

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

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 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

Enthalpie standard de formation (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.	
Etat standard de référence 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 :	$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$

Equilibres chimiques

Constante d'équilibre thermodynamique

Définition : valeur du quotient réactionnel à l'équilibre à la température T . Elle ne dépend que de cette température.

$$K^0(T) = Q_{eq}(T) = \prod_i (a_i)^{v_i}_{eq}$$

Système homogène gazeux : activité $= a_i = \frac{P_i}{P^0}$ avec $P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$

Solution aqueuse diluée idéale : activité des solutés : $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

Relation entre constantes d'équilibre : si $(3) = q \times (1) + r \times (2) \Rightarrow K_3^0 = (K_1^0)^q (K_2^0)^r$

Variation de la constante d'équilibre avec la température

Relation isobare de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

Remarque : dans l'approximation d'Ellingham : $\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Définition : **température d'inversion**, T_i : température pour laquelle $K^0(T_i) = 1$

Etat final d'un système

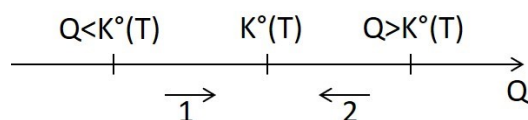
- équilibre chimique : si le quotient de réaction atteint la valeur de la constante d'équilibre
- transformation totale : si un réactif est totalement consommé avant que la constante d'équilibre ne soit atteinte.

Lois de déplacement des équilibres

Principe de modération : « Une modification de l'une des variables intensives qui définit l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification. »

Remarques : Si la perturbation se fait à température fixée, elle modifie Q_r sans toucher à K^0 . On a alors :

Règle énoncée en TSI1 : « Q_r évolue vers K^0 »



On parle de **déplacement de l'équilibre** initial, s'il correspond au même système physico-chimique. Si l'un des constituants apparaît ou disparaît, il y a **rupture d'équilibre**.

Influence d'une variation de température à pression constante

Loi de Van't Hoff : si la température augmente, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique à pression constante.

Influence d'une variation de pression à température constante

Loi de Le Châtelier : Si la pression augmente, il y a déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse à température constante.

Remarque : quantité de matière de réaction : $n_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i \Rightarrow \Delta_r n = \left(\frac{\partial n_{tot}}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \frac{dn_{tot}}{d\xi} = \sum_{i=1}^N v_i$

Si l'on prend seules les espèces gazeuses, on peut définir : $\Delta_r n_{gaz} = \sum_i v_{i,gaz}$