

L'essentiel : premier principe

Etats standards

Etat standard d'un constituant

- $\forall$ l'état physique du corps considéré, les états standard correspondent à la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- L'état standard d'un constituant dépend de son état physique à la température considérée.
 - corps à l'état gazeux : pur ou dans un mélange, à la température T , l'état standard d'un constituant gazeux est l'état de gaz parfait associé, à la même température T et sous la pression standard P^0
 - corps à l'état condensé : solide ou liquide, pur ou dans un mélange, l'état standard de ce constituant à la température T est l'état de ce corps pur dans le même état physique à la température T et sous la pression standard P^0 .

Etat standard de référence d'un élément chimique

Cas général : L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps pur simple le plus stable, dans l'état physique le plus stable à cette température.

Exceptions :

- Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1 bar inférieure à 25°C , l'état standard de référence est, à toute température, le gaz parfait diatomique sous un bar. C'est le cas de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, de l'azote ..

- Pour le carbone, l'état standard de référence est le graphite à toute température.

Grandeurs de réaction

Soit une réaction bilan d'équation bilan $\sum v_i B_i = 0$ d'avancement ξ .

Enthalpie et énergie interne de réaction : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$; $\Delta_r U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

Enthalpie et énergie interne standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T$; $\Delta_r U^\circ = \left(\frac{\partial U^\circ}{\partial \xi} \right)_T$

Relation entre enthalpie standard et enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ = \sum_i v_i H_{i,m}^\circ(T) \quad \text{et} \quad \Delta_r U \approx \Delta_r U^\circ = \sum_i v_i U_{i,m}^\circ(T) \quad \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r U^\circ(T) + \sum_{\substack{j \\ \text{espèces} \\ \text{gazeuses}}} v_j RT$$

Au cours d'une réaction chimique se déroulant de manière isochore et monotherme entre deux états d'équilibre

thermiques : $Q_{v1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r U^\circ d\xi = \Delta_r U^\circ \cdot (\xi_2 - \xi_1)$

Au cours d'une réaction chimique se déroulant de manière monobare et monotherme entre deux états

d'équilibre thermiques : $Q_{p1 \rightarrow 2} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi \approx \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ \cdot (\xi_2 - \xi_1)$

Lois de Kirchhoff : $\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ = \Delta_r C_p^\circ$ et $\frac{d\Delta_r U^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i C_{v,i}^\circ = \Delta_r C_v^\circ$

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

Loi de Hess : Si l'équation bilan d'une réaction peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations-bilans, l'enthalpie standard de cette réaction, à une température T s'obtient à partir des enthalpies standards des différentes réactions à la même température T, par une combinaison linéaire faisant intervenir les mêmes coefficients.

En particulier : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ$

L'essentiel : enthalpie libre et potentiel chimique

Enthalpie libre

- $G = H - TS$
- Pour un système de composition fixée : $dG = VdP - SdT$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$
- Lors d'une transformation isobare isotherme, l'enthalpie libre d'un système n'échangeant avec l'extérieur que des transferts thermiques et soumis uniquement à des forces pressantes ne peut que diminuer
 Condition d'évolution naturelle du système $dG_{T,P} < 0$; à l'équilibre thermodynamique, G est minimal

Potentiel chimique

- Le potentiel chimique d'un constituant B_i est défini par $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$
- Pour un système : $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \mu_i(T, P, x_i)$ $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$
- **Pour un corps pur** $d\mu = V_m dP - S_m dT$
- **Equilibre du corps pur :**
 - 1- Lorsqu'un corps pur est en équilibre sous plusieurs phases $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ tous ses potentiels chimiques sont égaux : $\mu(\alpha) = \mu(\beta) = \mu(\gamma) = \dots$
 - 2- Lorsqu'un corps pu peut évoluer sous plusieurs phases, il évolue naturellement à température et pressions constantes vers la phase de plus bas potentiel chimique.
- Expression du potentiel chimique du constituant B_i dans un mélange : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

Constituant	Expression du potentiel chimique	Etat standard de référence
Gaz parfait pur	$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$	Gaz parfait pur sous P° à T
Constituant B_i gazeux dans un mélange de gaz parfaits	$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$	Gaz parfait pur sous P° à T
Solide ou liquide pur	$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m(P - P^\circ)$ $\mu(T, P) \approx \mu^\circ(T)$	Corps condensé pur sous P° à T
Constituant B_i dans un mélange solide ou liquide idéal	$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$	Corps pur sous P° à T dans l'état physique du mélange
Soluté B_i dilué dans une solution idéal	$\mu_i(T, P) = \mu_{i,c,\infty}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	Constituant B_i sous P° à T se comportant comme si la solution était infiniment diluée et $c_i = c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Cet état standard est hypothétique.

L'essentiel : équilibre chimique

Enthalpie libre de réaction

- Définitions

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i G_{m,i}^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

- Evolutions avec la température

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ \quad (= 0 \text{ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham})$$

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} \quad (= 0 \text{ dans le cadre de l'approximation d'Ellingham})$$

$$\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ \quad (\text{vrai même hors du cadre de l'approximation d'Ellingham})$$

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

Evolution d'un système

$$\Delta_r G \cdot d\xi < 0$$

si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$: évolution dans le sens direct

si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$: évolution dans le sens inverse

Equilibre chimique

- Lorsqu'un système siège d'une réaction chimique est en équilibre $\Delta_r G = 0$
- Quotient de réaction $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$ où $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

- Constante d'équilibre

$$K^\circ(T) = Q_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

$$RT \ln(K^\circ(T)) = -\Delta_r G^\circ$$

- Condition d'évolution $\Delta_r G = -RT \ln\left(\frac{K^\circ}{Q_{eq}}\right)$ et on a vu $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$

Si $K^\circ > Q_{eq}$; $\Delta_r G < 0$; $d\xi > 0$; évolution dans le sens direct $\rightarrow$

Si $K^\circ < Q_{eq}$; $\Delta_r G > 0$; $d\xi < 0$; évolution dans le sens indirect $\leftarrow$

Si $K^\circ = Q_{eq}$; $\Delta_r G = 0$; le système est à l'équilibre

- Influence de la température $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$