

Thermochimie

I Bases de thermochimie

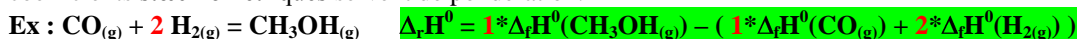
Convention de signe :

- ◆ Une énergie reçue par un système est positive.
- ◆ Une énergie cédée par un système est négative.

Conditions standards : Pression de 1 Bar, concentrations de 1 mol.L⁻¹. Il n'y a pas de température standard, on prend généralement 298K (la température doit être précisée). On est en conditions standards lorsqu'un « 0 » est indiqué en haut à droite d'une grandeur (Ex : *Δ_fH⁰)

1. Variation d'enthalpie de réaction (ou enthalpie de réaction, sans le mot « variation ») : Δ_rH⁰

- ◆ La variation d'enthalpie de réaction (notée Δ_rH) correspond à la quantité de chaleur (Q_r) échangée par le système au cours d'une transformation à pression constante. **Elle se mesure en J.Mol⁻¹.**
- ◆ **Calculer une variation d'enthalpie de réaction standard :**
Somme pondérée des enthalpies de formations des produits – somme pondérée des enthalpies de formations des réactifs. Les coefficients stœchiométriques servent de pondération.



- ◆ Une enthalpie de formation standard est notée Δ_fH⁰.
- ◆ **Remarque :** L'enthalpie standard de formation des corps simples dans l'état standard à 298K est égale à zéro par définition. Un corps simple n'est constitué que d'un seul type d'atome (Ex : C, H₂, O₂)

Interprétation :

- ◆ Si Δ_rH < 0, la réaction est exothermique, le système cède de l'énergie.
- ◆ Si Δ_rH > 0, la réaction est endothermique, le système absorbe de l'énergie.
- ◆ Si Δ_rH = 0, la réaction est athermique.

Les Δ_fH⁰ comme les S⁰ sont donnés dans des tables.

2. Entropie standard de réaction Δ_rS⁰ :

- ◆ **Définition :** L'entropie est une grandeur physique, notée S, qui caractérise le désordre d'un système. **Elle se mesure en J.K⁻¹.**
- ◆ **Calculer une variation d'entropie de réaction standard :**
Somme pondérée des entropies des produits – somme pondérée des entropies des réactifs. Les coefficients stœchiométriques servent de pondération.



Interprétation :

- ◆ Si Δ_rS⁰ < 0, Le désordre diminue, c'est le cas pour une réaction où des réactifs gazeux donnent des produits solides.
- ◆ Si Δ_rS⁰ > 0, le désordre augmente, c'est le cas lorsque des réactifs solides produisent des gaz ou des liquides.

3. Variation d'enthalpie libre standard de réaction Δ_rG⁰

- ◆ elle est un critère permettant de prédire la spontanéité ou non spontanéité d'une transformation.
- ◆ **Formule :** Δ_rG⁰ = Δ_rH⁰ - TΔ_rS⁰ L'enthalpie libre de réaction s'exprime en J.mol⁻¹.

🔥 Utiliser impérativement la même unité (J.mol⁻¹) pour Δ_rH⁰ et Δ_rS⁰ et mettre T en kelvins.

Interprétation :

- ◆ ΔG < 0 la réaction peut avoir lieu spontanément.
- ◆ ΔG > 0 La réaction ne peut pas se réaliser spontanément.
- ◆ ΔG = 0 Le système est dans un état d'équilibre, il n'a pas tendance à évoluer.

Et en rédox ?

Δ_rG⁰ = - n.F. ΔE⁰ n étant le nombre d'électrons échangés, F = 96450 C.mol⁻¹ et

ΔE⁰ = E⁰ (couple du réactif oxydant) - E⁰ (couple du réactif réducteur)

4. Calculer une constante d'équilibre :

La constante d'équilibre d'une réaction chimique se déduit de sa variation d'enthalpie libre standard

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

avec R = 8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹ et T en K. La constante d'équilibre K est sans unité.

Rédox :

	<p>Cu²⁺ + 2é = Cu x3</p> <p>Al = Al³⁺ + 3é x2</p>
--	---

3 Cu²⁺ + 2 Al = 3 Cu + 2 Al³⁺

ΔE⁰ = E⁰(Cu²⁺/Cu) - E⁰(Al³⁺/Al)

ΔE⁰ > 0 Gamma à l'endroit.

n = 6 (6é échangés)

Δ_rG⁰ = - n.F. ΔE⁰

Δ_rG⁰ < 0 réaction spontanée car gamma à l'endroit.

II Déplacements d'équilibres

Ex : CO_(g) + 2 H_{2(g)} = CH₃OH_(g) .

Notation pour cette fiche : sens (1) sens direct : de CO et H₂ vers CH₃OH. (Produits vers réactifs)

Sens (2) sens inverse : de CH₃OH vers CO et H₂. (Réactifs vers produits).

- ◆ **Une augmentation de température favorise le sens endothermique de la réaction.**
Remarque : Si une réaction est exothermique dans le sens (1) elle est nécessairement endothermique dans le sens (2).
- ◆ **Une augmentation de pression favorise le sens de la réaction qui permet de réduire le nombre de molécules de gaz.**
Ex : CO_(g) + 2 H_{2(g)} = CH₃OH_(g) . Une élévation de pression favorise le sens (1) on passe de 3 molécules gazeuses à une seule. Une diminution de pression favorise donc le sens (2).
- ◆ **Si on ajoute un réactif l'état d'équilibre se déplace dans le sens (1). Si on rajoute un produit l'état d'équilibre se déplace dans le sens (2).**

Loi de le Chatelier : Lorsqu'on impose une contrainte à un système, le système évolue de manière à minimiser cette contrainte.