

La réaction chimique

Equation - bilan

$$\sum_i \alpha_i R_{i(\text{phase})} = \sum_i \alpha_i' P_{i(\text{phases})}$$

Coefficient stoechiométrique

$$\nu_i = -\alpha_i \quad \text{ou} \quad \alpha_i'$$

$$\Delta_r \nu = \sum_i \nu_i, \quad \Delta_r \nu_{(g)} = \sum_i \nu_{i(g)}$$

Avancement

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \rightarrow n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$$

Taux de dissociation d'un réactif : $\frac{\alpha_i \xi(t)}{n_i(t)}$
Rendement de synthèse d'un produit : $\frac{n_i(t) - n_i(0)}{n_i(\text{réaction totale})}$

- Tableau d'avancement : ne pas oublier l'azote $N_2(g)$
 - toujours préciser l'état physique du constituant
- Méthode des réactions simultanées

Bilans avec pondérations d'états

- Décomposition en étapes :
 - chimique (isotherme, isobare)
 - physique (évolution de T, P pour les constituants purs)

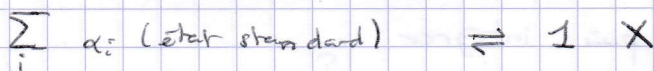
État standard de référence

État physique de stabilité à T et $P = P^0 = 1 \text{ bar}$

Exceptions :

- $C_{(gr)}$
- $H^+_{(aq)}$
- $O_2(g), N_2(g), H_2(g), Cl_2(g), F_2(g)$

Réaction standard de formation de l'espèce X



Grandeur de réaction

$$\Delta_r X(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i X_{mi}(T, P, \xi)$$

• standard

$$\Delta_r X^0(T) = \sum_i \nu_i X_{mi}^0(T)$$

• de formation

$$\Delta_f X, \Delta_f X^0$$

$$\Delta X^0 = X_2^0 - X_1^0 = \Delta_r X^0 (\xi_2 - \xi_1)$$

Loi de Hess

Si une réaction est CL de plusieurs équations bilans, les grandeurs de réactions suivent la même CL

$$\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f X_i^\circ$$

Enthalpie

Chaleur reçue

$$Q = \Delta H = \Delta_r H^\circ(T) (\xi_2 - \xi_1)$$

► Pour tous les calculs d'enthalpie, conclure sur l'endo/exothermicité de la réaction

Enthalpies standards

Nom	Notation	Réaction
de formation	$\Delta_f H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$	standard de formation
de dissociation	$D_{X-Y} = \Delta_{\text{diss}} H^\circ(T)$	$(X-Y)_{(g)} \rightleftharpoons X_{(g)} + Y_{(g)}$
d'atomisation	$\Delta_{\text{atom}} H^\circ(T) = \sum_i k_i D_i$	$\text{Molécule}_{(g)} \rightleftharpoons \sum \text{Atomes}_{(g)}$
d'ionisation	$\Delta_{\text{ion}} H^\circ(T) = E_{i1,2,\dots}$	$X_{(g)} \rightleftharpoons X^+_{(g)} + e^-$
d'attachement électronique	$\Delta_{\text{att}} H^\circ(T) = E_{ae1,2,\dots}$	$X_{(g)} + e^- \rightleftharpoons X^-_{(g)}$
de chgt de phase	$\Delta_{1 \rightarrow 2} H^\circ(T) = L_{12m}$	$X_{(l)} \rightleftharpoons X_{(c)}$
Energie réticulaire du cristal	$\Delta_{\text{ret}} H^\circ(T) = E_{\text{ret}}$	$A_x B_y (\text{cristal}) \rightleftharpoons x A^{p+}_{(g)} + y B^{q-}_{(g)}$

Énergie interne

Chaleur reçue

$$Q = \Delta U = \Delta_r U^\circ(T) (\xi_2 - \xi_1)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T) + RT \Delta_r \nu(g)$$

Entropie

Troisième principe de la thermodynamique / Principe de Nernst

L'entropie des phases condensées tend vers 0 lorsque $T \rightarrow 0$,
 $S_m(T \rightarrow 0) = 0$

► L'augmentation de l'entropie traduit une augmentation du désordre.
Faire un commentaire sur l'évolution du désordre après calculs d'entropie.

Relation de Kirchhoff

$$\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m}^\circ(T) \quad \text{capacité calorifique à } P \text{ est}$$

$$\frac{d\Delta_r U^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_v^\circ(T) = \sum_i \nu_i C_{v,m}^\circ(T) \quad \text{capacité calorifique à } V \text{ est}$$

$$\frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}$$

Approximation d'Ellingham

En l'absence de changement de phases sur $[298 \text{ K}, T]$,

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298 \text{ K})$$

$$\Delta_r U^\circ(T) \approx \Delta_r U^\circ(298 \text{ K})$$

$$\Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$$

Température de flamme,

d'explosion

T_{max} pour P est

T_{max} pour V est

► Atteintes pour des réactions totales et adiabatiques.

1. Premier principe

$$\Delta H = Q = 0 = \Delta H_x + \Delta H_y$$

$$\Delta U = Q = 0 = \Delta U_x + \Delta U_y$$

2. Étape chimique à T_F, V_F

$$\Delta H_x = \Delta_r H^\circ(T_F) (\xi_F - \xi_F)$$

$$\Delta U_x = \Delta_r U^\circ(T_F) (\xi_F - \xi_F)$$

3. Étape physique avec agents restants

$$\Delta H_y = \sum_i (n_i)_F \int_{T_F}^{T_F} C_{p,m}^\circ(T) dT$$

$$\Delta U_y = \sum_i (n_i)_F \int_{T_F}^{T_F} C_{v,m}^\circ(T) dT$$

Entropie de changement de phase

$$\Delta_{12} S^\circ = \frac{L_{12m}}{T_{12}}$$

Enthalpie libre

Enthalpie libre / Potentiel de Gibbs

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = VdP - SdT$$

Potentiel chimique μ_i

$$\mu_i = G_{m,i}$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

- Par approximat° d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ(T)$ est une fonction affine par morceaux (fusion \leftrightarrow chgt de phase)

Activité

- Solvant, liquide ou solide pur dans sa phase
- Gaz dans mélange parfait
- Mélange idéal de liquides / solides
- Soluté

$$a = 1$$

$$a = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \frac{P}{P^\circ}$$

$$a = x_i$$

$$a = \frac{c_i}{c^\circ}$$

Quotient de réaction

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q) = RT \ln\left(\frac{Q}{K^\circ(T)}\right)$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \\ = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q)$$

Comme $\Delta_r G d\xi < 0$, l'équilibre a lieu pour $\Delta_r G = 0$.
On a donc $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ(T))$

Relation de Gibbs - Helmholtz

$$\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} = -\Delta_r S^\circ(T) \quad \leadsto \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

Relation de Van't Hoff

$$\frac{d}{dT} \left(\ln(K^\circ(T)) \right) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad \leadsto \quad \ln\left(\frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_2)}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right)$$

Ellingham

Température d'inversion

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = 0 \Leftrightarrow K^\circ(T_i) = 1$$

- Permet de déterminer l'influence de la température en fonction de l'exothermicité de la réaction.

Déplacements d'équilibre

Facteur d'équilibre

Paramètre intensif dont la variation modifie l'équilibre chimique :

- Physiques : T (sauf si athermique), P (sauf si $\Delta_r V_g = 0$)
- Chimiques : fractions molaires des constituants

Variance v

$$v = 3 - R = \#(\text{facteurs}) - \#(\text{relations indépendantes})$$

► Règle des phases de Gibbs : $v = (N+2) - (R+q+r)$

- N nb de constituants
- R nb d'équilibres indépendants
- q nb de relations particulières à l'équilibre
- r nb de phases

Nombre de degrés de liberté v'

$$v' = v - q' = v - \#(\text{param. fixes})$$

Nb de facteurs d'équilibre sur lesquels on peut agir

Principe de modulation de Le Châtelier

Le déplacement d'équilibre s'oppose à la modification des paramètres

- Loi de Van't Hoff : $T \uparrow \Rightarrow$ déplacement de sens où réaction endothermique
- $Q \uparrow \Rightarrow$ déplacement de sens \leftarrow
- Loi de Châtelier : $P \uparrow \Rightarrow$ déplacement de sens où diminution de gaz

Constituant actif (≠ inactif)

constituant intervenant dans l'éq. bilan.

- Ajout de constituant pur condensé à (T,P) ou (T,V) fixes \Rightarrow pas de déplacement
- Ajout de constituants gazeux :
 - à (T,V) fixes :
 - actif \Rightarrow déplacement de sens de consommation
 - inactif \Rightarrow pas de déplacement
 - à (T,P) fixes :
 - actif \Rightarrow ?
 - inactif \Rightarrow déplacement de sens de production de gaz
- Ajout de soluté actif \Rightarrow déplacement de sens de consommation
- Dilution (contraire de ?) \Rightarrow déplacement de sens d'augmentation des solutés

1. Citer le principe de modulation
2. Préciser le paramètre et le sens de modification
3. Conclure sur le déplacement d'équilibre. (possible uniquement si $v > 0$)

► Numéroté les constituants

- Par défaut,
- solides / liquides non miscibles
 - $n_{N_2(g)} = 4 n_{O_2(g)}$
 - réactions non simultanées (possible : cohérent si $v > 0$)