

UE pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 1 de thermochimie : **Thermodynamique appliquée**

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 1 de thermochimie
Thermodynamique appliquée

I. Description d'un système

**II. Description de l'évolution d'un système
homogène siège d'une réaction chimique**

III. Grandeurs de réaction

I. Description d'un système chimique

I.1) Cadre de l'étude

I.2) Systèmes homogènes / hétérogènes

I.3) Activité d'un constituant chimique

I.1) Cadre de l'étude

- ✧ Un système est un objet ou un ensemble d'objets dont on réalise l'étude.
- ✧ Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le milieu extérieur.
- ✧ Un constituant chimique du système correspond à toute entité (atome, ion, molécule) présente dans le système dans un état physique (s, l, g, aq) défini.
- ✧ Un système chimique est un ensemble de constituants chimiques susceptibles d'évoluer par des transformations physiques (changements d'état) ou des réactions chimiques (modification des liaisons covalentes ou ioniques conduisant à la réorganisation de la matière).

Dans l'ensemble des chapitres de ce cours de thermochimie, on ne considérera que des **systèmes chimiques fermés^(*) sièges de réactions chimiques.**

(*) système fermé : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur mais échange d'énergie possible. La réorganisation de la matière liée à la réaction chimique se traduit par des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

I.2) Systèmes homogènes / hétérogènes

Un système comportant une seule phase est dit **homogène**.
Un système comportant plusieurs phases est dit **hétérogène**.

Les trois états (solide, liquide, gazeux) d'un constituant sont trois phases distinctes.

Exemples de systèmes homogènes.

- ✧ un mélange de gaz
- ✧ un mélange de liquides parfaitement miscibles (exemple : eau/éthanol)
- ✧ une solution aqueuse non saturée (sans précipité)

Exemples de systèmes hétérogènes.

- ✧ un solide ou un liquide au contact d'un gaz ou d'un mélange de gaz
- ✧ plusieurs liquides non miscibles entre eux (exemple : eau/huile) : il y a autant de phases qu'il y a de liquides non miscibles
- ✧ plusieurs solides : il y a autant de phases qu'il y a de solides
- ✧ une solution aqueuse saturée (présence d'un précipité au contact de la phase aqueuse)

I.3) Activités d'un constituant chimique

Solutions aqueuses	Systèmes gazeux
homogènes	
<p>1 solvant (eau) et des solutés</p> <p>✧ $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$</p> <p>✧ Activité d'un soluté i (aq) : $a_i = c_i / c^0$</p> <p>c_i : concentration du soluté i</p> <p>c^0 (concentration standard) = 1 mol/L</p> <p>activité = concentration si c_i en mol/L</p> <p><i>Valable pour des solutions suffisamment diluées</i></p>	<p>Mélange de gaz</p> <p>Activité d'un gaz i : $a_i = P_i / P^0$</p> <p>P_i : pression partielle du gaz i</p> <p>P^0 (pression standard) = 1 bar</p> <p><i>Rappel : pression partielle</i></p> <p>$P_i = x_i \times P_T = n_i / n_{T,g} \times P_T$</p> <p>$x_i$ (fraction molaire), $n_{T,g}$ (nombre total de mol de gaz), P_T (pression totale)</p>
hétérogènes	
<p>Présence d'un ou plusieurs solides</p> <p>Activité de chaque solide = 1</p> <p>Présence d'un gaz</p> <p>Activité du gaz : $a = P / P^0$</p> <p>P : pression du gaz</p> <p>P^0 (pression standard) = 1 bar</p>	<p>Présence d'un ou plusieurs solides</p> <p>Activité de chaque solide = 1</p> <p>Présence d'un liquide ou de plusieurs liquides non miscibles</p> <p>Activité de chaque liquide = 1</p>

II. Description de l'évolution d'un système homogène siège d'une réaction chimique

II.1) Rappels sur l'avancement

II.2) Paramétrage d'un système en solution aqueuse homogène

II.3) Paramétrage d'un système homogène en phase gaz

II.1) Rappel sur l'avancement



La variation du nombre de moles de chaque constituant est proportionnelle à son coefficient stœchiométrique. Le facteur de proportionnalité, noté ξ , est appelé avancement de la réaction.

La grandeur avancement ξ est indépendante de l'espèce chimique considérée.

ξ en mol

Lorsque le volume est constant, on travaille en concentration plutôt qu'en nombre de moles.

x en mol/L (autre notation pour mol/L : M)

- ✧ ξ et x ne peuvent être définis qu'après écriture de l'équation chimique
- ✧ ξ et x sont des grandeurs algébriques
(sens 1 : $\xi > 0$; $x > 0$ /// sens 2 : $\xi < 0$; $x < 0$)

II.2) Paramétrage d'un système en solution aqueuse homogène

Solvant (eau) : activité = 1.

Solutés : activités = concentrations.

Le paramétrage doit nous donner accès aux différentes concentrations des solutés.

AVANCEMENT VOLUMIQUE x en mol.L^{-1}



t=0	c_1	c_2	c_3	c'_1	c'_2	excès
t	$c_1 - 2x$	$c_2 - 10x$	$c_3 - 16x$	$c'_1 + 2x$	$c'_2 + 5x$	excès

II.2) Paramétrage d'un système en solution aqueuse homogène

Quel est l'état final d'une solution contenant initialement MnO_4^- et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ aux concentrations respectives de 0,12 M et 0,50 M en large excès d'ions H^+ ?

On précise que la réaction est quantitative.

	2MnO_4^-	$+ 10 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$+ 16 \text{H}^+$	\rightarrow	2Mn^{2+}	$+ 5 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$+ 8 \text{H}_2\text{O}$
t=0	0,12	0,50	excès		0	0	excès
t	$0,12 - 2x$	$0,50 - 10x$	excès		$2x$	$5x$	excès

La réaction quantitative s'arrête lorsqu'il n'y a plus de réactif limitant.

Réactif limitant ?

Si MnO_4^- est limitant, $0,12 - 2.x_{\text{max}} = 0$ et donc $x_{\text{max}} = 0,06 \text{ M}$.

Si $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est limitant, $0,50 - 10.x_{\text{max}} = 0$ et donc $x_{\text{max}} = 0,05 \text{ M}$.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est limitant et $x_{\text{final}} = 0,05 \text{ M}$

t_{final}	$0,12 - 2 \times 0,05$ $= 0,02$	$0,50 - 10 \times 0,05$ $= 0$	excès	$2 \times 0,05$ $= 0,10$	$5 \times 0,05$ $= 0,25$	excès
--------------------	------------------------------------	----------------------------------	-------	-----------------------------	-----------------------------	-------

II.3) Paramétrage d'un système homogène en phase gaz

Mélange de gaz : **Activité d'un gaz i** : $a_i = P_i / P^0$

Le paramétrage doit nous donner accès aux différentes pressions partielles des gaz.

$$P_i = x_i \times P_T = n_i / n_{T,g} \times P_T$$

AVANCEMENT ξ en mol

AVEC UNE COLONNE EXPLICITANT $n_{T,g}$ (nombre total de moles de gaz)

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O (g)	=	CO (g)	+	3 H ₂ (g)	$n_{T,g}$
t = 0	1		1		0		0	2
t	1 - ξ		1 - ξ		ξ		3 ξ	2 + 2 ξ

II.3) Paramétrage d'un système homogène en phase gaz

A partir d'un état initial constitué de 1 mol de CH_4 (g) et 1 mol de H_2O (g), on laisse l'équilibre s'établir à pression totale constante égale à 1 bar et à température constante de 1000 K.

A l'équilibre, l'avancement ξ_∞ vaut 0,63 mol.

Que valent, pour CH_4 (g), H_2O (g), CO (g) et H_2 (g), les pressions partielles initiales et les pressions partielles à l'équilibre?

	CH_4 (g)	+	H_2O (g)	=	CO (g)	+	3 H_2 (g)	$n_{\text{T,g}}$
t = 0	1		1		0		0	2
t	1 - ξ		1 - ξ		ξ		3 ξ	2 + 2 ξ
équilibre	0,37		0,37		0,63		1,89	3,26

$$P_i = n_i / n_{\text{T,g}} \times P_{\text{T}}$$

Pressions partielles en bar	CH_4 (g)	H_2O (g)	CO (g)	3 H_2 (g)
État initial :	$\frac{1}{2} = 0,5$	$\frac{1}{2} = 0,5$	0	0
Etat d'équilibre final :	$0,37/3,26 \approx 0,1$	$0,37/3,26 \approx 0,1$	$0,63/3,26 \approx 0,2$	$1,89/3,26 \approx 0,6$

III. Grandeurs de réaction

III.1) Les fonctions d'état H, S et G

III.2) Grandeurs de réaction des fonctions d'état H, S et G

III.1) Les fonctions d'état H, S et G.

i) L'enthalpie H

H (en J)

variation d'enthalpie liée au transfert thermique Q associée à la réaction chimique

$$\Delta H = Q_p \text{ dès que } P_{\text{initiale}} = P_{\text{finale}}$$

$\Delta H = Q_p < 0$ pour une réaction chimique qui conduit à une libération de chaleur

$\Delta H = Q_p > 0$ pour une réaction chimique qui conduit à une absorption de chaleur

III.1) Les fonctions d'état H, S et G.

ii) L'entropie S

S (en J.K⁻¹)

baromètre de l'ordre ou du désordre d'un système.

3ème principe de la thermodynamique.

Au zéro absolu (T = 0 K), tous les corps purs cristallisés ont une entropie nulle.

✧ Plus un système est ordonné et plus son entropie est petite.

✧ Plus un système est désordonné et plus son entropie est grande.

S (gaz) > S (liquides) ≈ S (solides)

Pour un même constituant A, $S_{A(g)} \gg S_{A(l)} > S_{A(s)}$

La variation d'entropie est donc liée à l'ordre ou au désordre engendré par la réaction chimique. Pour une réaction chimique qui conduit à une :

✧ désorganisation du système, S augmente et donc $\Delta S > 0$

✧ organisation du système, S diminue et donc $\Delta S < 0$

III.1) Les fonctions d'état H, S et G.

iii) L'enthalpie libre G (ou énergie de Gibbs)

G (en J)

$$G = H - T \times S$$

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

Variation de G = variation d'énergie liée à une réaction chimique.

G doit diminuer ($\Delta G < 0$) pour que l'énergie globale du système en réaction chimique diminue.

$\Delta G < 0$ pour une réaction chimique spontanée

III.2) Grandeurs de réaction des fonctions d'état H, S et G



Toutes les quantités de matière ne dépendent que d'une variable, l'avancement de la réaction ξ .

Soit X une fonction d'état (H, S, G)

On appelle grandeur de réaction (enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction) la variable $\Delta_r X$ telle que :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

à (T, P) constantes, $\Delta_r X = dX / d\xi$

III.2) Grandeurs de réaction des fonctions d'état H, S et G



H (en J) \rightarrow $\Delta_r H$ (en J.mol⁻¹) : enthalpie de réaction

$\Delta_r H$: renseigne sur le transfert thermique associé à une réaction

$\Delta_r H < 0$: réaction **exothermique** \rightarrow la réaction chimique dans le sens 1 dégage de la chaleur

$\Delta_r H > 0$: réaction **endothermique** \rightarrow la réaction chimique dans le sens 1 absorbe de la chaleur

S (en J.K⁻¹) \rightarrow $\Delta_r S$ (en J.K⁻¹.mol⁻¹) : entropie de réaction

$\Delta_r S$: renseigne sur l'organisation/désorganisation associée à une réaction

$\Delta_r S < 0 \rightarrow$ la réaction chimique dans le sens 1 conduit à une organisation du système

$\Delta_r S > 0 \rightarrow$ la réaction chimique dans le sens 1 conduit à une désorganisation du système

G (en J) \rightarrow $\Delta_r G$ (en J.mol⁻¹) : enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T.\Delta_r S$$

$\Delta_r G$: renseigne sur la faisabilité d'une réaction

$\Delta_r G < 0$: réaction **exergonique** \rightarrow la réaction chimique se fait spontanément dans le sens 1

$\Delta_r G > 0$: réaction **endergonique** \rightarrow la réaction chimique ne se fait pas dans le sens 1

CQFR

Activités (§ I.3)

Paramétrage d'un système homogène (§ II)

Signification des signes de $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ (§ III.2)

Formulaire

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T.\Delta_r S$$

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.