

Fiche révision: Thermodynamique chimique

PIANKO Yanis

Prépa Moulay Idriss, Fès

Beaucoup de formules vont suivre. Il est nécessaire de les connaître : deux solutions, les apprendre par cœur, ou savoir les retrouver extrêmement vite. Le second est plus difficile, et bien que savoir retrouver les formules est conseillé pour visualiser d'où elles viennent, les connaître par cœur peut-être un filet de sécurité. Ces trois

identités thermodynamiques, il suffit d'en savoir une, peuvent aider à retrouver beaucoup d'autres formules (les formules quise retrouvent à partir de ces dernières seront suivies d'une étoile) :

$$dG = VdP - SdT$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dU = TdS - PdV$$

Des moyens mémotechniques peuvent être utiles. (Comme « Tous Des Sots Voire Des Pigeons »)

Il faut aussi connaître les définitions des grandeurs thermodynamiques :

$$H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$F = U - TS$$

Il est **EXTRÊMEMENT** utile de s'entraîner à retrouver ces formules, pour se familiariser avec elles et vraiment « connaître » son cours.

I Définitions standard

Il est **EXTRÊMEMENT** important d'être absolument rigoureux sur les définitions et donc de les connaître sur le bout des doigts.

État standard de référence d'un élément à T : Il s'agit de son état standard pour son état d'agrégation le plus stable à T. (phase liquide, solide, gazeuse, plusieurs variétés allotropiques solides possibles...) Il y a des

exceptions à connaître : Carbone (graphite $\forall T$), et $X = H, N, O, F, Cl$ ($X_{2,(g)} \forall T$)

Réaction de formation d'un élément physico-chimique : Il y a un seul produit, stoechiométrie 1, l'élément considéré. Tous les réactifs sont dans leur état standard de référence à la température considérée.

Lorsque l'on parle de $\Delta_f Z^\circ$, il s'agit de $\Delta_r Z^\circ$ de cette réaction. Attention aux stoechiométries.

Pour les solutés : l'état standard peut paraître paradoxal. Il ne l'est pas. C'est l'état du soluté à la concentration 1 mol.L^{-1} , cependant pour simplifier les choses, on ne considère pas toutes les interactions entre molécules. On prend comme modèle d'interactions le cas d'infinie dilution : l'état standard est donc **TOUJOURS** hypothétique.

II Activités chimiques

Les solides Les solides sont non miscibles et donc seuls dans leur phase. Leur activité vaut 1.

Les gaz La manière dont on calcule l'activité dépend des conditions opératoires.

— À pression constante P_{tot} : La valeur de l'activité est égale à la pression partielle exprimée en bar :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i}{\sum_j n_j^{gazeux}} \frac{P_{tot}}{P^\circ}$$

— À volume constant V : on exprime P_i en faisant l'hypothèse de la loi des gaz parfaits, comme si les gaz étaient seuls dans le milieu :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{n_i RT}{VP^\circ}$$

Les liquides Pour les solvants, saufs cas particuliers où il s'agit de s'intéresser de plus près à l'activité d'un solvant (on introduira alors un facteur correctif), on considèrera l'activité égale à 1.

Pour les ions :

III Opérateur Δ_r

C'est une différenciation par rapport à ξ à T et P constants.

Comment calculer l'expression des Δ_r ?

À partir de $\Delta_r G$

On rappelle les relations : *

$$\Delta_r S = - \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}$$

$$\Delta_r H = \Delta_r G - T \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}$$

Si on vous donne l'expression de $\Delta_r G$, cette technique est très utile.

À partir des enthalpies standard de formation

On pose Z une grandeur thermodynamique, égale à H, G, S , ou C_p . On peut applliquer la loi de Hess : Soit la réaction $\nu'_1 A_1 + \nu'_2 A_2 + \dots \leftrightarrow \nu_j A_j + \dots + \nu_n A_n$, alors en posant pour $k \in \{1, \dots, j-1\}$, $\nu'_k = -\nu_k$, on a :

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_{k=1}^n \nu_k \Delta_f Z^\circ$$

ATTENTION à la réaction proposée, ne changez pas les nombres stoechiométriques, cela changerait la grandeur calculée.

À partir des capacités calorifiques

Rappel sur les relations de Kirchoff : * avec $dH = C_p dT$ et $dU = C_v dT$

$$\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} = \Delta_r C_p$$

$$\frac{\partial \Delta_r U}{\partial T} = \Delta_r C_v$$

$$\frac{\partial \Delta_r S}{\partial T} = \frac{\Delta_r C_p}{T}$$

À partir des activités

Lorsque l'on différencie G à T et P constants, on obtient : \star avec définition des potentiels chimiques :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln a_i$$

Attention, il faut connaître la constante d'équilibre pour avoir la valeur de $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$, connaître les μ_i° et l'équilibre doit être réalisé.

Comment utiliser ces grandeurs de réaction ?

Signification de $\Delta_r H$

Il est plus simple de comprendre physiquement la signification de ΔH à pression constante : c'est la quantité de chaleur algébrique reçue par le système (remarque : à V constant, c'est ΔU). Ainsi, $\Delta_r H$, qui est la différenciation de H par rapport à ξ , à T et P constants, s'apparente à dérivée partielle de la quantité de chaleur reçue par rapport à l'avancement.

Si $\Delta_r H$ est négatif, la réaction est exothermique (elle va céder de la chaleur au milieu extérieur).

Si $\Delta_r H$ est positif, la réaction est endothermique (elle va absorber de la chaleur de la part du milieu extérieur).

Si $\Delta_r H$ est nul, la réaction est athermique.

Déterminer le sens d'une réaction

Il faut introduire l'affinité \mathcal{A} , qui est l'opposé de $\Delta_r G$ et discuter selon le signe de \mathcal{A} . On a en effet $\frac{Ad\xi}{T} = \delta S_c$, donc $\mathcal{A}d\xi \geq 0$. C'est la définition de l'affinité selon De Donder. On peut la définir comme l'opposé de $\Delta_r G$, et retrouver ce résultat :

$$dG = -SdT + VdP - \mathcal{A}d\xi$$

$$dG = dH - dTS = -PdV + \delta Q + VdP + PdV - TdS - SdT$$

$$\text{Or } \delta Q - TdS = -T\delta S_c$$

Dans le cas où il n'y a pas de travail extérieur autre que celui des forces de pression, on identifie : $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_c$. \mathcal{A} représente l'écart entre l'état courant et la position d'équilibre. Ceci implique que si l'on a plusieurs réactions en compétition, celle qui se fera préférentiellement sera celle avec la plus grande affinité.

Signification de l'enthalpie libre de réaction

Représente le déséquilibre entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique.

IV Variation d'une fonction d'état

Calcul de ΔU et ΔH

On commence toujours par calculer ces deux grandeurs quand on a le choix de l'ordre, car elles mettent en jeu le premier principe thermodynamique et sont plus simples à calculer que les autres. On peut écrire avec une

bonne approximation, pour $Z = H$ ou U , $dZ = \Delta_r Z d\xi = \Delta_r Z^\circ d\xi$. Il suffit de calculer ξ_{eq} et $\Delta_r Z^\circ$.

On peut aussi appliquer le premier principe de la thermodynamique. Remarque :

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(PV) = \Delta_r U + P\Delta_r V (= \Delta_r U + RT \sum_i \nu_i \text{ pour un gaz parfait})$$

Déterminer ΔG

On écrit la variation de G :

$$\Delta G = \sum_j n_j^{\text{fin}} \mu_j^{\text{fin}} - \sum_i n_i^{\text{ini}} \mu_i^{\text{ini}}$$

Aussi, à l'équilibre, $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$, ce qui permet de simplifier l'expression. Reste à calculer l'avancement à l'équilibre.

Lorsque P et T sont constants, on peut tout simplement intégrer $\Delta_r G$ par rapport à ξ entre l'instant initial et l'instant final. (Cette méthode ne sert pas souvent)

Détermination de ΔS

On calcule ΔG et ΔH , puis on utilise, à température constante : *

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

V Température de flamme

Exercice très fréquent aux oraux. On considère la combustion d'un corps. Il faut déterminer la température ou la pression finale.

Pression constante, réaction adiabatique

- Justifier l'hypothèse adiabatique : une combustion est rapide et les échanges de chaleur sont lents.
- La fonction d'état la plus intéressante à pression constante est H .
- On utilise un chemin fictif, en utilisant que la valeur d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi. Ainsi, pour la réaction totale, $\Delta H = 0$. On introduit une étape de transition fictive, pour laquelle la réaction chimique est terminée (le système est à l'équilibre chimique avec les proportions finales) mais avec la température initiale. On sait calculer ΔH_1 et ΔH_2 , et leur somme est nulle.

Attention, si il y a d'autres gaz présents, il faut aussi les chauffer. On peut faire plusieurs remarques à l'oral : La température théorique est trop élevée car on utilise le modèle (imparfait) des gaz parfaits, les gaz sont ionisés aux températures considérées, et on ne peut plus négliger les réactions parasites (polymérisations par exemple)

Volume constant, réaction adiabatique

On fait exactement pareil avec la fonction d'état U . Remarque :

- Si on donne seulement les $\Delta_f H^\circ$, on utilise la relation vue dans calcul de ΔU et ΔH
- Si on donne seulement les C_p , on utilise $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$.

Sans l'hypothèse adiabatique

Si on nous dit que $\frac{x}{100}$ de la chaleur est cédée au milieu extérieur, on utilise la même méthode mais la variation ΔZ totale ($Z = U$ ou H) n'est plus nulle, mais égale à $x \Delta_r Z^\circ \xi$.