

Grandeurs de réaction

Thermo MVerot.

* Pour caractériser une réaction on va utiliser des grandeurs de réaction.

↳ On regarde l'avancement de la réaction : ξ

↳ c'est une nouvelle variable du système.

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi$$

⇒ On définit une grandeur de réaction : $\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}$: intensive.

* On peut aussi le faire par l'enthalpie : $\Delta_r H = \frac{\partial H}{\partial \xi}$

↳ $\Delta_r H > 0$: réaction endothermique } "Déplace" d'équilibre"
↳ $\Delta_r H < 0$: réaction exothermique

* On peut exprimer $\Delta_r G$ de deux façons différentes

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\sum_i n_i \mu_i \right) = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G$$

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} (H - TS) = \Delta_r H - T \Delta_r S = \Delta_r G$$

* Si tous les composés sont dans leurs états de référence on peut aussi définir des grandeurs standard de réaction

$$\sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

* Quel est l'intérêt de ces grandeurs ?

↳ Si on prend une réaction à T et p fixes $dG = \Delta_r G d\xi$

↳ A l'équilibre $dG = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0$ condition d'éq

↳ cf fiche = "Définition de l'équilibre"

* On définit un set de grandeurs de réactions afin de pouvoir remonter à une autre grandeur de réaction "Etats standards"

↳ Brenon Audeat p 90

• Réaction de formation

- Formation d'une mole d'un composé à partir des corps simples qui le compose dans leur état standard de ref

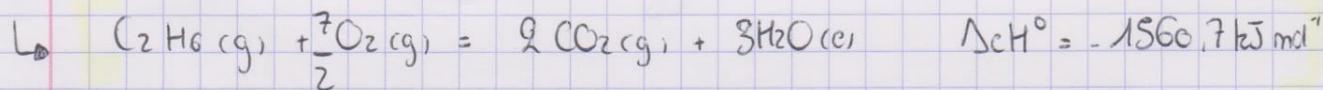


⚠ Il faut préciser la température (cf fiche "Evolution grandeurs réactions")

⚠ Pour des corps purs dans leur état standard de ref $\Delta_f H^\circ = 0$

• Réaction de combustion

- Combustion d'une mole de composé dans O_2 pur, tout les composés étant dans leur état standard de ref



⚠ Composé dans états standards \Rightarrow eau liquide

- Réaction de dissociation / énergie de liaison (BA p 100)
- Rupture homolytique d'une liaison à tout les composés sont en phase gaz.

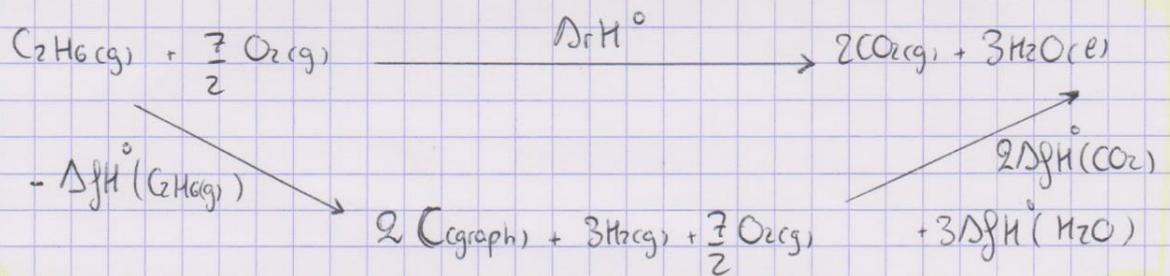


- Il existe d'autre réaction avec des valeurs tabulées
- atomisation, chg[±] état, ionisation etc.

* L'intérêt de définir ces grandeurs est qu'on peut faire des cycles de Hess (Brenon Audat p 99)

• Loi de Hess: $\Delta_r H^{\circ} = \sum \nu_i \Delta_f H_i^{\circ}$

Exemple: Combustion de l'éthane:



$$\Rightarrow \Delta_r H^{\circ} = -\Delta_f H^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_6) + 2\Delta_f H^{\circ}(\text{CO}_2) + 3\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O})$$

- * Pour voir l'évolution des grandeurs standards de réactions a des application of fiches:
 - "Evolution grandeur réaction"
 - "Température flamma adiabatique"

↳ cours TVeret par réaction auto entretenus