

Thermodynamique

Fonctions d'état

Définitions :

- Enthalpie : $H = U + P.V$
- Enthalpie libre : $G = H - T.S$

Principes de la thermodynamique :

- 1^{er} principe : $dU = \delta W + \delta Q$. (W : travail et Q : chaleur)
- 2^{ème} principe : $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{cr}$ (T_{ext} : température du thermostat extérieur)

Remarques :

- d : différentielle totale exacte et δ : variation élémentaire (en gros d ne dépend pas du chemin suivi quand on intègre contrairement à δ).
- Pour les T_{ext} et P_{ext} , on ne s'embête pas : dans les sujets on a $P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$.
- Le travail des forces de pression s'écrit : $\delta W_{fdP} = -P_{ext} \cdot dV$.
- Si on a le choix, on ne s'embête pas et on choisit une transformation réversible.
- Attention pour les piles : il faut tenir compte du travail électrique :
$$\delta W_{elec} = -q \cdot \Delta E$$

, où q est la charge échangée (positive) et ΔE la différence de potentiel (positive)
- Il s'agit de grandeurs algébriques et on se base sur la « convention du banquier » : toutes les énergies qui sortent du système sont comptées négativement (comme tout ce qui sort de votre compte en banque) et toutes les énergies qui rentrent dans le système sont comptées positivement.

Grandeurs de réaction :

Définition : La grandeur de réaction de la fonction d'état Z correspond à sa dérivée partielle par rapport à l'avancement molaire :

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

Dans les conditions standard ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$), on aura alors la grandeur standard de réaction :

$$\Delta_r Z^\circ = \left(\frac{\partial Z^\circ}{\partial \xi} \right)_T$$

Loi de Hess : elle permet de calculer $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ dans les sujets :

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\circ \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = \sum \nu_i \cdot S_{m,i}^\circ$$

Dans ces relations, ν_i est le coefficient stoechiométrique, $\Delta_f H_i^\circ$ est l'enthalpie standard de formation (donnée) et $S_{m,i}^\circ$ est l'entropie molaire standard du constituant i (donnée).

Piège : Faites attention aux unités ! $\Delta_r H^\circ$ est souvent en kJ/mol et tandis que $\Delta_r S^\circ$ s'exprime en J/K/mol.

Enthalpie libre standard de réaction : il faut souvent la calculer dans les sujets (pour avoir accès à la constante d'équilibre K° ensuite). On la calcule de deux manières :

- à l'aide des autres grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \quad .$$

(encore une fois, faites attention aux unités!)

- à l'aide des potentiels chimique standard (comme avec la loi de Hess) :

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \cdot \mu_i^\circ \quad .$$

Potentiel chimique :

Définition : Le potentiel chimique μ_i correspond à la dérivée partielle de l'enthalpie libre G par rapport à la quantité de matière du constituant i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq n_i} \quad .$$

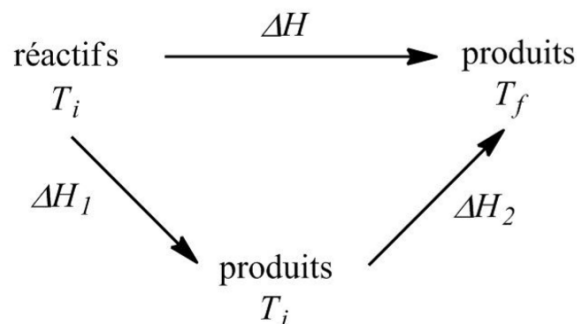
Expression : On utilise toujours cette relation (sauf pour la pression osmotique) :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad , \text{ où } \mu_i^\circ \text{ est le potentiel chimique standard et } a_i \text{ l'activité.}$$

Remarque : Pour l'étude de la pression osmotique, on rajoute le terme de pression dans l'expression du potentiel chimique :

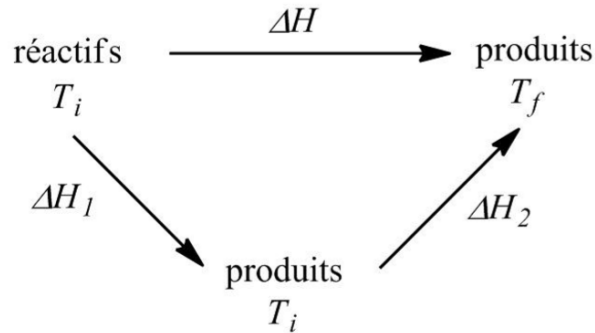
$$\mu_i = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln(a_i) + V_m (P - P^\circ) \quad , \text{ où } V_m \text{ est le volume molaire.}$$

Calorimétrie : On utilise le cycle suivant :



- $\Delta H = Q = 0$ car la transformation est isobare et adiabatique dans le calorimètre.
- $\Delta H_1 = \Delta_r H \cdot \Delta \xi$ car il s'agit de la réaction chimique
- $\Delta H_2 = C_p \cdot \Delta T$ car il s'agit de la variation de température. Dans le C_p , on chauffe le calorimètre et tout son contenu à la fin de la réaction.

Température de flamme : On utilise le cycle suivant :



- $\Delta H = Q = 0$ car la transformation est isobare et adiabatique (la chaleur n'a pas le temps de partir).
- $\Delta H_1 = \Delta_r H \cdot \Delta \xi$ car il s'agit de la réaction chimique
- $\Delta H_2 = C_p \cdot \Delta T$ car il s'agit de la variation de température. Dans le C_p , on chauffe les molécules présentes en fin de réaction (ainsi que le diazote si on fait une combustion dans l'air par exemple).

Equilibres chimiques :

Constante d'équilibre : l'expression de K° en fonction des grandeurs standard de réactions :

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ) \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Etude de l'influence de la température : on utilise la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$$

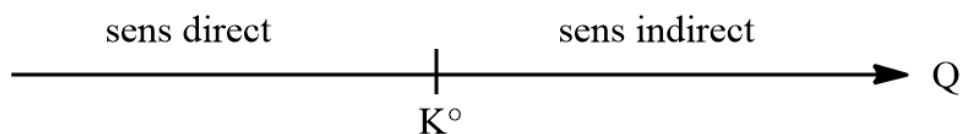
Etude de l'influence de la pression : on exprime la constante d'équilibre en fonction des quantités de matière et de la pression totale. On devra donc utiliser les relations suivantes :

- Loi de Dalton : $P_i = x_i \cdot P_{tot}$, où x_i est fraction molaire dans la phase gaz.
- Fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$

Etude de l'ajout d'un constituant : l'idée est d'exprimer K en fonction des quantités de matière. On fera attention aux conditions : (P,T) ou (P,V) constants.

Etudier les déplacements d'équilibre :

- Par comparaison entre Q et K° :



- Par utilisation de l'affinité chimique A : $A = -\Delta_r G = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{K^\circ}{Q}\right)$

Si A est positif alors il y a déplacement d'équilibre dans le sens direct.

Variance :

Définition : La variance est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes que l'expérimentateur peut choisir pour fixer totalement l'état d'équilibre du système.

Utilisation : On utilise la relation $v = X - Y$

- X : paramètres intensifs indépendants : P, T et les x_i .
- Y : relations entre les paramètres intensifs indépendants : K° et les relations entre x_i (la somme des fractions molaires est nulle au sein d'une même phase).

Remarque : La particularisation peut entraîner des relations supplémentaires indépendantes à prendre en compte dans le calcul de la variance.