

GRANDEURS THERMODYNAMIQUES STANDARD DE RÉACTION

Définitions :

Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$

Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$ $H_{m,i}^\circ$: enthalpie molaire standard

Entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$ $S_{m,i}^\circ$: entropie molaire standard

Capacité thermique standard de réaction : $\Delta_r C_P^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^\circ(T)$ $C_{P,m,i}^\circ$: cap. ther. molaire standard

Constante de réaction : $K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$

Relations entre ces quantités (comparées aux relations entre fonctions d'état) :

Fonctions d'état	Grandeurs standard	
$G = H - TS$	$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$	
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$	$\frac{d}{dT}(\Delta_r G^\circ) = -\Delta_r S^\circ$	
$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$	$\frac{d}{dT}(\Delta_r H^\circ) = \Delta_r C_P^\circ$	(Kirchhoff)
$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$	$\frac{d}{dT}(\Delta_r S^\circ) = \frac{\Delta_r C_P^\circ}{T}$	(Kirchhoff)
$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$	$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$	(Helmholtz)
	$\frac{d}{dT}(\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$	(Van't Hoff)

Réaction de formation d'un corps :

Réaction permettant d'obtenir une mole de ce corps à partir de corps purs simples dans leur état de référence. Cette réaction permet de définir les enthalpies standard ($\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$) et l'entropie standard de formation ($\Delta_r S^\circ$; peu utilisée).

Calcul pratique d'une grandeur standard d'une réaction quelconque :

Enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$ (loi de Hess)

Entropie standard de réaction : $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$ (c'est simplement la définition !)

Enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T)$ (loi de Hess)

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

Approximation d'Ellingham (systématiquement faite dans le cadre du programme) :

$\Delta_r H^\circ$ indépendant de $T \Leftrightarrow \Delta_r S^\circ$ indépendant de $T \Leftrightarrow \Delta_r C_P^\circ$ négligeable $\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ$ fonction affine de T

c'est-à-dire : $\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H_{298}^\circ$ $\Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r S_{298}^\circ$ et $\Delta_r G^\circ(T) \approx \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ$