

Équilibres chimiques

Application du premier principe à la transformation chimique

Soit une réaction de N constituants A_i de quantité de matière n_i , de coefficients stœchiométriques algébriques ν_i

Etat standard

<u>Définition</u> : état hypothétique de ce constituant à la température T et sous la pression standard $P^0 = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$ dans le même état physique.	
Etat standard d'un <u>constituant gazeux</u> : constituant pur sous P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.	Etat standard d'un <u>constituant en phase condensée</u> : constituant pur sous P^0 , à la même température T , et dans le même état physique.
Etat standard d'un <u>constituant en solution aqueuse</u> :	
<u>solvant</u> (eau) : corps pur à l'état liquide sous P^0 , à la même température T .	<u>soluté</u> : de concentration standard $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$, sous P^0 , à la même température T , les interactions entre particules étant nulles comme à dilution infinie.

Grandeurs molaires partielles standard

Grandeur molaire partielle standard d'un constituant A_i	$X_{m,i}^0 = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, n_{j \neq i}} \quad (1)$
<u>Identité d'Euler</u>	$X(n_{i,i=1..N}) = \sum_{i=1}^N n_i X_{m,i} \quad (2)$

Enthalpie standard de réaction

associée à la réaction chimique où tous les constituants sont pris dans leur état standard	$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^0(T) \quad (3)$
--	--

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^0$ supposée indépendante de la température en l'absence de changement d'état.

<u>Transfert thermique</u> lors d'une transformation chimique <u>isobare et isotherme</u>	$Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0 \quad (4)$
---	---

Pour $\xi_f > 0$:

Lorsque $Q_p > 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$, il y a absorption de chaleur, la réaction est dite **endothermique**.

Lorsque $Q_p < 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 < 0$, il y a dégagement de chaleur, la réaction est dite **exothermique**.

Lorsque $Q_p = 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = 0$, il n'y a pas de transfert thermique, la réaction est dite **athermique**.

Transfert thermique lors d'une transformation chimique isobare et adiabatique : $Q_p = \Delta H = 0$

Température de flamme : température max atteinte par le système lors d'une transformation isobare et adiabatique

Enthalpie standard de formation

<u>Enthalpie standard de formation</u> (J.mol^{-1}) $\Delta_f H^0$ d'un composé : enthalpie standard de réaction correspondant à sa réaction standard de formation (réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans son état standard, est formée à partir des corps simples des éléments qui le constituent pris dans son état standard de référence) à la température considérée.
<u>Etat standard de référence</u> d'un constituant à la température T : état standard du corps pur correspondant à la phase thermodynamique la plus stable à la température T et sous une pression P^0 .

Carbone : état standard de référence = graphite pour toute température.

$O_2, N_2, H_2, Cl_2, \dots$: état standard de référence = corps simple diatomique gazeux pour toute température.

$\Delta_f H^0$ d'un corps simple dans son état standard de référence = nulle à toute température.

<u>Loi de Hess</u> :	$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T) \quad (5)$
----------------------	--