

Bases de Thermodynamique chimique

Toutes les formules qui suivent se réfèrent à une transformation physico-chimique **impliquant une seule réaction chimique** dont l'équation s'écrit :

$$\sum_{i=1}^r a_i R_i = \sum_{j=1}^p b_j P_j$$

1. Application du premier principe à T et P constantes

Le premier principe, qui exprime la **conservation de l'énergie**, peut s'écrire dans le cas d'un système physico-chimique fermé **évoluant à T et P constantes**,¹ sous la forme :

$$Q = \Delta_r H^\circ(T) \cdot \xi_f$$

où :

- Q est la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur (en J)
- $\Delta_r H^\circ(T)$ est l'enthalpie standard de la réaction étudiée (en J mol^{-1})
- ξ_f est l'avancement de la réaction à l'état final du système (en mol)

Si une réaction se fait **dans le sens direct** alors $\xi_f > 0$ et donc, dans ce cas, $\Delta_r H^\circ(T)$ et Q **ont même signe**. Il s'ensuit que, dans ce cas :

- Si $\Delta_r H^\circ(T) > 0$, la réaction est **endothermique**
- Si $\Delta_r H^\circ(T) < 0$, la réaction est **exothermique**
- Si $\Delta_r H^\circ(T) = 0$, la réaction est **athermique**

$\Delta_r H^\circ(T)$ sert donc à étudier la **thermicité** des réactions.²

On peut calculer la valeur de $\Delta_r H^\circ(T)$ grâce à la **loi de HESS** :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{k=1}^n \nu_k \Delta_f H^\circ(k, T)$$

où $\Delta_f H^\circ(k, T)$ est l'enthalpie standard de formation de l'espèce k (= réactif ou produit) à la température T . L'intérêt de la loi de HESS est que les $\Delta_f H^\circ(k, T)$ sont des grandeurs tabulées et sont en général données dans les énoncés d'exercices ou de problèmes.

Les variations de $\Delta_r H^\circ(T)$ avec T sont données grâce à la **première loi de KIRCHHOFF** :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C^\circ_P = \sum_{k=1}^n \nu_k C^\circ_P(k, T)$$

où $C^\circ_P(k, T)$ est la **capacité calorifique molaire standard à pression constante de l'espèce k** (réactifs et produits)³ à la température T . Les $C^\circ_P(k, T)$ sont des grandeurs tabulées et sont en général donnés dans les énoncés d'exercices.

¹ Ce qui signifie que T_{ext} et P_{ext} sont constantes (transformation monobare, monotherme), ce qui est bien le cas de la plupart des expériences en laboratoire où pendant l'expérience, la température et la pression dans la pièce ne varient pas.

² Le mot « enthalpie » vient d'ailleurs du verbe grec thalpein – θάλπειν = chauffer, et son symbole H vient de l'anglais **H**eat = chaleur.

³ en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

2. Application du second principe à T et P constantes

Le second principe permet d'étudier l'évolution des systèmes chimiques. Les réactions chimiques sont supposées **irréversibles** et le second principe peut s'écrire dans le cas d'un système chimique évoluant à **T et P constantes**, sous la forme du **critère thermodynamique d'évolution spontanée à T et P constantes** :

$$\delta S_c > 0 \Rightarrow A \cdot d\xi > 0 \Rightarrow \Delta_r G \cdot d\xi < 0$$

Le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ donne donc le signe de $d\xi$ et donc le sens d'évolution du système :

- $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens indirect
- $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens direct

On rappelle que : $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r$

À l'équilibre chimique : $\Delta_r G = 0 = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r(\text{éq}) \Rightarrow Q_r(\text{éq}) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$

La grandeur $\exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$ qui ne dépend que de T , est appelée **constante standard** et elle est notée $K^\circ(T)$.

De manière évidente : $K^\circ(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \Rightarrow \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0$

De plus, $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ où :

- La valeur de $\Delta_r H^\circ(T)$ est calculée en général avec la loi de HESS (cf paragraphe 1.)
- La valeur de $\Delta_r S^\circ(T)$ est calculée en général avec sa définition :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_{k=1}^n \nu_k S_m^\circ(k, T)$$

où les entropies standard molaires $S_m^\circ(k, T)$ ⁴ sont données dans les énoncés d'exercices.

Les variations de $\Delta_r S^\circ(T)$ avec T sont données grâce à la **deuxième loi de KIRCHHOFF** :

$$\frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p}{T}$$

Enfin, on étudie l'influence de la température sur $K^\circ(T)$ avec la **LOI DE VAN 'T HOFF** :

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

⁴ en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$