

Résumé du chapitre

Thermodynamique de la transformation chimique

I) Potentiels thermodynamique

Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui ne peut que décroître lors d'une transformation et qui est minimale à l'équilibre. Il existe une multitude de potentiels thermodynamique, chacun adapté un tye de transformation :

- Énergie interne U si S et V sont constants
- Enthalpie H si S et P sont constants
- Énergie libre $F = U - TS$ si T et V sont constants
- Enthalpie libre $G = H - TS$ si T et P sont constants

Remarque : On a les identités thermodynamiques suivantes :

- $dU = TdS - PdV$
- $dH = TdS + VdP$
- $dF = -SdT - PdV$
- $dG = -SdT + VdP$

II) État standard

Un état standard est défini pour une température donnée et à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$. Par convention, l'état standard à T pour

un gaz est : ce gaz pur considéré comme gaz parfait à la température T et pression P^0 .

une espèce chimique en phase condensée est : cette espèce considérée comme un corps pur à la température T et pression P^0 .

un soluté est : l'espèce en solution à la concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à la température T et pression P^0 , en supposant qu'il n'y a pas d'interactions entre les solutés (solutions infiniment diluées).

Comme un élément chimique peut avoir plusieurs états physiques, il peut y avoir plusieurs états standards pour une même température. L'état standard de référence à une température T donnée est l'état standard de la phase stable de l'élément à cette température.

Remarque : Il existe des cas particuliers. Pour toute température, l'état standard de référence

- du carbone est le carbone solide sous forme de graphène
- de l'hydrogène, azote, oxygène, chlore, fluor est le gaz diatomique associé
- des gaz nobles est le gaz monoatomique associé

III) Grandeurs molaires partielles

Pour une grandeur $Y(T, P, \{n_j\})$ extensive, on définit la grandeur molaire partielle associée au constituant i , notée $Y_{m,i}$ par :

$$Y_{m,i}(T, P, \{n_j\}) = \left. \frac{\partial Y}{\partial n_i} \right|_{(T, P, n_{j \neq i})}$$

On a la relation D'Euler :

$$Y(T, P, \{n_j\}) = \sum_i n_i Y_{m,i}$$

Remarques :

1. On a par définition de l'état standard :

$$Y_{m,i}^0(T) = Y_{m,i}(T, P = P^0, a_i = 1)$$

(grandeur molaire partielle standard associée au constituant i).

2. Dans ce cours, on fait l'hypothèse que

$$H_{m,i}(T) \simeq H_{m,i}^0(T)$$

En effet, l'enthalpie ne dépend en première approximation que de la température pour des gaz et des phases condensées, ce qui élimine la dépendance avec la pression. Pour éliminer la dépendance avec la composition du système, on suppose que les mélanges considérés sont idéaux : il n'y a pas d'interactions entre les constituants et tout se passe donc comme si ils étaient seuls dans leur phase.

IV) Potentiel chimique

Par définition, le potentiel chimique d'une espèce est l'enthalpie libre molaire partielle de cette espèce :

$$\mu_i(T, P, x_i) = G_{m,i}^0(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard du constituant et a_i est son activité, qui vaut :

$$a_i = \begin{cases} \frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P_{tot}}{P^0} & \text{pour un gaz} \\ \frac{C_i}{C^0} & \text{pour un soluté} \\ x_i & \text{pour une phase condensée} \end{cases}$$

Remarque : Par application de la relation d'Euler,

$$G(T, P, \{n_j\}) = \sum_i n_i \mu_i$$

V) Grandeurs de réaction

1 - Cas général

On considère une équation chimique qui s'écrit sous la forme :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Les ν_i sont les coefficients stoechiométriques de la réaction, positifs si l'espèce est un produit, négatifs si c'est un réactif. On associe à cette réaction un avancement, noté ξ tel que : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$.

Pour une grandeur $Y(T, P, \xi)$ extensive, on définit la grandeur de réaction associée, notée $\Delta_r Y$ par :

$$\Delta_r Y = \left. \frac{\partial Y}{\partial \xi} \right|_{(T,P)} = \sum_i \nu_i Y_{m,i}$$

Remarque : On peut montrer que à T et P constants, $\Delta Y = Y_f - Y_i = \xi \Delta_r Y$.

Les grandeurs de réaction le plus souvent rencontrées sont :

- L'enthalpie de réaction, définie par : $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{(T,P)} = \sum_i \nu_i H_{m,i}$. On définit aussi l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0 \simeq \sum_i \nu_i H_{m,i} = \Delta_r H$.
- L'entropie de réaction, définie par : $\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{(T,P)} = \sum_i \nu_i S_{m,i}$. On utilise le plus souvent l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0$, mais attention : $\Delta_r S \neq \Delta_r S^0$ en général.
- L'enthalpie libre de réaction, définie par : $\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{(T,P)} = \Delta_r H - T \Delta_r S$. On utilise beaucoup l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$, mais attention : $\Delta_r G \neq \Delta_r G^0$ en général.

Remarque : Signe des enthalpie et entropie standard de réaction.

- Au cours d'une transformation chimique se déroulant de manière monobare et monotherme, le transfert thermique Q reçu par le système s'écrit : $Q = \xi \Delta_r H^0$. Cela signifie que pour un avancement dans le sens direct :
 - si $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est endothermique (elle reçoit de la chaleur)
 - si $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est exothermique (elle libère de la chaleur)
- L'entropie d'un système dépend fortement de la quantité de matière de gaz qu'il contient :
 - si la quantité de matière de gaz augmente, $\Delta_r S^0 > 0$
 - si la quantité de matière de gaz diminue, $\Delta_r S^0 < 0$

2 - Réactions particulières

Réaction standard de formation : elle forme une mole d'une espèce à partir des corps simples qui la composent, tous pris dans leur état standard de référence à la température considérée. L'enthalpie standard de formation associée à cette réaction est notée $\Delta_f H^0$.

Changement d'état : ils peuvent être considérés comme des réactions chimiques et on utilise par convention les réactions de vaporisation, fusion et sublimation dont les enthalpies standard sont notées $\Delta_{vap}H^0$, $\Delta_{fus}H^0$, $\Delta_{sub}H^0$.

Remarque : On montre que $\Delta_{trans}S^0 = \frac{\Delta_{trans}H^0}{T_{trans}}$.

3 - Manipulation des grandeurs standard de réaction

Considérons une réaction (R_N) qui s'écrit comme une combinaison linéaire d'autres réactions (R_1), (R_2), ..., (R_M) : $(R_N) = \lambda_1(R_1) + \lambda_2(R_2) + \dots + \lambda_M(R_M)$. Son enthalpie standard de réaction est alors donnée par la même combinaison linéaire :

$$\Delta_r H_M^0 = \lambda_1 \Delta_r H_1^0 + \lambda_2 \Delta_r H_2^0 + \dots + \lambda_M \Delta_r H_M^0$$

Ce résultat est connu sous le nom de loi de Hess. Cette loi est vraie pour toute grandeur **standard** de réaction.

Remarque : En utilisant cette loi, l'enthalpie standard d'une réaction se calcule maintenant avec les enthalpies standard de formation des réactifs et des produits :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$$

4 - Influence de la température sur les grandeurs standard (bonus)

On montre que :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r C_p^0 \quad \text{et} \quad \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

Ces deux relations sont connues sous le nom de lois de Kirchoff.

En général, on suppose que $\Delta_r C_p^0 \ll 1$, ce qui signifie que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont invariants avec la température (hypothèse d'Ellingham).

On montre également que :

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0 \quad \text{et} \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

La deuxième équation est connue sous le nom de Relation de Gibbs-Helmoltz.