

plan du cours de thermodynamique chimique

THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

I) DÉFINITIONS, NOTATIONS ET CONDITIONS D'ÉTUDE :

1) Système chimique :

définition : un système chimique est un ensemble de corps purs, éventuellement sous plusieurs phases, réagissant entre eux selon une (ou éventuellement plusieurs) réaction(s) chimique(s), de bilan : $\sum_{i=1}^p \bar{\nu}_i A_i = 0$
 où $\bar{\nu}_i$ est positif si i est un produit ; $\bar{\nu}_i$ est négatif si i est un réactif

on étudie un système chimique globalement fermé, évoluant au contact d'une atmosphère extérieure, de manière thermiquement et mécaniquement réversible, sans travail autre que celui des forces de pression

2) Avancement de la réaction :

définition-propriété : le bilan de la réaction chimique traduit le fait que les variations des nombres de moles n_i sont liées entre elles et proportionnelles aux coefficients stoechiométriques ; on peut donc définir le degré d'avancement ξ de la réaction par : $\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\bar{\nu}_i}$

3) Réactif limitant :

définition : on appelle réactif limitant, vis-à-vis d'une réaction chimique, le réactif qui s'épuiserait le premier si la réaction chimique était totale

définition-théorème : on dit que les proportions initiales d'une réaction sont stoechiométriques si, et seulement si les nombres de moles initiaux des réactifs sont proportionnels aux coefficients stoechiométriques ; dans ce cas, les proportions restent stoechiométriques au cours de l'évolution du système chimique et il n'y a pas de réactif limitant

II) ÉVOLUTION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES AU COURS D'UNE RÉACTION CHIMIQUE :

1) Opérateur $\Delta_r Z$:

définition : $\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{P=\text{cte}, T=\text{cte}}$

théorème : $\Delta_r Z = \sum_{i=1}^p \bar{v}_i \bar{Z}_i$ où \bar{Z}_i est la grandeur molaire partielle de type Z relative au constituant i dans le mélange

exemples : $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$

2) Evolution des grandeurs thermodynamiques au cours d'une réaction chimique :

a) Enthalpie libre

b) Enthalpie :

théorème : $dH = \delta Q_P$

théorème : $dH = \Delta_r H \cdot d\xi$

théorème : sous l'hypothèse (H), c'est-à-dire si : le système chimique contient :

un mélange idéal de gaz parfaits

et/ou des solutions idéales ou infiniment diluées

et/ou des liquides ou des solides purs

alors : $\Delta_r H = \Delta_r H(T)$ est indépendant de P et de ξ (et est donc une constante au cours de la réaction à T et P constantes)

théorème : si $\Delta_r H = \Delta_r H(T)$, alors : $Q_P = \Delta_r H \cdot (\xi_{\text{final}} - \xi_{\text{initial}})$

définition : $\Delta_r H =$ enthalpie (ou : chaleur) de réaction à pression constante

définition : la réaction à pression constante est :
 endothermique si, et seulement si $\Delta_r H > 0$
 exothermique si, et seulement si $\Delta_r H < 0$

3) Grandeurs thermochimiques standard :

définition : la thermochimie est l'étude des transferts thermiques liés aux réactions chimiques

définition : une grandeur thermochimique est standard si, et seulement si elle est définie par rapport à un mélange réactionnel (en général hypothétique) où chacun des constituants est dans son état standard

III) VARIATIONS DES GRANDEURS THERMOCHIMIQUES STANDARD EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE :

1) Variation avec la température de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$:

théorème : loi de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta_r c_P^0$

2) Variation avec la température de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$:

théorème :
$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r c_P^0}{T}$$

3) Relation entre $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$:

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

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

4) Relation de Gibbs-Helmholtz :

théorème :
$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

5) Approximation d'Ellingham :

définition : l'approximation d'Ellingham pour une réaction chimique consiste à considérer que $\Delta_r H^0$ est indépendant de T

conséquence : dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r S^0$ est indépendant de la température et $\Delta_r G^0$ est une fonction affine de la température

IV) ENTHALPIES DE FORMATION :

1) Entropies absolues standard :

troisième principe de la thermodynamique ou principe de Nernst ou de Nernst-Planck : l'entropie de tous les corps purs solides est nulle à la température nulle

remarque : ce principe est valable pour n'importe quel corps, simple ou composé

corollaire : compte tenu du troisième principe de la thermodynamique, l'entropie de tout corps pur est parfaitement définie et peut être calculée pour un corps pur dans n'importe quel état

conséquence : pour une réaction chimique : l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0 = \sum \bar{\nu}_i S_i^0(T)$ est calculable

2) Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$, entropies standard de formation $\Delta_f S^0$ et enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^0$:

a) Définitions :

définition : l'enthalpie de formation $\Delta_f H$ d'un corps, l'entropie de formation d'un corps $\Delta_f S$ et l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G$ d'un corps sont les grandeurs $\Delta_f H$, $\Delta_f S$ et $\Delta_f G$ des réactions de formation du corps considéré, à

partir de leurs éléments pris sous forme de corps simples dans leur état physique le plus stable à la température considérée et à la pression considérée. Si on se place dans les conditions standard pour chaque constituant (c'est-à-dire dans son état standard de référence), les grandeurs correspondantes sont les grandeurs standard : $\Delta_f H^0$, $\Delta_f S^0$, $\Delta_f G^0$

b) Loi de Hess :

loi de Hess : pour une réaction chimique donnée :
$$\Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^p \bar{\nu}_i \cdot \Delta_f H_i^0$$

c) Remarques :

- Pour les corps simples pris dans leur état standard de référence : $\Delta_f H^0=0$, $\Delta_f S^0=0$, $\Delta_f G^0=0$
- Pour les corps simples non pris dans leur état standard de référence : $\Delta_f H^0 \neq 0$, $\Delta_f S^0 \neq 0$, $\Delta_f G^0 \neq 0$
- Pour les corps composés : $\Delta_f H^0 \neq 0$, $\Delta_f S^0 \neq 0$, $\Delta_f G^0 \neq 0$

d) Convention dans le cas de la formation des ions en solution aqueuse :

pour l'ion H^+ en solution aqueuse : l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard sont nulles à toute température

conséquence : l'enthalpie libre standard de formation et la capacité thermique standard à pression constante de l'ion H^+ en solution aqueuse sont nulles à toute température

3) Energies et enthalpies de liaison :

a) Liaison covalente :

définition : l'énergie de liaison d'une liaison est l'enthalpie de réaction correspondant à la réaction de rupture de la liaison considérée en supposant que la structure des autres liaisons (voisines) n'est pas modifiée, tous les corps étant gazeux

b) Liaison ionique : énergie réticulaire :

définition : l'énergie réticulaire est l'enthalpie de réaction correspondant à la réaction faisant passer le cristal ionique solide, à pression et température constantes, à l'état d'ions gazeux