

VIII - Réactions chimiques

Prof. Cécile Hébert

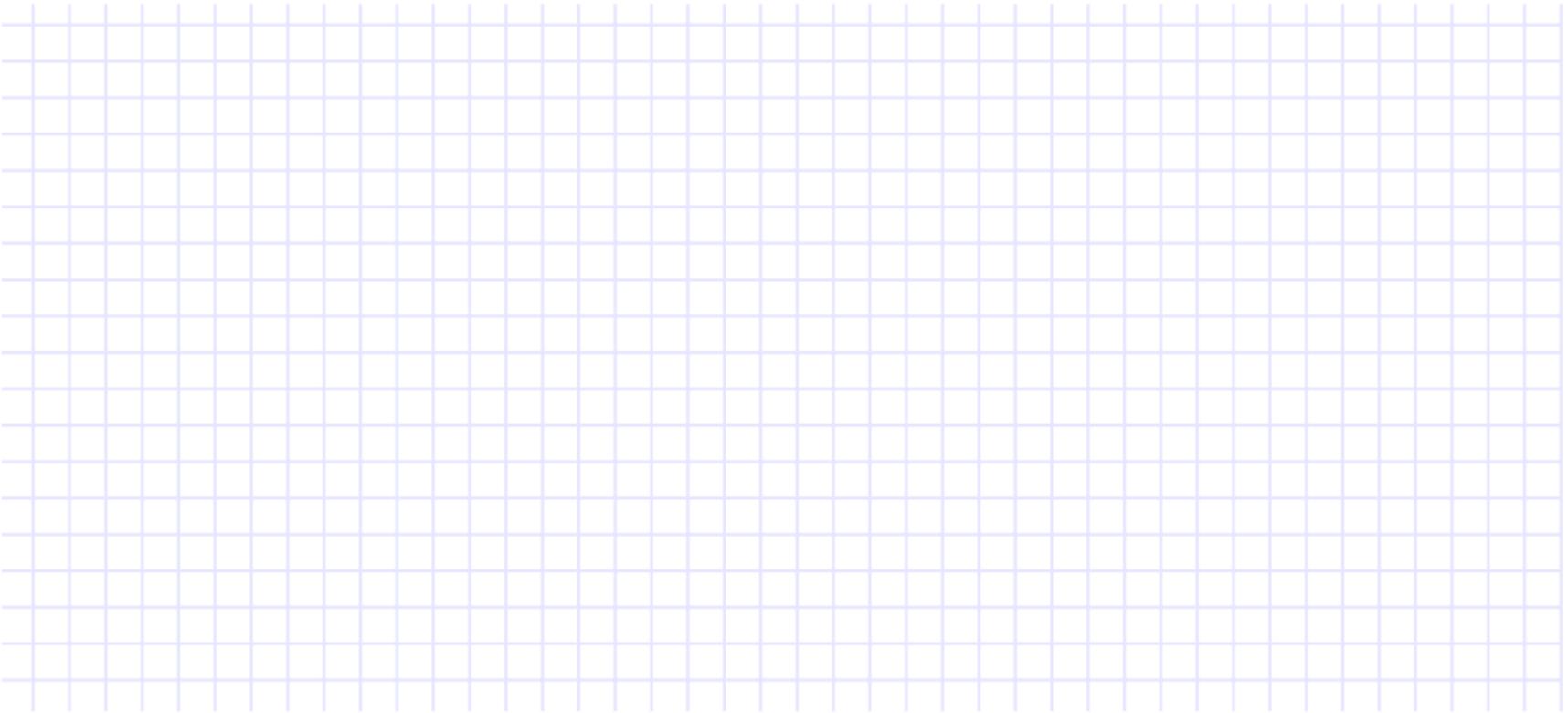
17 avril 2025

Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changements de phases
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction
2. Enthalpie libre de réaction
3. Enthalpie et entropie de réaction
4. Bilan de matière, entropie créée
5. Grandeurs molaires
6. Enthalpie de formation et réaction
7. Mélanges (de gaz) parfaits
8. Loi d'action de masse
9. Osmose

1. Introduction, définition



VIII - Réactions chimiques 1. Introduction

VIII - Réactions chimiques 1. Introduction

Résumé

Pour une réaction chimique notée (a)

$$0 \rightleftharpoons \sum_A \nu_{aA} X_A$$

avec : ν_{aA} coefficients stoechiométriques ; X_A espèce chimique.

Les ν_{aA} sont négatifs pour les réactants et positifs pour les produits.

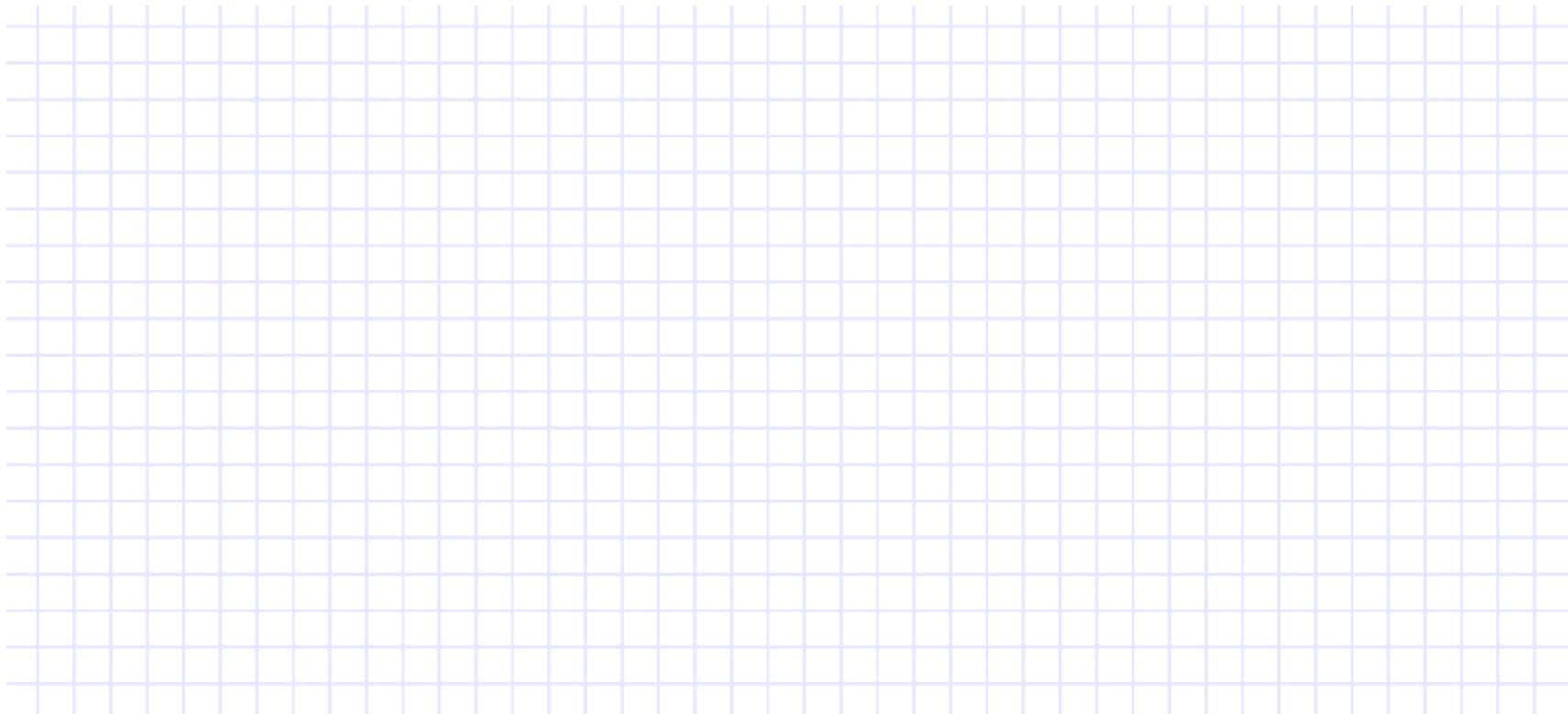
ξ_a avancement de la réaction (a). $\Omega_a = \dot{\xi}_a$ vitesse d'avancement.

Σ_A source d'espèce A .

$$\Sigma_A = \sum_a \nu_{aA} \Omega_a$$

$\dot{N}_A = \Sigma_A + I_A$. Système fermé $I_A = 0$.

2. Energie libre de Gibbs ou enthalpie libre (G) de réaction



VIII - Réactions chimiques 2. Enthalpie libre de réaction

VIII - Réactions chimiques 2. Enthalpie libre de réaction

Résumé

L'enthalpie libre de la réaction (a) est

$$\Delta G_a = \sum_A \mu_A \nu_{aA}$$

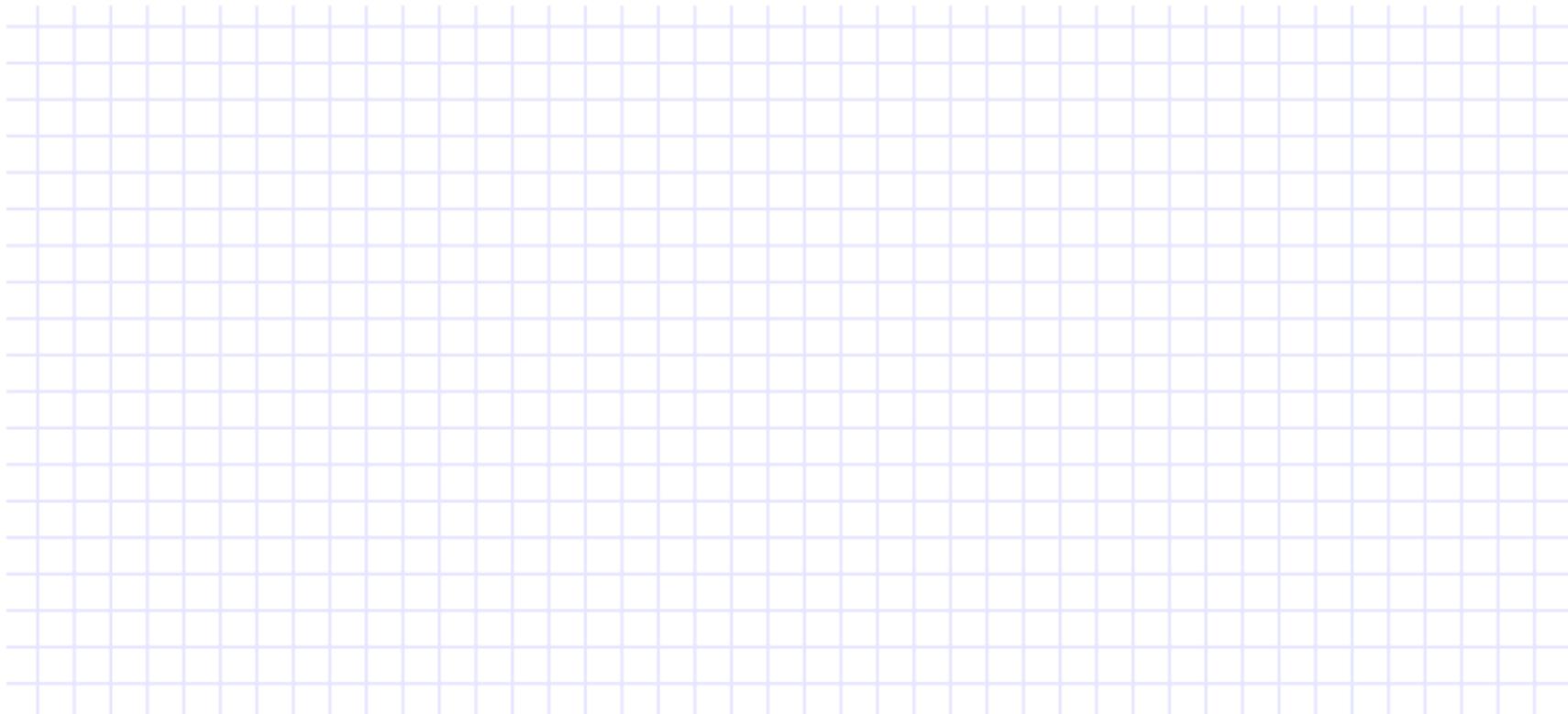
$\Delta G_a < 0$ alors $d\xi_a > 0$, la réaction va dans le sens \longrightarrow

$\Delta G_a > 0$ alors $d\xi_a < 0$, la réaction va dans le sens \longleftarrow

$\Delta G_a = 0$ alors le système est à l'équilibre ; pas de réaction, $d\xi_a = 0$, $\dot{\xi}_a = 0$.

L'affinité chimique est définie comme $\mathcal{A}_a = -\Delta G_a$

3. Enthalpie et entropie de réaction (système fermé)



VIII - Réactions chimiques 3. Enthalpie et entropie de réaction

VIII - Réactions chimiques 3. Enthalpie et entropie de réaction

Résumé

L'enthalpie de la réaction (a) est ΔH_a

$$\Delta H_a = \frac{dH}{d\xi_a} = \frac{\delta Q}{d\xi_a}$$

réaction dans le sens $\longrightarrow d\xi_a > 0$

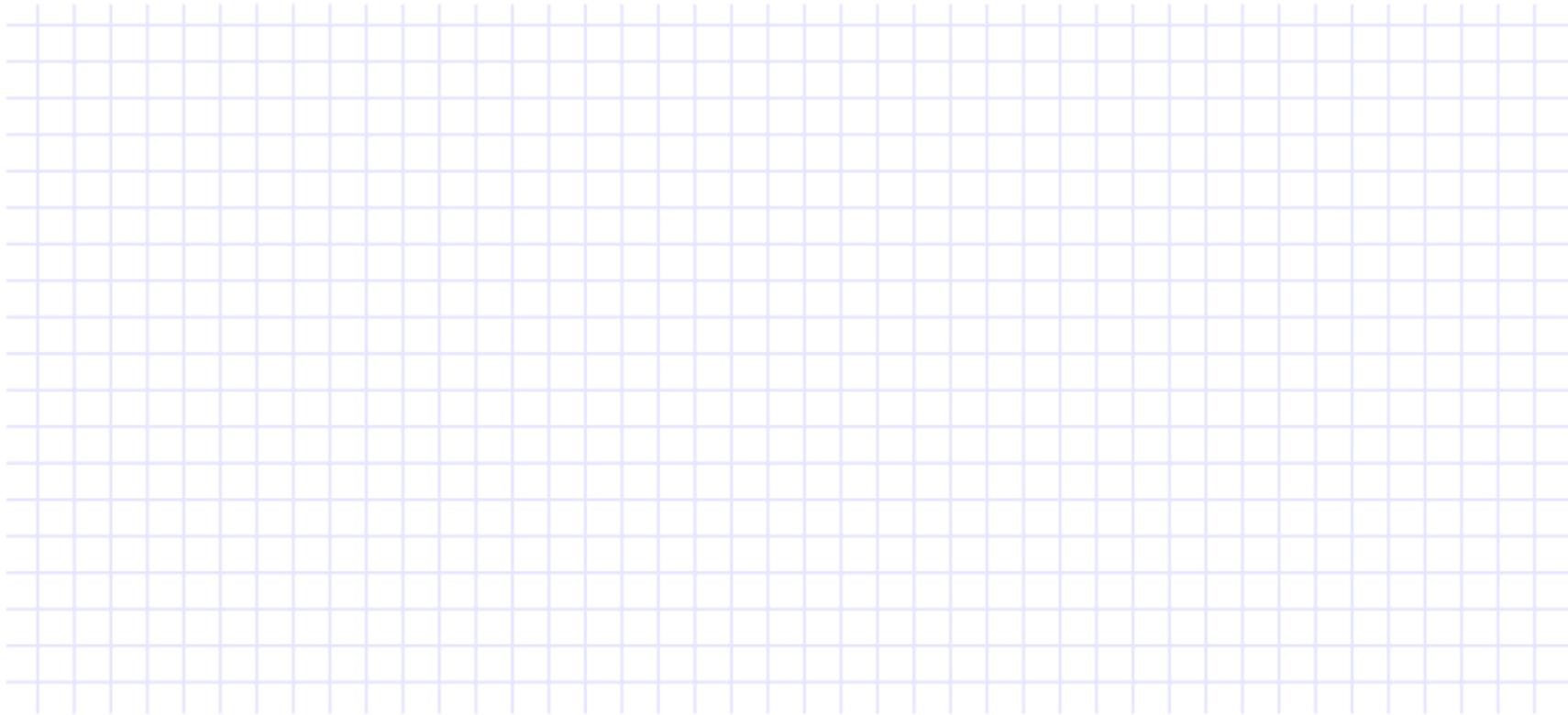
$\Delta H_a < 0$ alors $dH < 0$, la réaction est exothermique

$\Delta H_a > 0$ alors $dH > 0$, la réaction est endothermique

Réaction spontanée endothermique

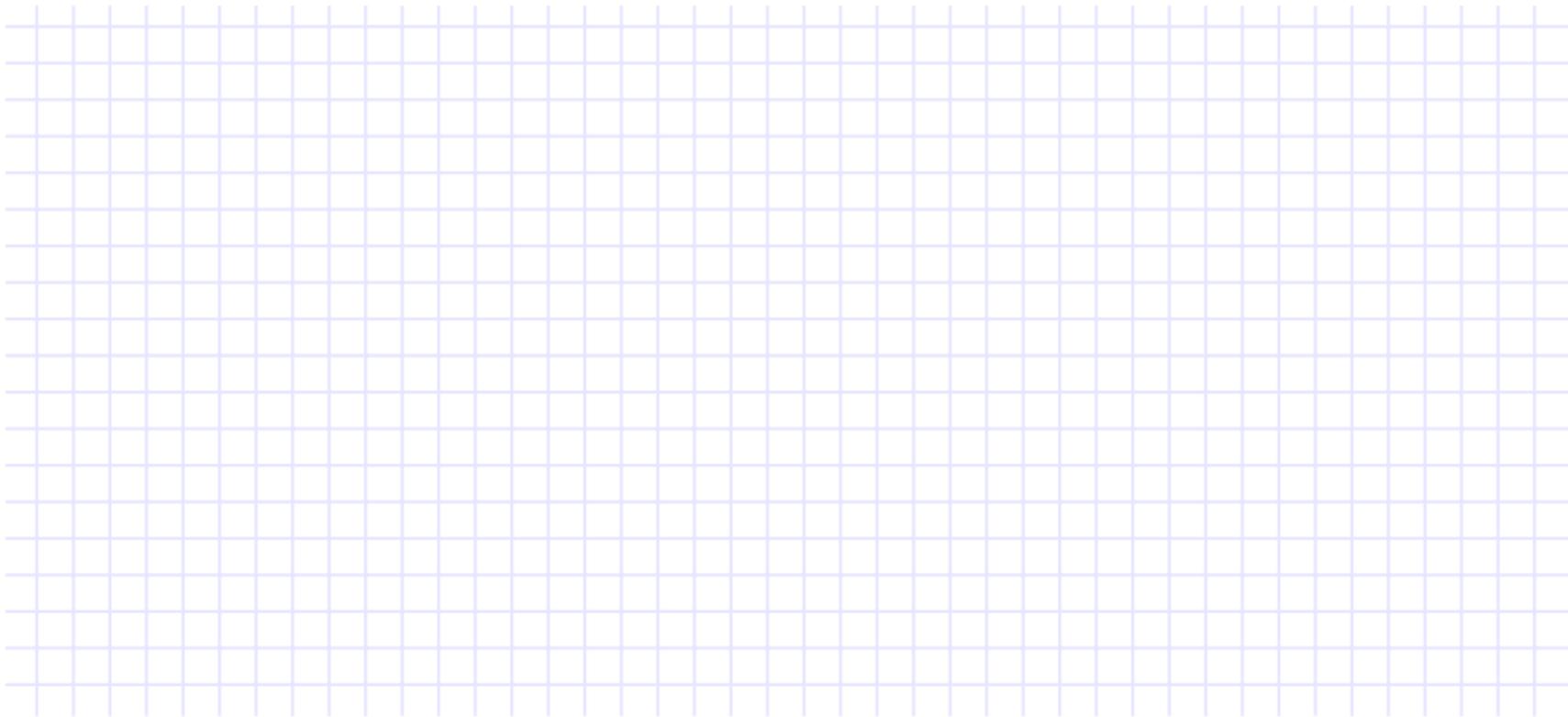
Entropie de réaction

4. Bilan de matière, entropie créée



VIII - Réactions chimiques 4. Bilan de matière, entropie créée

5. Grandeurs molaires



VIII - Réactions chimiques 5. Grandeurs molaires

VIII - Réactions chimiques 5. Grandeurs molaires

VIII - Réactions chimiques 5. Grandeurs molaires

Résumé

x_A concentration molaire de la substance A .

v_A volume molaire, s_A entropie molaire et h_a enthalpie molaire.

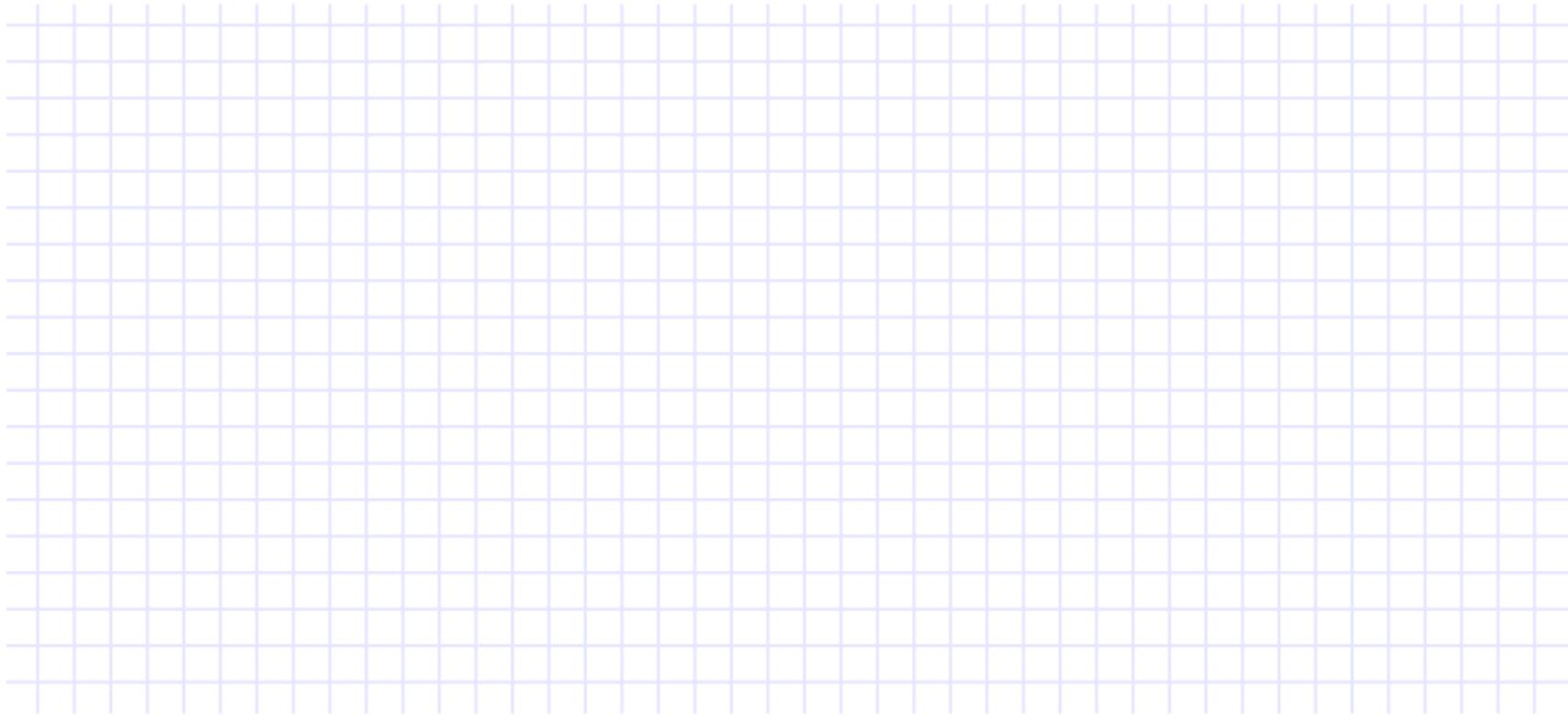
$$v_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial V(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad V = \sum_A v_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$s_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad S = \sum_A s_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$h_A(T, p, \{x_A\}) = \frac{\partial H(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad H = \sum_A h_A(T, p, \{x_A\}) N_A$$

$$\mu_A = h_A - T s_A$$

6. Enthalpie de formation et réaction



VIII - Réactions chimiques 6. Enthalpie de formation et réaction

VIII - Réactions chimiques 6. Enthalpie de formation et réaction

VIII - Réactions chimiques 6. Enthalpie de formation et réaction

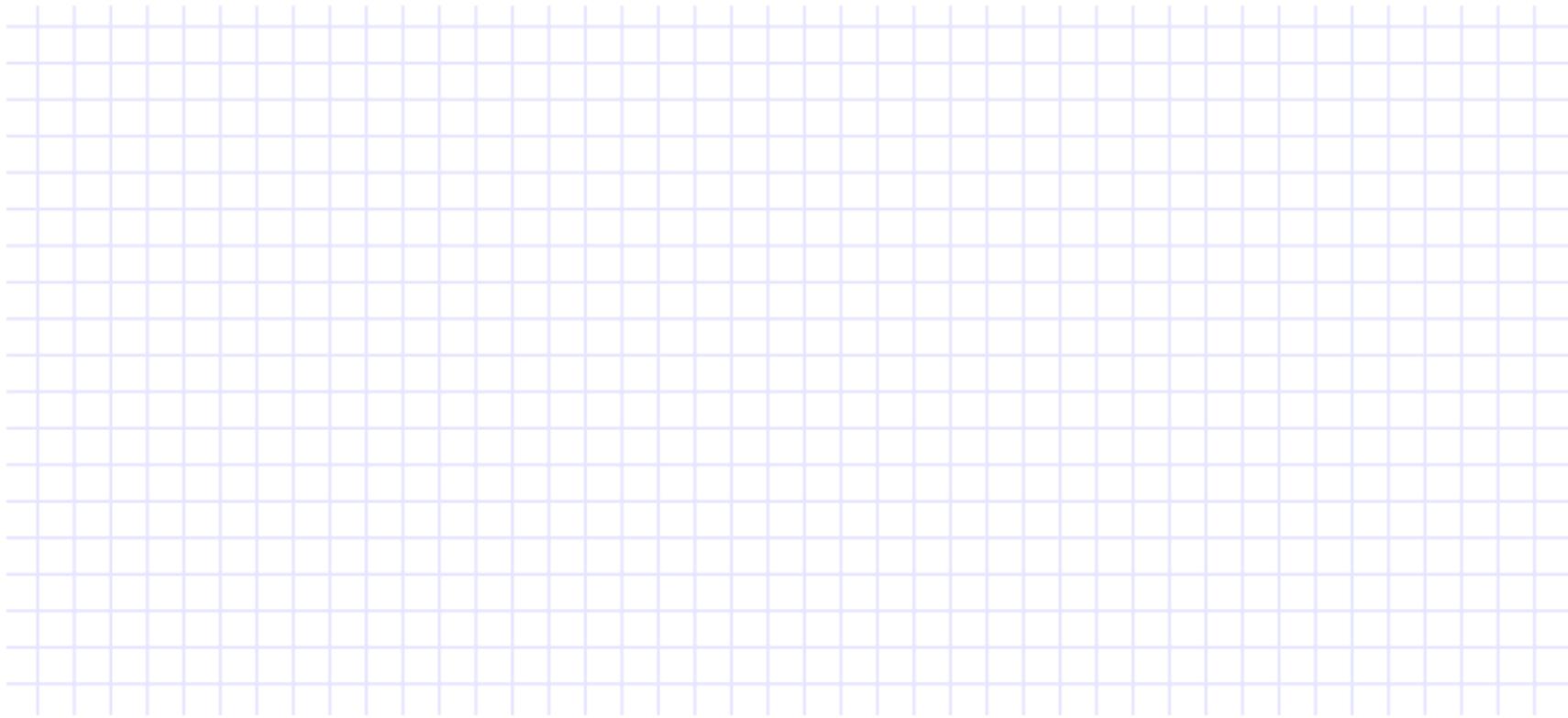
Exemple : enthalpie de combustion du CH_4 :

Enthalpies standard de formation de certaines substances : en kJ/mol

$CO_2(g)$: -393.5; $H_2O(g)$: -241.8; $H_2O(l)$: -285.8; CH_4 : -74.9;

$O_2(g)$: 0

7. Mélanges (de gaz) parfaits



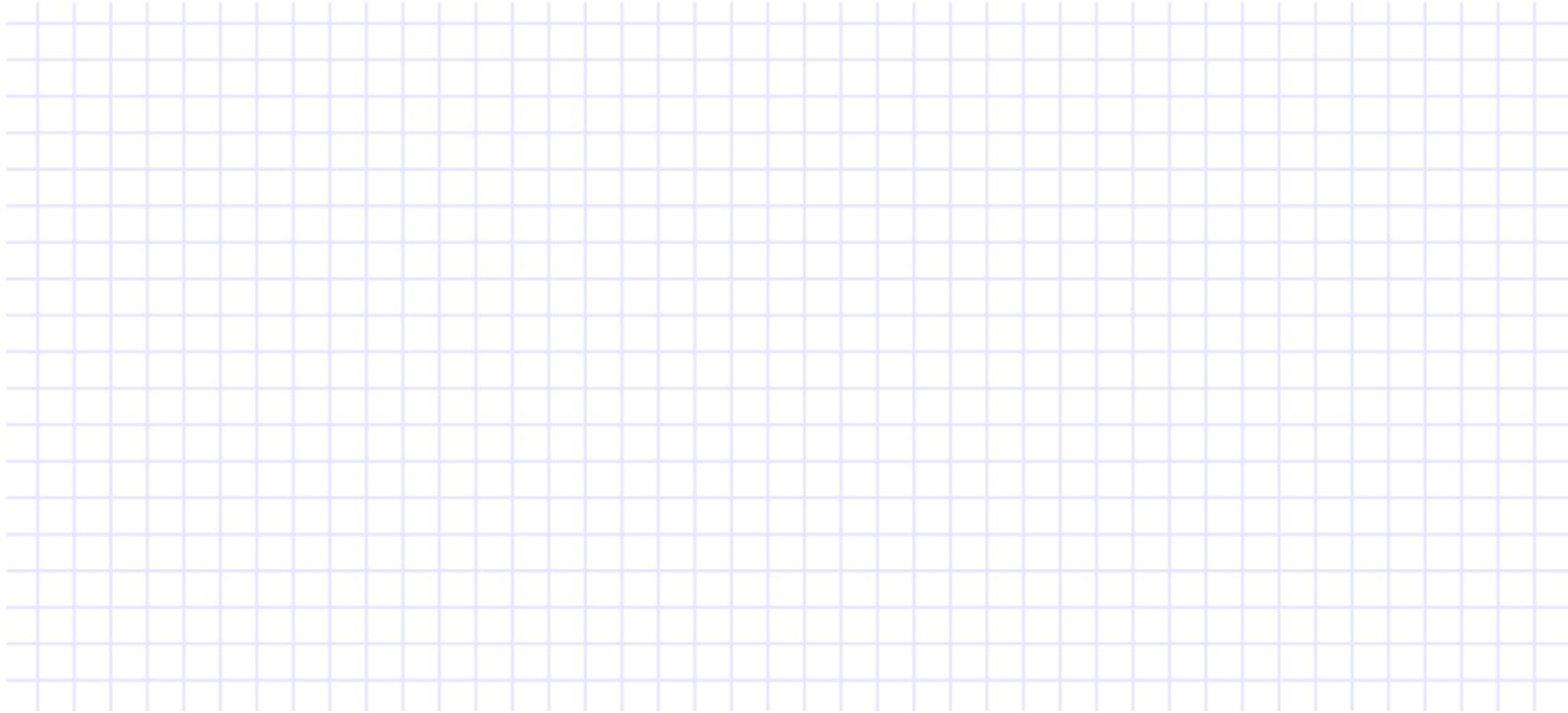
VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

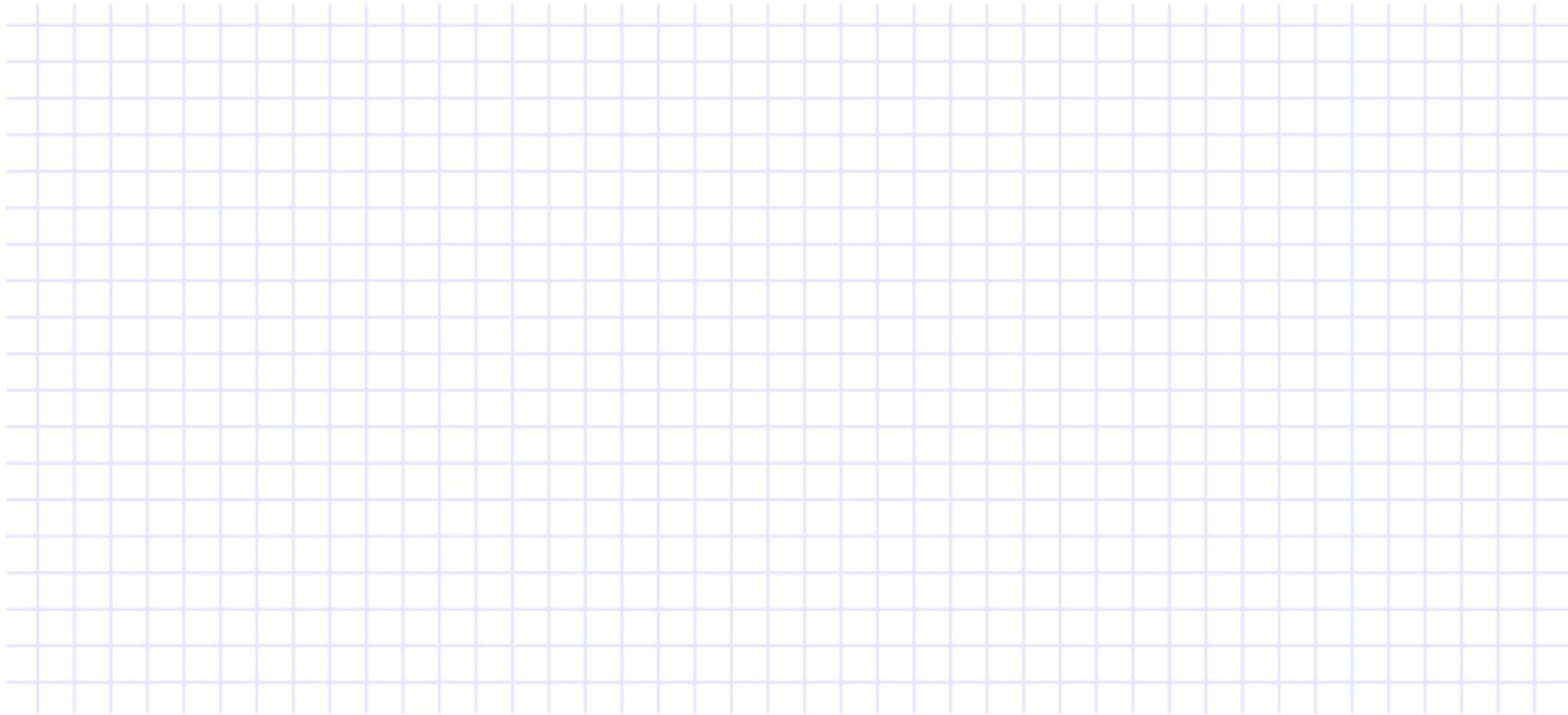
Entropie de mélange



VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

VIII - Réactions chimiques 7. Mélanges (de gaz) parfaits

Enthalpie de mélange



Résumé : pour un mélange parfait

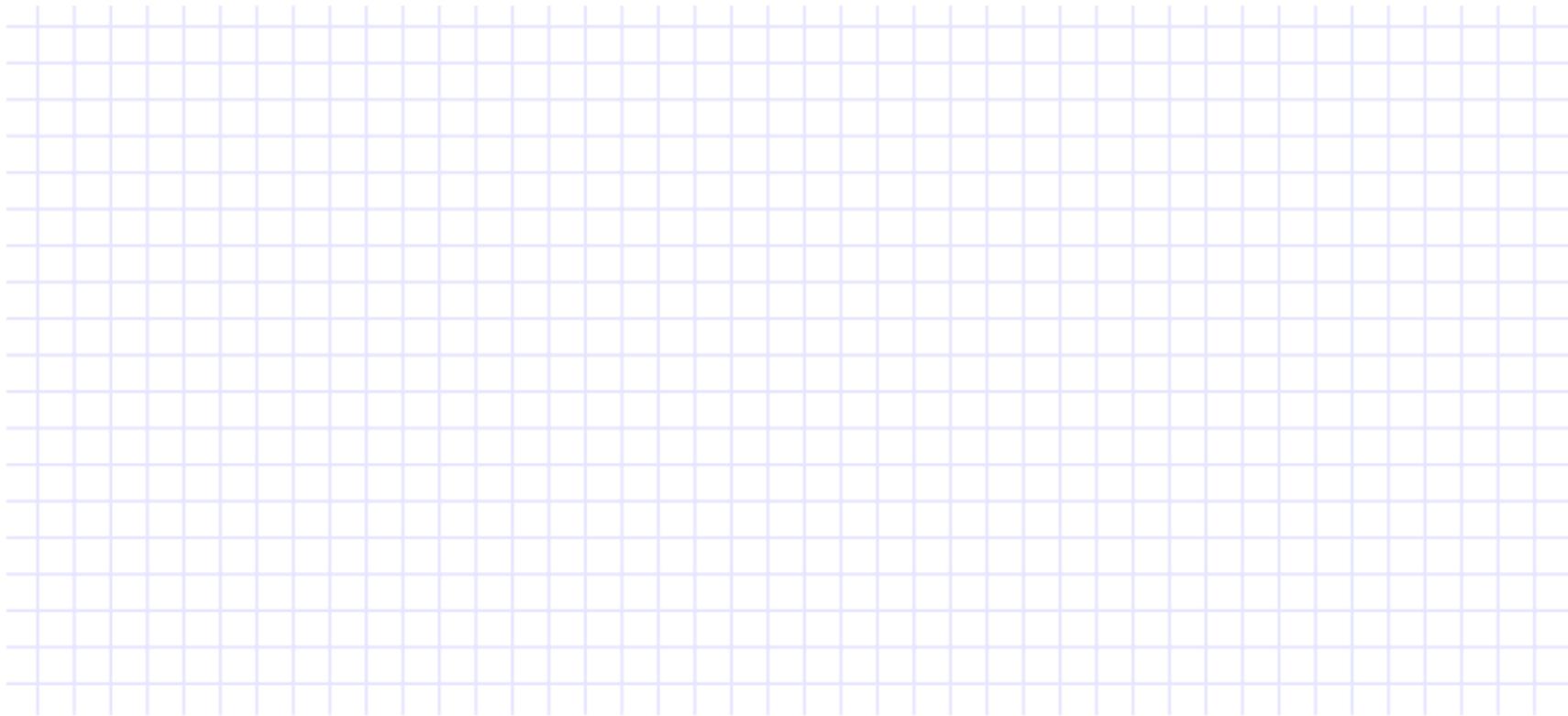
$$\mu_A(T, p, x_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(x_A)$$

$$s_A(T, p, x_A) = s_A(T, p) - R \ln(x_A)$$

$$\frac{S}{N} - \sum_A x_A s_A(T, p) = -R \sum_A x_A \ln(x_A)$$

$$h_A(T, p) = h_A(T, p, x_A)$$

8. Loi d'action de masse



VIII - Réactions chimiques 8. Loi d'action de masse

9. Osmose

