

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

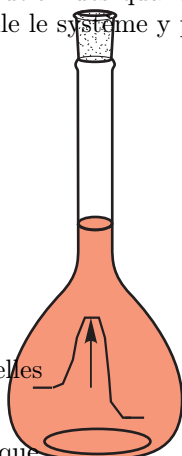
chapitre 1

Description thermodynamique d'un système chimique en réaction

Le mélange d'espèces chimiques peut, dans certaines conditions, conduire à une transformation de ces espèces en d'autres espèces; c'est une réaction chimique. Pour étudier ces transformations, on est amené à définir des outils très généraux : pression partielle d'un gaz, quotient de réaction, constante d'équilibre, avancement chimique. Ces outils permettent de quantifier l'évolution des quantités de matière des espèces en réaction, de prévoir l'état final du système, et la vitesse à laquelle le système y parvient.

Plan du chapitre.

1. Réaction chimique
 - 1.1 Définition
 - 1.2 Équation bilan
2. Mélange d'espèces chimiques
 - 2.1 Fractions molaires
 - 2.2 Cas des mélanges gazeux ; pressions partielles
3. Évolution spontanée d'un système chimique
 - 3.1 Aspect thermodynamique et aspect cinétique
 - 3.2 Quotient de réaction et équilibre chimique en solution
 - 3.3 Généralisation ; activité des espèces chimiques
4. Avancement chimique
 - 4.1 Définition
 - 4.2 Coefficients stœchiométriques algébriques
 - 4.3 Expression différentielle de l'avancement
 - 4.4 Avancement volumique
 - 4.5 Taux d'avancement



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Réaction chimique.

1.1 Définition.

Une réaction chimique est une transformation d'un ou plusieurs composés chimiques, appelés **réactifs**, en un ou plusieurs autres composés chimiques, appelés **produits** de la réaction.

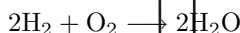
Une réaction chimique laisse les atomes inchangés en nature et en nombre; il y a **conservation de la matière**. En revanche, l'arrangement électronique des édifices chimiques est modifié : ionisation d'atomes, rupture de liaisons covalentes ou non covalentes, création de liaisons, etc.

Les réactions nucléaires, en revanche, entraînent des modifications au niveau du noyau des atomes, et n'obéissent pas à la conservation de la matière. La nature chimique des atomes peut être modifiée.

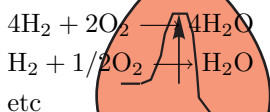
1.2 Équation bilan.

L'équation bilan d'une réaction fait apparaître les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent, et les proportions des produits qu'on obtient. Ces proportions sont indiquées par des coefficients numériques appelés **coefficients stœchiométriques**.

Par exemple, la synthèse de l'eau en phase gazeuse nécessite deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène et produit autant d'eau que de dihydrogène ayant réagi. Son équation-bilan s'écrit :



Les coefficients stœchiométriques d'une équation bilan ne sont pas uniques, mais sont définis à un facteur multiplicatif près, ce qui laisse inchangées les proportions des réactifs et des produits. L'équation précédente peut ainsi s'écrire :



Un usage fréquent est d'écrire les équations bilan avec les plus petits coefficients stœchiométriques entiers possibles. Un autre usage préconise de faire en sorte que le plus petit coefficient stœchiométrique soit égal à 1. Cependant, dans certains domaines de la chimie, d'autres usages sont en vigueur; ainsi dans l'étude de l'oxydation par l'air, il est usuel d'attribuer un coefficient stœchiométrique égal à 1 au dioxygène O_2 responsable de l'oxydation.

Il faut toujours garder à l'esprit que :

les coefficients stœchiométriques sont totalement indépendants des quantités de matières introduites dans le milieu réactionnel.

Les coefficients stœchiométriques sont une caractéristique de la réaction, indépendante de l'expérimentateur. En revanche, les quantités de réactif introduites sont librement choisies par l'expérimentateur. Ainsi, pour réaliser la synthèse de l'eau, on peut introduire 2 moles de H_2 et 1 mole de O_2 , ou 2 moles de H_2 et 2 moles de O_2 , ou toutes autres proportions. En revanche, les proportions dans lesquelles les réactifs réagissent sont toujours les mêmes : il réagit deux fois plus de H_2 que de O_2 .

Si les quantités initiales des réactifs sont dans des proportions égales à celles des coefficients stœchiométriques, le mélange de réactifs est qualifié de **mélange stœchiométrique**. C'est le cas si on mélange 2 moles de H_2 et 1 mole de O_2 pour réaliser la synthèse de l'eau. Si le mélange n'est pas stœchiométrique, un des réactifs est nécessairement en défaut par rapport aux autres; c'est lui qui s'épuise le premier si la réaction est totale.

Les coefficients stœchiométriques n'indiquent pas non plus les quantités de réactif qui entrent en réaction. Cela dépend du caractère total ou non de la réaction.

2 Mélange d'espèces chimiques.

2.1 Fractions molaires.

Soit un mélange de différentes espèces chimiques $A_1, A_2, \dots, A_N$ dans un mélange. On appelle $n_1, n_2, \dots, n_N$, les nombres de moles de ces espèces, et n le nombre de moles total :

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_N = \sum_{k=1}^N n_k \quad (1)$$

La **fraction molaire** du j^{e} composé est par définition :

$$x_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_j}{\sum_{k=1}^N n_k} \quad (2)$$

On peut définir la fraction molaire dans le mélange total, ou dans une partie du mélange, par exemple dans une phase si le mélange est polyphasique. La somme des fractions molaires de toutes les espèces présentes vaut évidemment 1 :

$$\sum_{k=1}^N x_k = 1 \quad (3)$$

2.2 Cas des mélanges gazeux ; pressions partielles.

Soit un mélange de n moles de plusieurs gaz dans un volume V à la température T , et soit P la pression totale du mélange gazeux. Dans la plupart des cas, il est largement satisfaisant en chimie d'approximer les gaz à des gaz parfaits. On a alors :

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_N) RT = \left(\sum_{k=1}^N n_k \right) RT \quad (4)$$

D'autre part, la pression du mélange de gaz s'interprète par les chocs des molécules de gaz sur la paroi du récipient qui les contient. Il est évident que le nombre de chocs dus aux molécules d'un gaz donné est d'autant plus grand que le nombre de molécules de ce gaz est important dans le volume V . On peut donc séparer les contributions à la pression totale des différents gaz. La contribution du gaz k à la pression totale est appelée sa **pression partielle**, notée P_k . La pression totale est la somme des pressions partielles de tous les gaz constituant le mélange (loi de Dalton) :

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_N = \sum_{k=1}^N P_k \quad (5)$$

En reportant dans l'équation (4), on a :

$$(P_1 + P_2 + \dots + P_N) V = (n_1 + n_2 + \dots + n_N) RT \quad (6)$$

Autrement dit, chacun des gaz du mélange obéit à la loi des gaz parfait. Pour le gaz j , on a :

$$P_j V = n_j RT \quad (7)$$

Enfin, en divisant membre à membre (7) et (4), on obtient une relation entre la pression partielle P_j du gaz j et la pression totale du mélange :

$$\frac{P_j}{P} = \frac{n_j}{n} = x_j \quad (8)$$

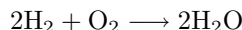
3 Évolution spontanée d'un système chimique.

3.1 Aspect thermodynamique et aspect cinétique.

L'étude des réactions chimiques montre qu'elles revêtent deux aspects fondamentaux, complémentaires et largement indépendants.

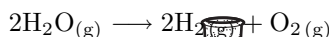
3.1.1 Aspect thermodynamique.

La thermodynamique chimique s'intéresse à la question de savoir si une réaction est ou non possible. Par exemple, la réaction de synthèse de l'eau :



est une réaction **thermodynamiquement favorable** à l'état gazeux, c'est-à-dire qu'elle est fortement déplacée dans le sens de la formation du produit. Dans cas particulier, la réaction est si favorable que la quasi-totalité des réactifs disparaît (du moins jusqu'à épuisement du réactif limitant) ; la réaction est qualifiée de **totale**. En revanche, la réaction inverse à l'état gazeux :

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007



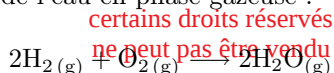
est thermodynamiquement défavorable, c'est-à-dire que la formation des produits se fait de façon marginale. Dans ce cas particulier, la réaction est même quasiment impossible (mais elle peut se faire par électrolyse en phase liquide).

Il existe des réactions thermodynamiquement possibles dans les deux sens ; on parle de **réactions équilibrées**.

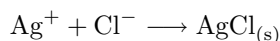
3.1.2 Aspect cinétique.

Il s'agit ici de s'interroger sur la vitesse à laquelle une réaction chimique se déroule : si une réaction est thermodynamiquement possible, en combien de temps a-t-elle lieu ? (Si la réaction est thermodynamiquement impossible, il n'y a pas lieu de s'interroger sur sa vitesse).

Par exemple, la réaction de synthèse de l'eau en phase gazeuse :



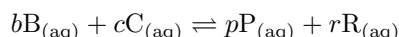
est très lente. Elle ne peut se faire qu'en présence d'un apport extérieur d'énergie (flamme, étincelle...). Au contraire, si on mélange des ions chlorure et des ions argent, il apparaît « instantanément » un précipité blanc de chlorure d'argent, qui noircit à la lumière :



Le qualificatif « instantanément » doit être utilisé avec précaution. En effet, l'appréciation de la rapidité d'une réaction chimique dépend de la technique d'étude utilisée. La précipitation du chlorure d'argent paraît immédiate à notre œil ; cependant, on sait étudier des réactions chimiques qui ne durent que 10^{-11} s (soit 10 ps) ; à cette échelle de temps, la formation de AgCl paraîtrait lente, voire très lente. En revanche, le transfert d'un électron au niveau de la rhodopsine, la protéine de l'œil responsable de la vision, se fait en environ 1 ps, ce qui est très rapide, même pour les techniques d'étude les plus modernes.

3.2 Quotient de réaction et équilibre chimique en solution.

On considère une réaction quelconque se déroulant en solution aqueuse :



On introduit initialement B, C, P et R ; le système évolue spontanément, c'est-à-dire que les quantités de matière de B, C, P et R changent. Le **quotient de réaction**, défini par :

$$Q = \frac{[P_{(aq)}]^p [R_{(aq)}]^r}{[B_{(aq)}]^b [C_{(aq)}]^c} \quad (9)$$

varie spontanément jusqu'à atteindre une valeur particulière appelée **constante d'équilibre** K° , caractéristique de la réaction et qui ne dépend que de la température :

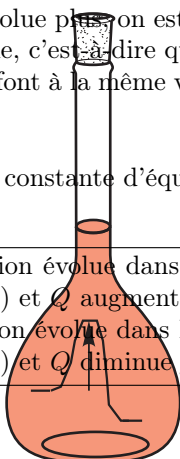
$$\boxed{Q \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} Q_{eq} = K^\circ} \quad \text{avec} \quad K^\circ = \frac{[P_{(aq)}]_{eq}^p [R_{(aq)}]_{eq}^r}{[B_{(aq)}]_{eq}^b [C_{(aq)}]_{eq}^c} \quad (10)$$

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

Lorsque cette valeur est atteinte, le système n'évolue plus, on est à l'équilibre. Cela ne veut pas dire qu'il ne se passe plus rien. En effet, l'équilibre est dynamique, c'est-à-dire que les transformations dans un sens et dans l'autre continuent à se dérouler ; cependant, elles se font à la même vitesse, ce qui laisse inchangées les quantités de matière des différentes espèces.

La comparaison du quotient de réaction et de la constante d'équilibre indique le sens d'évolution spontanée de la réaction :

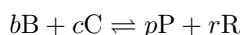
- si $Q < K^\circ$, la réaction évolue dans le sens direct (réactifs $\rightarrow$ produits) et Q augmente jusqu'à K° ,
- si $Q > K^\circ$, la réaction évolue dans le sens inverse (produits $\rightarrow$ réactifs) et Q diminue jusqu'à K° .



3.3 Généralisation ; activité des espèces chimiques.

3.3.1 Quotient de réaction dans le cas général.

Les notions ci-dessus se généralisent à des réactions faisant intervenir des produits solides ou gazeux. Pour une réaction :



où B, C, P et R sont dans des phases quelconques, on définit le quotient de réaction par :

$$\boxed{Q = \frac{(a_P)^p (a_R)^r}{(a_B)^b (a_C)^c}} \quad (11)$$

où a représente l'**activité** de l'espèce chimique considérée. La relation se généralise facilement à plus de deux réactifs et de deux produits.

3.3.2 Activité des espèces chimiques.

L'activité d'une espèce chimique est un **nombre sans dimension**. Son expression dépend de la phase physique dans laquelle l'espèce se trouve.

Dans le cas des **liquides purs** et des **solides purs**, l'activité vaut 1 :

$$a_{\text{liq pur}} = 1 \quad (12)$$

$$a_{\text{sol pur}} = 1 \quad (13)$$

Dans le cas des **solutions diluées**, et en particulier les solutions aqueuses diluées, le solvant est très largement majoritaire; on peut alors le considérer comme un liquide quasiment pur, et son activité vaut 1 :

$$a_{\text{solvant}} = 1 \quad (14)$$

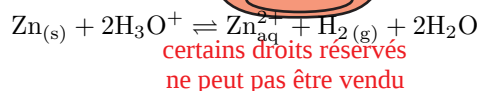
Dans le cas des **solutions diluées**, le soluté j a une activité égale à sa concentration C_j exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, divisée par une concentration de référence $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ exactement :

$$a_{\text{solute } j} = \frac{C_j}{C_0} = \frac{C_j}{1} \quad (15)$$

L'activité d'une **espèce gazeuse** j est égale à sa pression partielle P_j **exprimée en bar** (1 bar = 10^5 Pa), divisée par une pression de référence $P_0 = 1$ bar exactement :

$$a_{\text{gaz } j} = \frac{P_j}{P_0} = \frac{P_j}{1} \quad (16)$$

Par exemple, le quotient de la réaction se déroulant dans l'eau et d'équation-bilan :



a pour expression :

$$Q = \frac{a_{\text{Zn}^{2+}} a_{\text{H}_2} (a_{\text{H}_2\text{O}})^2}{a_{\text{Zn}} (a_{\text{H}_3\text{O}^+})^2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times P_{\text{H}_2} \times 1^2}{1 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2} \quad (17)$$

4 Avancement chimique.

4.1 Définition.

Effectuons un tableau d'avancement dans la réaction de synthèse de l'eau, en appelant ξ la variation du nombre de moles de l'espèce affublée d'un coefficient stœchiométrique égal à 1.

	2H_2	+	O_2	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$
initialement	n_1		n_2		0
en cours de réaction	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		2ξ

Les variations des quantités de matière des différentes espèces chimiques ne sont pas indépendantes les unes des autres ; elles peuvent toutes s'écrire en fonction des coefficients stœchiométriques et du paramètre ξ , appelé **l'avancement chimique** de la réaction, et exprimé en mole. Pour la réaction précédente :

$$\Delta n_{\text{H}_2} = -2\xi \Rightarrow \xi = -\frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{2} \quad (18)$$

$$\Delta n_{\text{O}_2} = -\xi \Rightarrow \xi = -\Delta n_{\text{O}_2} \quad (19)$$

$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi \Rightarrow \xi = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \quad (20)$$

L'avancement chimique est donc le paramètre unique, égal au quotient de la variation du nombre de moles d'une espèce en réaction par son coefficient stœchiométrique, un signe négatif apparaissant dans le cas des réactifs.

Attention ! L'avancement n'est pas relié aux quantités de matière, mais seulement à leurs variations.

4.2 Coefficients stœchiométriques algébriques.

Par commodité, on peut introduire le **coefficient stœchiométrique algébrique**, noté ν . Il s'agit du coefficient stœchiométrique usuel, affublé d'un signe :

$$\begin{array}{l} \nu > 0 \text{ s'il s'agit d'un produit,} \\ \nu < 0 \text{ s'il s'agit d'un réactif.} \end{array}$$

Pour la réaction de synthèse de l'eau, les coefficients stœchiométriques algébriques valent : $\nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_{\text{O}_2} = -1$ et $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = +2$. En conséquence, les relations entre l'avancement et les variations des nombres de moles deviennent :

$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{-2} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} \quad (21)$$

$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{-1} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\nu_{\text{O}_2}} \quad (22)$$

$$\xi = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (23)$$

Pour une espèce quelconque j en réaction, munie de son coefficient stœchiométrique algébrique ν_j , la variation du nombre de mole de cette espèce lors de l'avancement est ξ vaut :

$$\xi = \frac{\Delta n_j}{\nu_j} \quad (24)$$

4.3 Expression différentielle de l'avancement.

Dans le cas où les nombres de moles des différentes espèces évoluent d'une très petite quantité dn_j , l'avancement évolue d'une très petite quantité $d\xi$:

$$d\xi = \frac{dn_j}{\nu_j} \quad (25)$$

La variation macroscopique du nombre de moles n_j s'obtient par intégration :

$$dn_j = \nu_j d\xi \Rightarrow \int_{n_{ji}}^{n_{jf}} dn_j = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \nu_j d\xi \quad (26)$$

Le coefficient stœchiométrique algébrique étant une constante, l'intégration est immédiate :

$$\Delta n_j = n_{jf} - n_{ji} = \nu_j (\xi_f - \xi_i) \quad (27)$$

Usuellement, l'avancement initial est pris nul $\xi_i = 0$; on retrouve alors la formule établie précédemment en notant $\xi_f = \xi$:

$$\Delta n_j = \nu_j \xi \quad (28)$$

L'avancement de la réaction ainsi défini est en réalité lui-même algébrique. Supposons que $d\xi < 0$; pour un réactif, comme $\nu_j < 0$, la variation infinitésimale du nombre de moles de ce réactif est :

$$dn_j = \nu_j d\xi > 0 \quad (29)$$

c'est-à-dire qu'il se forme du réactif. Autrement dit, la réaction va en réalité dans le sens inverse de celui qui est écrit. Le sens de variation de ξ permet de connaître le sens réel de la réaction.

L'avancement d'une réaction ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : il ne peut augmenter indéfiniment car la réaction s'arrête lorsque le réactif en défaut est épuisé ; il peut diminuer indéfiniment car la réaction inverse s'arrête quand le produit en défaut est épuisé. L'avancement est une variable bornée.

4.4 Avancement volumique.

Lorsque le volume réactionnel V est constant, on peut raisonner directement sur les concentrations au lieu de raisonner sur les nombres de moles, et ceci qu'on soit en phase gazeuse ou en solution. En effet, les deux grandeurs sont alors proportionnelles :

$$n = CV \quad (30)$$

Effectuons un tableau d'avancement dans le cas d'une réaction se déroulant à **volume constant** V , ici dans une quantité donnée d'eau qui constitue le solvant :

	2Fe^{2+}	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2Fe^{3+}	+	2I^-
$\xi = 0$	n_1		n_2		n_3		n_4
$\xi > 0$	$n_1 - 2\xi$		$n_2 - \xi$		$n_3 + 2\xi$		$n_4 + 2\xi$

Toutes les espèces étant en solution, on peut raisonner en concentration. On appelle $C_1 = n_1/V$ la concentration initiale en Fe^{2+} , et on définit de même les concentrations initiales des autres espèces. En divisant tous les nombres de moles par le volume total V , **constant** au cours de la réaction, on obtient :

	2Fe^{2+}	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2Fe^{3+}	+	2I^-
$\xi = 0$	C_1		C_2		C_3		C_4
$\xi > 0$	$C_1 - 2\frac{\xi}{V}$		$C_2 - \frac{\xi}{V}$		$C_3 + 2\frac{\xi}{V}$		$C_4 + 2\frac{\xi}{V}$

On fait apparaître l'**avancement volumique**, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$y = \frac{\xi}{V} \quad (31)$$

Cette grandeur peut être utilisée sans justification pour dresser le tableau d'avancement d'une réaction se déroulant dans une unique phase liquide ou gazeuse. En revanche, si un gaz s'échappe de la solution ou si un solide se dépose ou se dissout, on ne peut pas en définir la concentration, et il faut raisonner en nombre de moles, donc avec l'avancement.

On peut en fait aussi utiliser l'avancement volumique **avec des solutions**, c'est-à-dire des phases solides dans lesquelles deux ou plus espèces sont intimement mélangées. **Néanmoins, cela ne peut pas être utilisé.**

4.5 Taux d'avancement.

L'avancement ne peut excéder une certaine valeur $\xi_{\max}$, atteinte lorsque le réactif en défaut est épuisé. On définit le **taux d'avancement** (ou taux de conversion) d'une réaction par :

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} \quad (32)$$

Si la réaction a lieu à volume constant, on peut écrire une formule analogue avec l'avancement volumique :

$$\alpha = \frac{y}{y_{\max}} \quad (33)$$

certain droits réservés
ne peut pas être vendu