\circ$, de la réaction standard de formation de l'espèce.



$\Delta_f X^\circ$ (corps simple dans son état standard de référence) = 0 pour tout T

V- Grandeurs standards de formation

4- Calcul de $\Delta_r X^\circ$ à partir de $\Delta_f X^\circ$ (Loi de Hess)

Exemple : on cherche l'enthalpie de combustion de $\text{CH}_4(\text{g})$: $\Delta_{\text{comb}} H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}))$?

données fournies :

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = -74,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{liq})) = -285,2 \text{ kJ/mol}$$

Loi de Hess

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f X_i^\circ$$

algébriques

grandeur X standard de
formation du constituant A_i

VI- Enthalpie de liaison

Définition

L'enthalpie standard de la liaison A—B est l'enthalpie standard de la réaction d'équation bilan :



- Notation : $\Delta_l H^\circ (A-B)$
- A et B peuvent être des atomes ou des groupes d'atomes
- $\Delta_l H^\circ (T) \approx \Delta_l U^\circ (0 \text{ K}) \rightarrow$ on confond souvent les 2 et on parle souvent d'énergie de liaison pour désigner $\Delta_l H^\circ (T)$
- Souvent, on peut être amené à définir une valeur moyenne de $\Delta_l H^\circ$ s'il y a plusieurs liaisons du même type sur une molécule ou pour avoir un ordre de grandeur sur l'énergie d'un type de liaison. => tables thermodynamiques
- La formation de la liaison est exothermique $\Delta_l H^\circ (A-B) < 0$
La dissociation de la liaison est endothermique $D(A-B) = -\Delta_l H^\circ (A-B) > 0$

VI- Autres enthalpies de réaction utiles

Enthalpie standard d'ionisation

La réaction d'ionisation s'écrit : $M(g) \rightleftharpoons M^+(g) + e^-$

$\Delta_{ion}H^\circ(T)$: enthalpie standard d'ionisation de M

- M peut subir des ionisations successives => 1^{ère}, 2^{ème} etc... ionisation
- $\Delta_{ion}H^\circ(T) \approx \Delta_{ion}U^\circ(0\text{ K}) \rightarrow$ on confond souvent les 2 et on parle souvent d'énergie d'ionisation pour désigner $\Delta_{ion}H^\circ(T)$

Enthalpie standard d'attachement électronique

La réaction correspondante s'écrit : $M(g) + e^- \rightleftharpoons M^-(g)$

$\Delta_{att}H^\circ(T)$: enthalpie standard d'attachement électronique de M

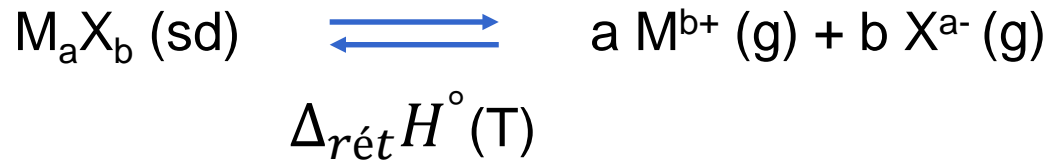
- L'affinité électronique (AE ou E_{ae}) d'une espèce est l'opposé de son énergie interne standard d'attachement électronique
- $\Delta_{att}H^\circ(T) \approx \Delta_{att}U^\circ(0\text{ K}) \rightarrow$ on confond souvent les 2

VI- Autres enthalpies de réaction utiles

Enthalpie réticulaire d'un cristal ionique

M_aX_b : solide cristallisé constitué par un réseau 3D d'ions M^{b+} et X^{a-} (cristal ionique)

L'enthalpie réticulaire correspond à la réaction où le cristal est dissocié en ses ions constitutifs à l'état gazeux et sans interactions entre eux :



- $\Delta_{rét}H^\circ(T) \approx \Delta_{rét}U^\circ(0 \text{ K}) \rightarrow$ on confond souvent les 2 et on parle souvent d'énergie réticulaire d'un cristal pour désigner $\Delta_{rét}H^\circ(T)$
- Cycle de Born-Haber : cycle permettant la détermination de $\Delta_{rét}H^\circ(T)$

VII- Quelques remarques sur $\Delta_r S$

- Si aucun changement d'état ni réaction chimique entre T_0 et T_1

Etant donné que : $\frac{C_{Pm}^\circ}{T} = \frac{dS^\circ}{dT} \longrightarrow d\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \frac{C_{Pi}^\circ}{T} \cdot dT = \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T} \cdot dT$

$$\Delta_r S^\circ(T_1) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T} \cdot dT$$

Relation de Kirchhoff

- Le 3^{ème} principe (postulat de Nernst-Planck) permet de déterminer l'entropie molaire standard absolue des constituants, S_i° . L'entropie standard de formation $\Delta_f S^\circ$ s'en déduit directement par : $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \cdot S_i^\circ$
- $\Delta_f S^\circ$ est nul pour un corps simple dans son état standard de référence mais pas S° !!!
- Le signe de $\Delta_r S^\circ$ est prévisible :
 - si $\Delta_r \nu_{gaz} > 0$ alors $\Delta_r S^\circ > 0$
 - si $\Delta_r \nu_{gaz} < 0$ alors $\Delta_r S^\circ < 0$
 - si $\Delta_r \nu_{gaz} = 0$ alors $\Delta_r S^\circ \approx 0$