



Réactions et équilibres chimiques

I. Définitions

Réactions Totales et inversibles

Une réaction totale s'arrête avec la disparition d'un ou des réactifs.

Une réaction inversibles s'arrête de manière apparente, avant consommation totale des réactifs.

I. Définitions

Thermodynamique des réactions

Toutes les réactions sont caractérisées par des fonction d'états

ΔH ou ΔU pour l'énergie totale

ΔU ou ΔA Pour l'énergie libre

ΔS Pour l'entropie

Les fonctions d'états sont additives

I. Définitions

Energie Totale	Pression constante	ENTHALPIE (H)
	Volume constant	ENERGIE INTERNE (U)
Energie Utilisable	Pression constante	ENTHALPIE LIBRE (G)
	Volume constant	ENERGIE LIBRE (A)
Ordre du système		ENTROPIE (S)



I. Définitions

Etat d'un système

3 types de système: Ouvert, fermé, Isolé.

Le système est définie par des variables d'état, elle sont liées par des fonctions d'état. Elle peuvent être intensives ou extensives.



II. Premier principe de la thermodynamique

C'est le principe de conservation d'énergie

Dans un système isolé, $\Delta U = 0$

$$\Delta U = W + Q$$

La variation d'énergie interne correspond à la somme du travail et de la chaleur

II. Premier principe de la thermodynamique

Dans une réaction du type $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

La variation d'enthalpie ΔH_r vaut:

$$\Delta H_r = (cH_C + dH_D) - (aH_A + bH_B)$$

- 3 possibilités mathématiques :
- **$\Delta H = 0$: athermique** : n'existe pas sinon QP serait nulle
- **$\Delta H < 0$: exothermique** : produit de la chaleur
- **$\Delta H > 0$: endothermique** : absorbe de la chaleur



III. deuxième principe

Introduit le principe d'entropie

ΔS caractérise le désordre d'un système, L'entropie d'un système à l'état macroscopique est fonction du nombre Ω de ses états microscopiques.

Relation de Boltzmann : $S = k \cdot \ln \Omega$

III. deuxième principe

Si la pression et la température sont constantes :

$$\Delta S_{syst} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta H_{syst}}{T}$$

Si la température varie:

$$\Delta S_{syst} = \int_{T_i}^{T_F} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_F}{T_i}$$

IV. Enthalpie libre ΔG

C'est l'énergie utilisable pour que la réaction s'effectue.

La valeur de ΔG détermine donc si la réaction est possible.

Pour une transformation isobare:

$$\Delta H_{syst} = Q_P$$

$$\Delta H_{ext} = -\Delta H_{syst} = -Q_P$$

IV. Enthalpie libre ΔG

Formule fondamentale :

$$\Delta S_{ext} + \Delta S_{syst} > 0$$

Donc :

$$\Delta G_{syst} = \Delta H_{syst} - T \cdot \Delta S_{syst}$$

IV. Enthalpie libre ΔG

C'est un **critère d'évolution**

- **$\Delta G < 0$: transformation spontanée possible**
- **$\Delta G > 0$: transformation spontanée impossible**
- **$\Delta G = 0$: le système est à l'équilibre**

IV. Enthalpie libre ΔG

- Notion de spontanéité : signe de ΔG ?
 - Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S > 0$: **$\Delta G < 0$** c'est **spontané**
 - Si $\Delta H > 0$ et $\Delta S < 0$: **$\Delta G > 0$** jamais **spontané**
 - Si $\Delta H > 0$ et $\Delta S > 0$: **$\Delta G < 0$** si **$T > \Delta H / \Delta S$**
 - Si $\Delta H < 0$ et $\Delta S < 0$: **$\Delta G < 0$** si **$T < \Delta H / \Delta S$**

IV. Enthalpie libre ΔG

Dans les systèmes gazeux a pression cosntante:

<i>Énergie interne</i>	$\Delta U_{syst} = \Delta H_{syst} - P.dV$
<i>Énergie libre</i>	$\Delta A_{syst} = \Delta U_{syst} - T.\Delta S_{syst}$

A volume constant :

$$\Delta U = Q_V = \textit{chaleur échangée}$$

V. Enthalpie de réaction

Les enthalpies de réaction sont standardisées. Réactifs et produits de la réaction sont considérés à l'état des **corps purs** pris dans leur état physique le plus stable, à **P = ATM** et **T = 298K = 25°C**.

Par convention, l'enthalpie standard de réaction est notée : $\Delta_r H^\circ$

Par contre, si T différente de 298K, alors on note (avec T en K) : $\Delta_r H^\circ_T$

V. Enthalpie de réaction

Tout corps composé possède une enthalpie standard de formation.

$$\Delta_f H^\circ$$

Pour les corps simples, l'enthalpie standard de formation est nulle.

Cette enthalpie de formation correspond au de la réaction par laquelle un composé se forme à partir des éléments simples.

V. Enthalpie de réaction

Pour déterminer l'enthalpie de réaction, il existe deux méthodes:

La méthode directe à partir de la variation de température

La méthode indirecte en passant par un cycle de Hess

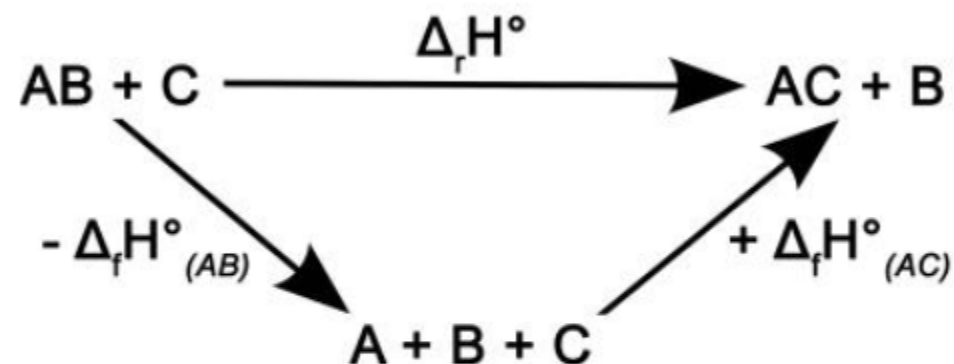
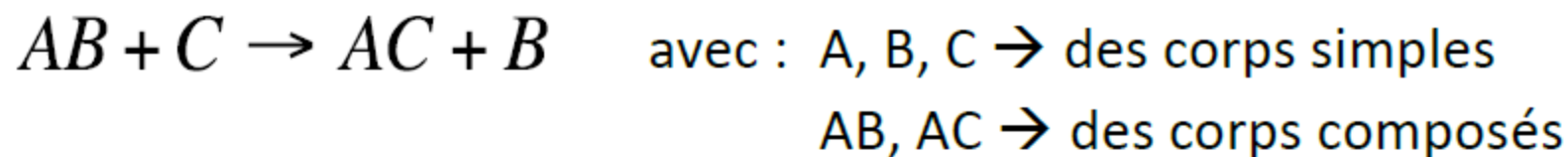
V. Enthalpie de réaction

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

avec : c_p = chaleur spécifique massique
 C_p = chaleur spécifique molaire

La chaleur de réaction est évaluée par mesure d'élévation de la T lors de la réaction

V. Enthalpie de réaction



On a donc : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ_{(AC)} - \Delta_f H^\circ_{(AB)}$

En généralisant : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ_{(produits)} - \sum \nu_j \cdot \Delta_f H^\circ_{(réactifs)}$

VI. Application

Le pouvoir calorifique est un estimateur de la valeur énergétique d'un corps : plus le PC est élevé, plus le corps est énergétique.

$$PC = \frac{-\Delta_f H}{M} . 1000 \quad kJ.kg^{-1}$$

- Si l'eau formée lors de la réaction est considérée à l'état liquide, on définit le **PCSupérieur**
- Si l'eau formée lors de la réaction est considérée à l'état gazeux, on définit le **PCInférieur**

VII. Energie de liaison

- L'énergie de liaison correspond à la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une liaison à partir des atomes isolés, pris à **l'état gazeux**, sous 1atm (= 1bar).
- A ne **pas confondre avec l'enthalpie de formation**, qui est définie par rapport aux éléments simples (et non gazeux).

VII. Entropie de réaction

- l'entropie standard d'un corps simple est non nulle

- les *valeurs d'entropie standard* sont données par les **tables thermodynamiques**

- À partir des corps simples

$$\Delta_f S^\circ = \Delta_r S^\circ = S^\circ_{\text{produit}} - \sum \nu_i \cdot S^\circ_{\text{corps simples}}$$

- Au cours d'une réaction

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \cdot S^\circ_i(\text{produits}) - \sum \nu_j \cdot S^\circ_j(\text{réactifs})$$