

# 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  $\nu_i$

### Grandeurs molaires partielles standard

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

### Etat standard

Définition : 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.

### Enthalpie standard de réaction

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

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

Transfert thermique lors d'une transformation chimique <u>isobare et isotherme</u>	$Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0$
Pour $\xi_f > 0$ :	
Lorsque $Q_p > 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$ , il y a absorption de chaleur, la réaction est dite <b>endothermique</b> .	
Lorsque $Q_p < 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 < 0$ , il y a dégagement de chaleur, la réaction est dite <b>exothermique</b> .	
Lorsque $Q_p = 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = 0$ , il n'y a pas de transfert thermique, la réaction est dite <b>athermique</b> .	

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> ( $\text{J.mol}^{-1}$ ) $\Delta_f H^0$ 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 $P^0$ .	
$\Delta_f H^0$ d'un corps simple dans son état standard de référence = nulle à toute température.	
Loi de Hess :	$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$