

Christophe Clerc

L1
L2
LAS

Thermodynamique et cinétique chimique

Cours et exercices corrigés



ellipses

Table des matières

I	Thermodynamique chimique	11
1	Le modèle du gaz parfait	13
1.1	Les trois principaux états de la matière	13
1.2	Les propriétés des gaz	13
1.3	Quelques lois historiques sur les propriétés des gaz	13
1.3.1	Relation entre le volume d'un gaz et sa pression à température constante (isotherme) : loi de Boyle et Mariotte	13
1.3.2	Relation entre le volume d'un gaz et sa température à pression constante : loi de Charles	15
1.3.3	Principe d'Avogadro	18
1.3.4	Le gaz parfait	19
1.3.5	Volume molaire d'un gaz parfait	19
1.4	Loi ou équation des gaz parfaits	20
1.5	Étude du mélange de gaz parfaits non réactionnel	23
1.5.1	Pression partielle	23
1.5.2	La loi de Dalton	23
1.5.3	Relation entre la pression partielle d'un gaz et sa fraction molaire	25
1.6	Masse volumique d'un gaz parfait	26
1.7	Densité d'un gaz	28
1.8	Le modèle du gaz parfait et le gaz réel	31
1.8.1	Isothermes $p = f(V)$ pour différentes températures	31
1.8.2	Limitation du modèle du gaz parfait	33
1.8.3	Équation de Van der Waals	33
2	Les système (S), la chaleur (Q) et le travail (W)	37
2.1	Introduction	37
2.2	Définition d'un système thermodynamique	37
2.2.1	Un système peut être, d'un point de vue thermodynamique, ouvert, fermé ou isolé	37
2.2.2	Les transformations ou les réactions peuvent s'effectuer de différentes manières	38
2.2.3	État d'un système et grandeurs d'états	39
2.2.4	État d'équilibre chimique	43
2.2.5	Transformations irréversibles et réversibles	43
2.2.6	Convention de signe	45
2.3	Chaleur	45

2.3.1	Qu'est-ce-que la chaleur?	45
2.3.2	Échauffement ou refroidissement d'un gaz	47
2.3.3	Échauffement ou refroidissement d'un solide ou d'un liquide	49
2.3.4	Les capacités calorifiques	50
2.3.5	Calcul de Q pour un changement d'état	54
2.4	Calorimétrie	57
2.5	Travail contre les forces de pression extérieure	60
3	Le premier principe	63
3.1	Introduction	63
3.2	Le premier principe de la thermodynamique	64
3.2.1	Premier principe : existence d'une fonction d'état énergie interne	64
3.2.2	Comment faire varier l'énergie interne (U) d'un système fermé contenant un gaz?	64
3.2.3	Deuxième postulat : expression de la variation d'énergie interne	66
3.3	Chaleur pour une transformation réversible isochore	67
3.4	Chaleur pour une transformation réversible isobare	67
3.5	Relation entre H et U	68
4	Équilibre chimique	69
4.1	Équation bilan et nombres stœchiométriques	69
4.1.1	Les nombres stœchiométriques	69
4.1.2	Les états d'agrégation	70
4.1.3	Combustion d'un hydrocarbure	70
4.1.4	Symboles utilisés pour relier les réactifs et les produits	71
4.2	Comment calculer une quantité de matière?	72
4.3	Avancement d'une réaction et tableau d'avancement	74
4.4	Réactif limitant, réactifs en excès et proportions stœchiométriques.	79
4.4.1	Qu'est-ce qu'un réactif limitant?	79
4.4.2	L'avancement maximal	79
4.4.3	Comment trouver l'avancement maximal et le(s) réactif(s) limitant(s)?	80
4.4.4	Réactifs en excès, en défaut et proportions stœchiométriques	81
4.5	Cas des réactions totales	82
4.6	Rendement d'une réaction	84
4.7	Expression des constantes d'équilibre	86
4.7.1	Loi de Guldberg et Waage	86
4.7.2	Activité pour un gaz parfait	86
4.7.3	Activité pour un liquide et/ou un solide	87
4.7.4	Activité pour une espèce dissoute en solution aqueuse	87
4.7.5	Expressions des constantes d'équilibre	87
4.8	Il est possible de combiner des constantes d'équilibre relatives à des équations chimiques de manière à obtenir les constantes d'équilibre pour d'autres équations	98
4.9	On peut calculer K si on connaît la composition du système à l'équilibre	103
4.10	Utilisation de K pour calculer la composition du système à l'équilibre	106

4.10.1	Comment déterminer la composition du système à l'équilibre sans approximation?	106
4.10.2	Approximations utilisées en chimie pour faire les calculs	110
4.10.3	Pour simplifier les calculs lorsque la constante d'équilibre est très faible ($K \ll 1$), on peut supposer que les réactifs ne sont pas consommés	110
4.10.4	Pour simplifier les calculs lorsque la constante d'équilibre est très grande ($K \gg 1$), on peut supposer que la réaction est totale	114
5	Thermochimie	119
5.1	Premier principe et réaction chimique	119
5.2	Chaleur de réaction (Q)	120
5.2.1	Effet thermique des réactions chimiques	120
5.2.2	Paramètres dont dépend la chaleur de réaction	121
5.3	État standard	122
5.3.1	Remarque concernant la température	122
5.3.2	Notation de l'état standard	122
5.3.3	Pression standard	123
5.3.4	État standard pour les constituants chimiques	123
5.3.5	État standard de référence pour un élément	123
5.4	Détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction et d'une énergie interne standard de réaction	124
5.4.1	Enthalpie standard de réaction ($\Delta_r H^\circ$)	124
5.4.2	Énergie interne standard de réaction ($\Delta_r U^\circ$)	127
5.4.3	Relation entre l'énergie interne standard de réaction et l'enthalpie standard de réaction	128
5.5	Grandeurs de réactions	129
5.5.1	Définition	129
5.5.2	Propriétés des grandeurs de réaction	131
5.6	Calcul de $\Delta_r H^\circ$	132
5.6.1	Enthalpie standard de combustion ($\Delta_c H^\circ$)	132
5.6.2	Loi de Hess	134
5.6.3	Enthalpie standard de formation ($\Delta_f H^\circ$)	137
5.6.4	Enthalpie standard de formation d'un élément dans son état standard de référence	138
5.6.5	Enthalpie standard de formation de l'ion $H^+(aq)$	139
5.6.6	Comment calculer une enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation?	140
5.7	Influence de la température sur les enthalpies de réaction : relation de Kirchhoff	141
5.8	Utilisation des enthalpies standard de dissociation de liaison ($\Delta_{dis} H^\circ$) pour calculer une enthalpie standard d'une réaction	142
5.9	L'énergie réticulaire nous renseigne sur la stabilité d'un cristal	146

6	Le second principe et ses applications en chimie	149
6.1	Comment peut-on prévoir le sens d'évolution d'une réaction?	149
6.2	Sens d'évolution spontané d'une transformation	150
6.3	La fonction entropie (S)	152
6.3.1	Définition	152
6.3.2	Notion de bilan ou comment calculer la variation d'une fonction d'état de deux manières différentes	152
6.3.3	Expression de l'entropie	153
6.3.4	Expression de dS pour une transformation réversible au sein d'un système fermé	154
6.3.5	Expression de dS pour une transformation irréversible au sein d'un système fermé	155
6.3.6	Expression de dS pour une transformation irréversible au sein d'un système isolé	157
6.4	Troisième principe – Entropie molaire standard	157
6.5	Entropie standard de réaction ($\Delta_r S^\circ$)	159
6.6	Influence de la température sur les entropies standard de réaction : relation de Kirchhoff	161
7	Énergie de Gibbs (ou enthalpie libre) et équilibre chimique	165
7.1	Énergie de Gibbs (G)	165
7.1.1	La définition de l'énergie de Gibbs	165
7.1.2	Variation élémentaire de G	166
7.2	Critère de spontanéité et d'équilibre	166
7.3	Potentiel chimique ou énergie de Gibbs molaire	168
7.4	Équilibre chimique	168
7.4.1	Point de vue historique	168
7.4.2	Expression de $\Delta_r G$ et relation de Guldberg et Waage	169
7.5	Énergie de Gibbs standard de réaction ($\Delta_r G^\circ$)	173
7.5.1	Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et K	173
7.5.2	$\Delta_r G^\circ$ mesure la position de l'équilibre	175
7.5.3	$\Delta_r G^\circ$ peut se calculer à partir de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$	175
7.5.4	Approximation d'Éllingham	177
7.5.5	On peut calculer $\Delta_r G^\circ$ en utilisant les énergies de Gibbs standards de formation ($\Delta_f G^\circ$)	179
7.5.6	Énergie de Gibbs standard de formation ($\Delta_f G^\circ$) pour un élément dans son état standard de référence et pour l'ion $H^+(aq)$	179
7.5.7	On peut calculer $\Delta_r G^\circ$ par combinaison linéaire	181
7.6	Effet de T sur K (dans le cadre de l'approximation d'Éllingham)	183
7.6.1	Étude expérimentale	183
7.6.2	Détermination de l'équation de la droite $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$	184
7.6.3	Relation de Van't Hoff	186
7.7	Évolution d'un système en vue d'atteindre l'équilibre à température T et pression p constantes	192
7.7.1	Expression des conditions	192

7.7.2	Méthode pour prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique à température T et pression p constantes	194
8	Évolution d'un système chimique	199
8.1	Variance	199
8.1.1	Qu'est-ce que la variance (ν)?	199
8.1.2	Étude de l'équilibre $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	199
8.1.3	Étude de l'équilibre $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$	200
8.1.4	Comment calcule-t-on la variance?	201
8.1.5	Degré de liberté	202
8.1.6	Conclusion	202
8.2	Principe de Le Chatelier	203
8.3	Méthodes pour déterminer l'évolution du système suite à la modification d'un paramètre	204
8.4	Influence de la température à p ou V constant	204
8.4.1	Mise en évidence de l'influence de T à pression constante	204
8.4.2	Méthode pour déterminer le sens d'évolution	205
8.4.3	Étude de cas	206
8.4.4	Généralisation	207
8.5	Évolution avec la pression à température constante	210
8.5.1	Mise en évidence de l'influence de p à température constante	210
8.5.2	Méthode pour déterminer le sens d'évolution	211
8.5.3	Étude de cas	212
8.5.4	Généralisation	213
8.6	Évolution avec l'ajout d'eau (dilution) en solution aqueuse à température constante	218
8.6.1	Méthode pour déterminer le sens d'évolution	218
8.6.2	Étude de cas	219
8.6.3	Généralisation	220
8.7	Ajout d'un constituant inactif gazeux à p et T constantes	220
8.7.1	Méthode pour déterminer le sens d'évolution	220
8.7.2	Étude de cas	221
8.7.3	Généralisation	223
9	Formulaire de thermodynamique chimique	225
II	Cinétique	227
10	Cinétique formelle	229
10.1	Quelques définitions	229
10.1.1	Différences entre la thermodynamique et la cinétique	229
10.1.2	Pourquoi fait-on des études cinétiques?	230
10.1.3	Cinétique homogène et hétérogène : quelle est la différence?	230
10.1.4	Cadre d'étude pour ce chapitre	230
10.2	Quantité de matière et concentration en quantité de matière	231

10.3	Définition de la vitesse volumique de réaction en phase homogène dans un système fermé	232
10.4	Comment déterminer la concentration en fonction du temps?	236
10.4.1	On peut déterminer la concentration en effectuant des dosages	236
10.4.2	On peut déterminer la concentration mesurant une grandeur physique	239
10.5	Influence de la concentration sur la vitesse ν d'une réaction	246
10.6	Influence de la température sur la vitesse d'une réaction (loi d'Arrhénius)	253
10.6.1	Mise en évidence	253
10.6.2	Relation empirique d'Arrhénius	254
10.6.3	Utilisation de la relation d'Arrhénius	255
10.6.4	Ordre de grandeur	258
10.7	Qu'est-ce que le temps de demi-réaction?	258
10.8	Quelle relation existe-t-il entre la concentration des réactifs et le temps?	260
10.8.1	Relation générale	260
10.8.2	Réaction d'ordre un ($p = 1$)	260
10.8.3	Réaction d'ordre deux ($p = 2$)	272
10.8.4	Réaction d'ordre zéro ($p = 0$)	278
10.8.5	Réaction d'ordre p quelconque, mais différent de 1	281
10.9	Intégration des relations cinétiques dans le cas de réactions chimiques simples (à volume constant) comportant deux réactifs	282
10.9.1	Équation cinétique	282
10.9.2	Réaction du premier ordre par rapport à A et B	283
10.9.3	On peut simplifier l'étude cinétique en prenant les réactifs dans les proportions stœchiométriques	289
10.9.4	On peut simplifier l'étude cinétique en mettant tous les réactifs sauf un en large excès	294
10.9.5	Comment peut-on déterminer expérimentalement l'ordre d'une réaction?	300
11	Cinétique mécanistique	317
11.1	Équation bilan, réactions complexes et réactions élémentaires	317
11.1.1	Équation bilan	317
11.1.2	Réactions chimiques	317
11.1.3	Réactions élémentaires	318
11.2	Intermédiaires réactionnels	321
11.2.1	Définition	321
11.2.2	Comment se forment les intermédiaires?	321
11.3	Approximation de l'état quasi stationnaire notée A.E.Q.S.	322
11.4	Comment déterminer la loi de vitesse à partir du mécanisme réactionnel?	324
12	Les théories de la réaction chimique	347
12.1	La théorie des collisions	347
12.2	La théorie du complexe activé	348

13 La catalyse	357
13.1 Définition	357
13.2 Propriétés générales des catalyseurs	357
13.2.1 Définition	357
13.2.2 Caractéristiques générales d'un catalyseur	358
13.2.3 Mode d'action	358
13.3 Catalyse homogène	359
13.3.1 Définitions	359
13.3.2 Catalyse acido-basique	359
13.3.3 Catalyse rédox	360
13.3.4 Réaction autocatalytique	361
13.3.5 Catalyse enzymatique	361
13.4 Catalyse hétérogène	368
13.4.1 Généralités	368
13.4.2 Étude d'un mécanisme	369
Solutions des exercices	371
Index	429