

③ Δ Partie 1 Chap. 50 1 Application du PP.

I / Description d'un Σ en réaction χ . → def: Σ fermé, isolé, $K \neq \emptyset \chi$
 - variable ext: Σ m mol, additive - variable int. def. m. vpt, Σ m, Dactin.
 - Poin. ferm: $\forall \chi$ int, = \forall (hors)

→ fraction molaire: $x_i^{\Sigma} = \frac{m_i^{\Sigma}}{\sum m_j^{\Sigma}}$, on a $\sum x_i^{\Sigma} = 1$ dans une f. α .

→ Transformate $\Sigma \varphi \chi$.

• 1 → 2, def monomère / monomère ($P_e = cte$) Δ stoechi.

• Σ isochor, vcte; Σ monomère "piston".

• Eq Bilan, ξ : $\sum \nu_i A_i = 0$, $\xi = \frac{m_i - m_{i0}}{\nu_i}$ et $d\xi = \frac{dm_i}{\nu_i}$

→ PP @ Δ.

• état 1 → 2: $\Delta U = W_{12} + Q_{12}$ / $dU = \delta W + \delta Q$.

• W: $\delta W = -P_{ext} dV \rightarrow W = - \int_1^2 P_{ext} dV$.
 (. travaux elect. q.)

→ $\left\{ \begin{array}{l} \text{isochor } W=0 \\ \text{monomère } W = -P_{ext} \Delta V \end{array} \right.$

• Q et def H: $Q = \Delta U - W$

$$Q = \Delta U - \int_1^2 P_{ext} dV$$

• isoch: $Q = \Delta U$

• monom. $Q = \Delta U + P_e \Delta V = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = \Delta h$

II Etat standard: grandeurs molaires standard

→ const. (l'atm) PK: $E S^\circ$ à T et état φ : P fixe à $P^\circ = 1 \text{ bar}$!

$E S^\circ$ gaz à T = Etat du GP à T sous P°

$E S^\circ$ const on φ cond, pur ou mélangé, à T = E de α const pur, dans le même état φ à T sous P°

→ $E S^\circ$ de référence d'un élément X_i (Δ) K simple = K pur cristallin 1 atm.

$E S^\circ R$ d'un élément à T est l' $E S^\circ$ de son état d'aggrégation le plus stable @ à T

où l'état d'aggrégation d'un élément recouvre son état φ et sa structure à l'état solide ou son atomisation à l'état gazeux ($\varphi = T$)

→ Δ Carbono ER est le carbone graphite C_{gr}
 • K pur simple de $T_{eb} < 25^\circ C$ (gazeux à $25^\circ C$ sous P°) l'ER est C
 • K simple diatomique gazeux, $\forall T$ ($O_2(g), N_2(g) \dots$)
 • si plusieurs K simples à (g), on choisit l'espèce d'atomes la plus faible présente en grand q.té

III Grands modules particuliers, Th Euler.

→ K pur, grand m, grand m°.

X grand extensive, pour un K pur, on associe X_m^* grand module intensive / $X = \sum m_i X_m^*$
 puis grand m°, X_m^* est X_m^* du K pur dans son ES°. (X_m^* strict T)

→ Enthalpie m et Enthalpie m°. Σm_i module (P, T): $H(T, P, m) = \sum m_i H_m^*(T, P)$

⊕ si GP, tel loi de Raoult ⇒ H de T donc $H_m^*(T, P) = H_m^*(T) \cdot \forall P$.

⊕ si P cond, influence P ≪ faible, on a aussi:

→ Mélange Van der Waals mise en évidence avec Méthanol: $\frac{p}{p^0} \rightarrow$ volume m partiel
 on observe, à l'⊕ limit de mélanges, $dV = V_{m,Te} \cdot dm_i$

defini à TP fixe $V_{m,Te} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, m_j \neq i}$

⇒ Pour un mélange de composition (m_1, \dots, m_j)

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j \neq i}$$

ii

$$f(T, P, comp)$$

Cas général: Grand m partiel $X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, m_j \neq i}$

et on a $\sum m_i X_{m,i} = X(T, P, comp)$ Th Euler

Ex Mélange des GP $V(T, P, C) = \left(\sum m_i \right) \frac{RT}{P}$ car $V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j \neq i} = \frac{RT}{P}$

Soit finalement $V = \sum m_i V_{m,i}^*$

A liquide, Euler: $V = \sum m_i V_{m,i}$ mais $V_{m,i} \neq V_{m,i}^*$

→ Cas particuliers Enthalpie de mélange

$$H = \sum m_i H_{m,i}$$

$H_{m,i} = H_{m,i}(T, P, C)$ car: (g) → $H_{m,i} = H_{m,i}^*$
 si (g) = GP (C'est G cas)

et si influence pression négligeable → $H_{m,i}^* = H_{m,i}^0$ mélange idéal $H_{m,i} = H_{m,i}^*$

⇒ $H = \sum m_i H_{m,i}^0$ (FPC) (⚠ Faux pour G.)

IV Σ fermé siège d'une réaction X.

→ H enthalpie de Σ: composition (α ξ): $m_i = m_{i0} + \nu_i \xi$

et $H(T, P, C) = \sum m_i H_{m,i} = \sum m_i H_{m,i}^* = \sum m_i H_{m,i}^0$

⇒ $H(T, P, C) = \sum (m_{i0} + \nu_i \xi) H_{m,i}^0 = f^0$ affine de ξ

→ Grandeurs de réaction et grandeurs de réaction

• enthalpie de réaction: $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ ($\forall X \text{ ext}, \Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$)

(Δ variables de Dardou: (T, P, ξ) au voisinage de G: l'obs (T, P, m_i - m_p)

Comme $H(T,P,\xi) = \sum_i (m_{i0} + \nu_i \xi) H_{mi}^*$, $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{mi}^*$

(Δ $X(T,P,\xi) = \sum_i (m_{i0} + \nu_i \xi) X_{mi}(T,P,\xi)$)

• Grandeurs standard: $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i H_{mi}^\circ$ mais: $X^\circ(T,\xi) = \sum_i (\nu_i \xi m_{i0}) X_{mi}^\circ$

⊕ $\sum_i \nu_i X_{mi}^\circ \leftarrow \left(\Delta_r X^\circ = \sum_i \nu_i X_{mi}^\circ \right)$

→ sans φ de Δ_rH°, G.

1 → 2 mesurements et caractérisation

1 (P₁, T₁) → 2 (P₂, T₂)

ΔH = G et on exprime ΔH en f° paramètres de réaction X.

* chemin à T et P constantes:

$dH = \frac{\partial H}{\partial T} dT + \frac{\partial H}{\partial P} dP + \frac{\partial H}{\partial \xi} d\xi$

$dH = \Delta_r H d\xi \Rightarrow$

$\Delta H = \int \Delta_r H d\xi$ au $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T)$

- ⊕ signe de Δ_rH°
- < 0 exothermique
- > 0 endothermique
- = 0 athermique

$\Delta H \approx \Delta_r H^\circ(T) \xi \text{ eq} = G$

Utilisation des grandeurs tabulées: Gg enthalpies partielles

→ Loi de Hess $\text{CO}_g + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\Delta_r H_1^\circ} \text{CO}_2 \text{ g}$ } Exprimer $\Delta_r H_1^\circ$ en f° et 3

$\Delta_r H_1^\circ = \sum \nu_i H_{mi}^\circ = H_{m1}^\circ(\text{CO}_2) - H_{m2}^\circ(\text{O}_2) - H_{m3}^\circ(\text{CO}_g) = \Delta_r H_2^\circ + \Delta_r H_3^\circ$

$\Rightarrow \text{Eqd}(1) = \alpha(2) + \beta(3), \Delta_r H_1^\circ = \alpha \Delta_r H_2^\circ + \beta \Delta_r H_3^\circ$

→ Enthalpie de formation Δ_fH°.

Δ Ellingham: hyp: $\Delta_r H^\circ(T) = \text{cte} \forall T$. $\left(\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum \nu_i C_p^\circ \text{ qui s'intègre à deux ordres de Kuchoff.} \right)$

Reac° de f°: Eq bilan associés à la formation d'un mol à partir de ses éléments pris à T dans un ES°R.

⊕ Δ. $\Delta_r H^\circ(\text{CO}_g) = 0 \dots$

→ Application, Loi de Hess... Rang: A → B Δ_rH₁°
B → A -Δ_rH₁°

... Loi de Hess $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i1}^\circ$

→ q19 H₂ sareu:

⚠ Von gar! ⚠

