

# Thermochimie

Martin ANDRIEUX

## Corps purs et corps simple

Une phase contenant plusieurs constituants est un *melange*. Si elle n'en contient qu'un, c'est un *corps pur*. Le corps pur est *simple* s'il n'est formé que d'une seule sorte d'atomes. Dans le cas inverse, il est dit *composé*.

## Enthalpie de réaction

$$\Delta_r H(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$
$$\Delta_r H^\circ(T) = \left( \frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T$$
$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H(T, P, \xi)$$
$$\Delta H = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H(T, P, \xi) d\xi = \Delta_r H^\circ \cdot (\xi_2 - \xi_1)$$

## Loi de Hess

Si une équation est combinaison linéaire de plusieurs autres, les  $\Delta_r X^\circ$  peuvent être calculés par combinaisons linéaires des  $\Delta_r X^\circ$  associés aux autres réactions.

## Chaleur reçue

À température constante :

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \cdot (\xi_2 - \xi_1)$$

Cas général :

$$\Delta_r H^\circ(T_0) \cdot (\xi_2 - \xi_1) + \int_{T_0}^{T_f} C_p(T) dT = 0$$

La réaction est dite *endothermique* si  $\Delta_r H^\circ > 0$  et *exothermique* si  $\Delta_r H^\circ < 0$

## Enthalpie libre

$$G = U + PV - TS$$

## Identités thermodynamiques

Pour un système de *composition constante* :

$$dU = TdS - PdV$$

D'où :

$$dH = TdS + VdP \text{ et } dG = VdP - SdT$$

## Potentiel chimique

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

## Identité d'Euler

$$G = \sum n_i \mu_i$$

## Système fermé à T et P constants

$$dG_{T, P} = \sum \mu_i dn_i \leq 0$$

À l'équilibre :

$$dG_{T, P} = 0$$

## Activité d'un constituant

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(a)$$

Où  $a$  est l'activité du constituant.

### Entropie de réaction

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

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

$$\Delta_r S^\circ(T) \neq \Delta_r S(T, P, \xi)$$

La température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

### Calcul de $\Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) \sim \Delta_r \nu_g \cdot 200 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Où  $\Delta_r \nu_g = \sum_{(gaz)} \nu_i$  est la variation du nombre de moles gazeuses dans l'équation de la réaction.

### Enthalpie libre de réaction

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

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left( \frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) \neq \Delta_r G(T, P, \xi)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_r)$$

À l'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(K^\circ(T)) = 0$$

### Relation isobare de Van't Hoff

Nous savons que :

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(K^\circ(T)) = 0$$

D'où, après division par  $RT$  et dérivation :

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

On en déduit qu'une augmentation de la tempé-