

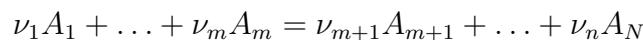
C CHAPITRE 2 : GRANDEURS DE RÉACTION

14/10/2011

1 Définitions

1.1 Variables de de Donder

Soit S un système fermé de composition variable selon :



On prend $\nu_i < 0$ pour les réactifs i.e. pour $\forall i \in \llbracket 1, m \rrbracket$ et $\nu_i > 0$ pour les produits i.e. $\forall i \in \llbracket m+1, N \rrbracket$.

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

Soit Z une grandeur extensive associé au système : $Z(T, P, n_1, \dots, n_N)$: travail avec les variables de Gibbs.

On introduit également l'avancement de la réaction ξ . On a alors $Z(T, P, \xi)$: travail avec les variables de de Donder.

Lien : $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi$, $dn_i = \nu_i d\xi$. Remarque : $\xi_{\text{initial}} = \xi_i = 0$. $\xi_{\text{final}} = \xi_f$ $\begin{cases} > 0 : \text{sens direct} \\ < 0 : \text{sens indirect} \end{cases}$.

1.2 Opérateur de Lewis

Soit Z une grandeur extensive. Évolution à T et P constantes.

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \text{ avec } i \neq j} dn_i = \sum_{i=1}^N dn_i \overline{Z_{m,i}} = \left(\sum_{i=1}^N \nu_i \overline{Z_{m,i}} \right) d\xi$$

On pose Δ_r l'opérateur de Lewis, défini par son action sur Z par :

$$\Delta_r Z = \sum_{i=1}^N \nu_i \overline{Z_{m,i}}$$

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

1.3 Interprétation

$\Delta_r Z$ est une grandeur intensive d'unité celle de Z par mole (d'avancement).

1.4 Grandeur standard de réaction

À la réaction $\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$, on associe une réaction dite standard dans laquelle tous les réactifs et tous les produits sont pris isolément dans leur état standard, à la température T et sous la pression P^0 .

Pour Z , on associe la grandeur standard de réaction comme étant la grandeur de réaction de la réaction standard. On le note $\Delta_r Z^0$. On a donc $\Delta_r Z^0 = \sum_{i=1}^N \overline{Z_{m,i}} = \sum_{i=1}^N Z_{m,i}$ et dépend a priori de la température.

$$\Delta Z^0 = Z_f^0 - Z_i^0 = \Delta_r Z^0 \times d\xi$$

2 Application à l'enthalpie

2.1 Enthalpie (standard) de réaction

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^N \nu_i \overline{H_{m,i}} \quad \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^0$$

2.2 Intérêt

Il s'agit d'une réaction monotherme monobare donc

$$Q = \xi_f \times \Delta_r H^0$$

Si $\Delta_r H^0 > 0$, la réaction est dite endothermique.

Si $\Delta_r H^0 < 0$, la réaction est dite exothermique.

Calcul de température de flamme.

2.3 Enthalpie molaire standard de formation, loi de Hess

L'enthalpie molaire standard de formation d'une espèce est l'enthalpie standard de réaction de formation d'une mole de cette espèce à partir des corps simples pris dans leurs états standards de référence.

Conséquence : l'enthalpie molaire standard de formation d'un corps seul dans son état de référence est nulle.

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta f_i^0 : \text{loi de Hess}$$

2.4 Loi de Kirchhoff

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r H^0) = \Delta_r C_p^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{m,i}^0$$

Cette relation suppose qu'aucune espèce ne change d'état physique. Dans le cas contraire, il faut rajouter les termes correspondants aux enthalpies molaires de changement d'état :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT + \sum_{\substack{i=1 \text{ et} \\ i \in \text{changement d'état}}}^N \nu_i L_{m,i}$$

3 Application à l'entropie

3.1 Entropie (standard) de réaction

$$\Delta_r S = \sum_{i=1}^N \nu_i \overline{S_{m,i}} \quad \Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i S_{m,i}^0$$

3.2 Principe de Nernst

L'entropie molaire de tout corps pur cristallisé tend vers $0 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ lorsque T tend vers $0 K$.

Conséquence : contrairement à l'énergie interne u , à l'enthalpie H et à l'enthalpie libre G , on peut définir une entropie molaire absolue $S_{m,i}^0$. D'où

$$\Delta_r S^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i S_{m,i}^0$$

3.3 Loi de Kirchhoff

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r S^0) = \frac{\Delta_r C p^0}{T}$$

Cette relation suppose qu'aucune espèce ne change d'état physique. Dans le cas contraire, il faut rajouter les termes correspondants aux enthalpies molaires de changement d'état. Or,

$$S_{m,1 \rightarrow 2}(T) = \frac{H_{m,1 \rightarrow 2}(T)}{T} = \frac{L_{m,1 \rightarrow 2}}{T} \text{ donc :}$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C p^0}{T} dT + \sum_{\substack{i=1 \text{ et} \\ i \in \text{changement d'état}}}^N \nu_i \frac{L_{m,i}}{T}$$

3.4 Ordre de grandeurs

$$S_{m,\text{solide}}^0 < S_{m,\text{liquide}}^0 \ll S_{m,\text{gaz}}^0 \approx 100 \text{ à } 200 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

4 Application à l'enthalpie libre

4.1 Enthalpie libre (standard) de réaction

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^N \nu_i \overline{G_{m,i}} \quad \Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i G_{m,i}^0$$

4.2 Calcul

4.2.1 $G = H - TS$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

4.2.2 Loi de Hess

$$\Delta_r G^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta_f G_i^0 \text{ avec } \Delta_f G_i^0 \text{ l'enthalpie libre molaire standard de réaction.}$$

4.2.3 Loi de Kirchhoff

$$\frac{d}{dT}(\Delta_r G^0) = -\Delta_r S^0$$

Remarques :

1. en général, $\Delta_r S^0(T)$ supposé constante donc l'intégrale est facile à calculer ;
2. G est continue aux changements d'états donc pas besoin de termes supplémentaires.

4.2.4 Relation de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$