

○ Premier principe en thermochimie :

Les états standards associées a un constituant gazeux, en phase condensé ou Soluté en solution :

Corps pur Gaz Parfait à 1 bar (P^0), Corps pur phase condensé (incompressible,indilatable) à P^0

Soluté à la concentration C^0 dont on nèglige les interaction (on le concidère infiniment dilué)

L'état standard de référence(ESR) d'un élément est :

L'état à la température T et à la pression $P = P^0 = 1bar$,est l'état standard du corps pur simple (constitué d'un seul type d'atomes) le plus stable, dans l'état physique le plus stable , à T considérée.

Les expetions pour C,H,N,O,F,Cl:

C: le carboone est toujours à $C_{(graph)}$

H,N,O,F,Cl est le gaz diatomique associé dans son état standard

et cela peut importe T considérée.

L'enthalpie de réaction:

$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \epsilon} \right)_{T,P}$ en $J \cdot mol^{-1}$ sans changement d'état il y'a une faible dépendande de T et P donc;

$$\Delta H = \epsilon \cdot \Delta_r H^0$$

La loi de Hess:

L'enthalpie standard de formation d'un constituant physico-chimique $\Delta_f H_i^0$ correspond à l'enthalpie standard d'une mole du corps pur considéré à partir de ses éléments chimiques constitutifs,pris dans leur état standard de référence à la température T.

$$\Delta_r H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$$

Liens entre $\Delta_r H^0$ et Q :

$$H = U + PV \text{ donc } \Delta H = \Delta U + P\Delta V = \delta Q + \delta W + P\Delta V = \delta Q$$

○ Deuxième principe en thermochimie :

L'enthalpie libre : $G = H - TS$

$$\Delta G = W + W' + Q + P\Delta V + V\Delta P - T \left(\frac{Q}{T} + S_c \right) - S\Delta T = W' - T_0 S_c$$

La transformation est dite spontanée si elle a lieu sans échange de travail autre que celui des forces d pression

L'enthalpie libre dans le cas de formation d'éléments :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

La relation d'Euler :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Potentiel chimique en fonction de l'activité :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(\alpha_i)$$

○ **Optimisation thermodynamique d'un procédé :**

$$\begin{aligned} \text{L'entropie de réaction : } \Delta_r S &= \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} \\ &= \sum_i \nu_i S_{m,i} \end{aligned}$$

$$\text{L'entropie standard de réaction : } \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

$$\begin{aligned} \text{L'enthalpie libre de réaction : } \Delta_r G &= \left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{T,P} \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i \end{aligned}$$

Relation entre enthalpie libre de réaction, enthalpie de réaction, et entropie de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Relation entre l'enthalpie libre de réaction et Q_r et de l'enthalpie libre standard :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \mu_i \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) \end{aligned}$$

Sens d'évolution spontanée du système :

Au cours d'une évolution spontanée, $dG = \Delta_r G d\epsilon \leq 0$

- si $\Delta_r G < 0$ alors $d\epsilon > 0$: évolution dans le sens direct
- si $\Delta_r G > 0$ alors $d\epsilon < 0$: évolution dans le sens indirect
- si $\Delta_r G = 0$ alors $d\epsilon = 0$: système à l'équilibre qui ne évolue plus

Expression de K° en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) \text{ à l'équilibre : } \Delta_r G = 0 \text{ et } Q_r = K^\circ$$

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

Relation entre l'enthalpie libre de réaction et Q_r et K° :

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

La relation de van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Principe de modération de Le Châtelier :

”Par leurs effets, les déplacements d'équilibre tendent à atténuer leurs causes”

○ Thermodynamique de l'oxydoréduction :

L'enthalpie libre de demi-équation: $\Delta_{1/2}G$

Il faut écrire dans le sens de la réduction: ($Ox + ne^- = Red$) :

$\Delta_{1/2}G = -nFE$ avec F constante de Faraday (F=96500 C.mol⁻¹) et E le potentiel de Nerst

L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ d'une réaction d'oxydoréduction:

$$\Delta_r G^\circ = -nF(E_{ox}^\circ - E_{red}^\circ)$$

se retrouve par la combinaison linéaire des enthalpies de demi réactions

Expression de K° en fonction du potentiel standard :

$$K^\circ = 10^{n \cdot \Delta E^\circ / 0,06}$$