

Équilibres chimiques

Grandeurs de réaction

Soit une réaction de N constituants A_i de coefficients stœchiométriques algébriques $\nu_i : \sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$

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 constituant gazeux : constituant pur sous P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

Etat standard d'un constituant en phase condensée : constituant pur sous P^0 , à la même température T , et dans le même état physique.

Etat standard d'un constituant en solution aqueuse :

solvant (eau) : corps pur à l'état liquide sous P^0 , à la même température T .

soluté : de concentration standard $c^0 = 1\text{mol.L}^{-1}$, sous P^0 , à la même température T .

Enthalpie de réaction

$$\Delta_r H(T, P) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}(T, P)$$

Enthalpie standard de réaction

$$\Delta_r H^0(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i H_{m,i}^0(T)$$

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 monobare et monotherme

$$Q_p = \Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^0$$

Pour $\xi_f > 0$: Lorsque $Q_p > 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$, absorption de chaleur, réaction **endothermique**.

Lorsque $Q_p < 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 < 0$, dégagement de chaleur, la réaction **exothermique**.

Lorsque $Q_p = 0 \Rightarrow \Delta_r H^0 = 0$, pas de transfert thermique, la réaction **athermique**.

Transfert thermique lors d'une transformation chimique monobare 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 (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 :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

Entropie de réaction

$$\Delta_r S(T, P) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i S_{m,i}(T, P)$$

Entropie standard de réaction

$$\Delta_r S^0(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

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

L'entropie molaire standard d'un corps pur connue de manière absolue : celle du corps pur cristallisé à 0 K nulle.

$$S_{m(s)}^0 < S_{m(l)}^0 < S_{m(g)}^0$$

$\Delta_r S^0$ de même signe que $\sum_i \nu_i \nu_{i,\text{gaz}}$

Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i(T, P)$$

Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^0(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_T = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(T)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

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.

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

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 : $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

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.

Taux d'avancement : $\tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$

Equilibre et enthalpie libre de réaction

Critère d'évolution spontanée	$-\Delta_r G \cdot d\xi > 0$
Lien avec la constante d'équilibre	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right)$
Equilibre chimique	$\Delta_r G = 0$ et $\Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$

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 : $\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

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. »

Influence d'une variation de température à pression constante = variation de la constante d'équilibre

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

	$\Delta_r H^0 > 0$	$\Delta_r H^0 < 0$
$dT > 0$	$K^0 \nearrow \Rightarrow$ Sens direct \rightarrow	$K^0 \searrow \Rightarrow$ Sens indirect \leftarrow
$dT < 0$	$K^0 \searrow \Rightarrow$ Sens indirect \leftarrow	$K^0 \nearrow \Rightarrow$ Sens direct \rightarrow

Influence d'une variation de pression à température constante = variation du quotient de réaction

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.

	$\sum_i v_{i,gaz} > 0$	$\sum_i v_{i,gaz} < 0$
$dP > 0$	Sens indirect \leftarrow	Sens direct \rightarrow
$dP < 0$	Sens direct \rightarrow	Sens indirect \leftarrow