

# THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

## I. DESCRIPTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE

### A. Définitions

- Phase – Phase uniforme
- Mélange – Solutions
- Fraction molaire – Pression partielle
- Avancement de réaction.

### B. Potentiel chimique d'un constituant de mélange

#### 1. Définition et propriétés

- $\mu_i(T, P, n_j) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
- $G = \sum_i n_i \mu_i(T, P, n_j)$
- $dG = -SdT + VdP + \sum_i (\mu_i(T, P, n_j)dn_i)$

#### 2. Expression du potentiel chimique

Soit  $a_i$  l'activité d'un constituant, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i(T, P, n_j))$$

#### 3. Les autres grandeurs molaires partielles

- $H_{\text{mol},i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$  ;  $V_{\text{mol},i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$  ;  $S_{\text{mol},i} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$
- $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S_{\text{mol},i}$  ;  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_{\text{mol},i}$
- $\left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial T^2}\right)_{P, n_i} = -\frac{H_{\text{mol},i}}{T^2}$

## II. SYSTEME FERME EN REACTION

### A. Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \xi)$$

### B. Grandeurs standard de réaction

- Etat standard – état standard de référence – cf polycopié : [https://lycee-champollion.fr/IMG/pdf/les\\_etats\\_standard.pdf](https://lycee-champollion.fr/IMG/pdf/les_etats_standard.pdf)
- $\Delta_r X^\circ(T) = \left(\frac{\partial X^\circ}{\partial \xi}\right)_T = \sum_i \nu_i X^\circ_{\text{mol},i}(T)$ , où  $X = G, H, S$

#### 1. Enthalpie standard

- $\Delta_r H(T, P, \xi) \sim \Delta_r H^\circ(T)$
- Lors d'une réaction chimique à  $[T, P]$ , la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état final s'écrit :  $\Delta H = H(\xi_2) - H(\xi_1) = \Delta_r H^\circ(T) * (\xi_2 - \xi_1)$

#### 2. Entropie standard

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S^\circ_{\text{mol},i}(T)$$

- Dans les intervalles de températures où aucun corps ne change d'état physique, les  $\Delta_r H^\circ(T)$  et  $\Delta_r S^\circ(T)$  seront supposés indépendants de la température.

### 3. Enthalpie libre standard

- $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$
- $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$
- Relation de Gibbs-Helmholtz :  $\left(\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$

## C. Grandeurs standard de formation

- La *réaction standard de formation* d'un corps composé est la réaction de formation de ce corps à partir de ses corps simples constitutifs pris dans leur état standard de référence
- Loi de HESS :  $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i(T)$
- Calcul d'une constante :  
[https://lycee-champollion.fr/IMG/pdf/etats\\_standard\\_suite.pdf](https://lycee-champollion.fr/IMG/pdf/etats_standard_suite.pdf)

## D. Application du premier principe à la réaction chimique

- $Q_p = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T) * (\xi_2 - \xi_1)$
- Caractère exo ou endothermique d'une transformation chimique
- Température de flamme adiabatique
- Enthalpie standard de réaction et énergies de liaison

## E. Application du second principe à la réaction chimique

### 1. Relation de De Donder

$$\Delta_r G(T, P, \xi) d\xi = -T \delta \mathcal{S}_{\text{créé.}}$$

### 2. Equilibre et évolution

- Pour une réaction spontanée :  $\Delta_r G(T, P, \xi) d\xi < 0$
- A l'équilibre  $\Delta_r G(T, P, \xi) = 0$
- $\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r(T, P, \xi)$ ,  
Où :  $Q_r(T, P, \xi) = \prod_i a_i^{\nu_i}(T, P, \xi)$  est le quotient de réaction.

### 3. Loi d'action de masse

- $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$
- $K^\circ(T) = \prod_i a_i^{\nu_i}_{\text{équilibre}}$

### 4. Evolution de $K^\circ$ avec la température

$$\left(\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$