

UE Pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 6 de thermochimie :
Bilan sur la thermochimie

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 6 de thermochimie
Bilan sur la thermochimie

I. Formulaire

II. Résolution type

I. Formulaire

Fonctions d'état, grandeurs de réaction et grandeurs standard de réaction

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

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

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

I. Formulaire

Lois de Kirchoff

$$\frac{d(\Delta_r H^0)}{dT} = \Delta_r C_P^0$$

$$\frac{d(\Delta_r S^0)}{dT} = \frac{\Delta_r C_P^0}{T}$$

$$\Delta_r C_P^0 = \sum_i \bar{v}_i \cdot C_{P_i}^0$$

Lois de Hess

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \bar{v}_i \times \Delta_f H_i^0$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_i \bar{v}_i \times \Delta_f G_i^0$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \bar{v}_i \times S_i^0$$

I. Formulaire

Affinité chimique, enthalpie libre de réaction, quotient de réaction et constante d'équilibre

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G$$

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r} \right) \quad \Delta_r G(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{Q_r}{K^0(T)} \right)$$

$$\mathcal{A}^0(T) = + RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

Relation de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$\Delta_r G^*$ et $\Delta_r G^{0*}$

$$\Delta_r G^* = -n \cdot F \cdot E$$

$$\Delta_r G^{0*} = -n \cdot F \cdot E^0$$

II) Résolution type

Soit l'équilibre $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{SO}_3 (\text{g})$

On se place dans l'approximation d'Ellingham

La réaction est-elle endothermique ou exothermique?

Interpréter le signe de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.

Que vaut l'enthalpie libre standard de réaction à 300K?

Que vaut la constante d'équilibre à 300K? (on donne $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

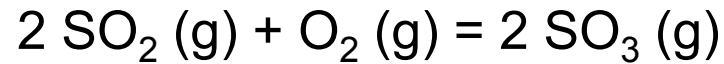
Cet équilibre admet-il une température d'inversion? Si oui que vaut-elle?

On place à 300K sous une pression totale de 1 bar 1 mol de $\text{SO}_3 (\text{g})$, 1 mol de $\text{O}_2 (\text{g})$ et 1 mol de $\text{SO}_2 (\text{g})$. Dans quel sens évolue le système? Quelle est la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre?

Discuter de l'influence sur l'équilibre d'une augmentation de T (P cste), d'une augmentation de P (T cste), de l'ajout de SO_3 à T,P cstes, de l'ajout O_2 à T,V csts, de l'ajout Ar à T,V csts.

Données à 298K	$\text{SO}_2 (\text{g})$	$\text{O}_2 (\text{g})$	$\text{SO}_3 (\text{g})$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ}.\text{mol}^{-1})$	- 297		- 396
$S^0 (\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	248	205	257

II) Résolution type



Données à 298K	SO ₂ (g)	O ₂ (g)	SO ₃ (g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 297		- 396
S ⁰ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	248	205	257

$$\Delta_r H^0_{298} = - 2 \times 396 - 2 \times (- 297) = - 198 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Réaction exothermique}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 2 \times 257 - 2 \times (248) - 205 = - 187 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \text{Le désordre diminue}$$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_r H^0_{298} - T \times \Delta_r S^0_{298}$$

$$\Delta_r G^0_{300} = - 198 \times 10^3 + 187 \times 300 \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)} = - 141,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K^0_T = \exp (-\Delta_r G^0 / RT)$$

$$K^0_{300} = \exp (+141,9.10^3 / (8,314 \times 300)) \approx 5.10^{24}$$

$$T_i = T \text{ telle que : } \Delta_r G^0 (T_i) = 0 \text{ donc } T_i = \Delta_r H^0_{298} / \Delta_r S^0_{298}$$

$$T_i = 198.10^3 / 187 \approx 1059 \text{ K}$$

II) Résolution type



	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)		n _{T,g}
t = 0	1		1		1		3

$$Q_r = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 \times P_{\text{O}_2}} \times P^0 = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2 \times (n_{\text{T,g}})}{(n_{\text{SO}_2})^2 \times (n_{\text{O}_2})} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)$$

$Q_r = 3$ à $t = 0$ Formation de SO₃ (g) jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre

	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)		n _{T,g}
équilibre	1 - 2ξ _∞		1 - ξ _∞		1 + 2ξ _∞		3 - ξ _∞

Réaction totale donc ξ_∞ ≈ 0,5 mol (car SO₂ est l'espèce limitante)

	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)		n _{T,g}
équilibre	ε		≈ 0,5		≈ 2		≈ 2,5

II) Résolution type



	2 SO ₂ (g)	+	O ₂ (g)	=	2 SO ₃ (g)		n _{T,g}
équilibre	ε		≈ 0,5		≈ 2		≈ 2,5

$$P_{\text{O}_2} \approx 0,5/2,5 \cdot P_T \approx 0,2 \text{ bar}$$

$$P_{\text{SO}_3} \approx 2/2,5 \cdot P_T \approx 0,8 \text{ bar}$$

P_{SO_2} négligeable (mais pas nulle)

Avec la valeur de K^0 , on peut quantifier le nombre de mol de SO_2 restant.

$$K^0 = \frac{\left((n_{\text{SO}_3})_{\infty} \right)^2 \times (n_{\text{T,g}})_{\infty}}{\left((n_{\text{SO}_2})_{\infty} \right)^2 \times (n_{\text{O}_2})_{\infty}} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right) = \frac{2^2 \times 2,5}{\varepsilon^2 \times 0,5} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right) = \frac{20}{\varepsilon^2} \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{20}{K^0}}$$

$$\varepsilon = 2.10^{-12} \text{ mol}$$

II) Résolution type



Réaction exothermique

T \nearrow , déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique : sens 2

P \nearrow , déplacement de l'équilibre dans le de la diminution du nombre de moles gazeuses : sens 1

$$Q_r = \frac{(P_{\text{SO}_3})^2}{(P_{\text{SO}_2})^2 \times P_{\text{O}_2}} \times P^0 = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2 \times (n_{T,g})}{(n_{\text{SO}_2})^2 \times (n_{\text{O}_2})} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right) = \frac{(n_{\text{SO}_3})^2}{(n_{\text{SO}_2})^2 \times (n_{\text{O}_2})} \times \left(\frac{V \cdot P^0}{RT} \right)$$

Ajout de $\text{SO}_3 (\text{g})$ à T, P cstes : $Q_r \nearrow$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2

Ajout de $\text{O}_2 (\text{g})$ à T, V csts : $Q_r \searrow$, déplacement de l'équilibre dans le sens 1

Ajout de Ar (g) à T, V csts : pas déplacement d'équilibre

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite 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 Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.