Les grandeurs de réaction

T1 – Thermochimie – Chapitre 2

I. Définitions

$$\xi = \frac{n_i - n_0}{\nu_i} \qquad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \qquad \tau = \frac{\xi}{\xi_{max}}$$

$$\boxed{X_i^0 = X_m(\mathrm{B}_i, T, P^0)}$$

$$\boxed{\Delta_r X(T,P,\xi) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum \nu_i \bar{X}_i}$$

$$\boxed{\Delta_r X_a^0(T) = \sum \nu_i X_i^0}$$

ξ (mol) : avancement
n_i (mol) : quantité de constituant B_i à t
n_0 (mol) : quantité de constituant B_i à $t = 0$

X_i^0 : grandeur standard du constituant B_i
$\Delta_r X_a(T,P,\xi)$: grandeur de la réaction
$\Delta_r X_a^0(T)$: grandeur standard de la réaction (a)

II. Réactions homologuées

Notation		Nom	Équation (*es* = etat stable à *T*)
$\Delta_f X^0(\mathrm{A}_a\mathrm{B}_b\mathrm{C}_c, etat, T)$	f	Formation	$a\mathrm{A}_{(es)} + b\mathrm{B}_{(es)} + c\mathrm{C}_{(es)} = \mathrm{A}_a\mathrm{B}_b\mathrm{C}_{c\ (etat)}$
$\Delta_{at} X^0(\mathrm{A}_a\mathrm{B}_b\mathrm{C}_c, etat, T)$	at	Atomisation	$\mathrm{A}_a\mathrm{B}_b\mathrm{C}_{c\ (etat)} = a\mathrm{A}_{(es)} + b\mathrm{B}_{(es)} + c\mathrm{C}_{(es)}$
$\Delta_c X^0(B, etat, T)$	c	Combustion	$\mathrm{B}_{(etat)} + x_1 O_{2\ (g)} = x_2 CO_2 + x_3 D_{(es)}$
$\Delta_{hyd} X^0(\mathrm{B}, T)$	hyd	Hydratation	$\mathrm{B} = \mathrm{B}_{(aq)}$
$\Delta_{fus} X^0(\mathrm{B}, T)$	fus	Fusion	$\mathrm{B}_{(s)} = \mathrm{B}_{(l)}$
$\Delta_{vap} X^0(\mathrm{B}, T)$	vap	Vaporisation	$\mathrm{B}_{(l)} = \mathrm{B}_{(g)}$
$\Delta_{sub} X^0(\mathrm{B}, T)$	sub	Sublimation	$\mathrm{B}_{(s)} = \mathrm{B}_{(g)}$
$\Delta_{trs} X^0(\mathrm{S}_\alpha \rightarrow \mathrm{S}_\beta, T)$	trs	Transition de phase	$\mathrm{S}_{\alpha\ (s)} = \mathrm{S}_{\beta\ (g)}$

III. Calcul des grandeurs standard de réactions

Réactions liées	$\boxed{(1) = a\ (2) + b\ (3) \quad \Rightarrow \quad \Delta_r X_1^0(T) = a\ \Delta_r X_2^0(T) + b\ \Delta_r X_3^0(T)}$
Loi de Hess	$\boxed{\Delta_r X_a^0(T) = \sum \nu_i\ \Delta_f X^0(\mathrm{B}_i, etat, T)}$ $etat$ = état de B_i dans (a)
Kirchhoff	$\boxed{\frac{d\Delta_r H_a^0(T)}{dT} = \sum \left(\nu_i C_{p,i}^0\right)_a} \Rightarrow \Delta_r H_a^0(T_2) = \Delta_r H_a^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \left(\nu_i C_{p,i}^0\right)_a dT$ $\boxed{\frac{d\ \Delta_r S_a^0(T)}{dT} = \sum \frac{\left(\nu_i C_{p,i}^0\right)_a}{T}} \Rightarrow \Delta_r S_a^0(T_2) = \Delta_r S_a^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum \left(\nu_i C_{p,i}^0\right)_a \frac{dT}{T}$
Relations entres $\Delta_r X^0(T)$	$\boxed{G_m = H_m - TS_m} \Rightarrow \Delta_r G_a^0(T) = \Delta_r H_a^0(T) - T\Delta_r S_a^0(T)$ $\boxed{\frac{d\left(\frac{G_m}{T}\right)}{dT} = -\frac{H_m}{T^2}} \Rightarrow \frac{d\left(\frac{\Delta_r G_a^0(T)}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_a^0(T)}{T^2} \Rightarrow \frac{\Delta_r G_a^0(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta_r G_a^0(T_1)}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r H_a^0(T) \frac{dT}{T^2}$ $\boxed{\frac{dG_m}{dT} = -S_m} \Rightarrow \frac{d\Delta_r G_a^0(T)}{dT} = -\Delta_r S_a^0(T) \Rightarrow \Delta_r G_a^0(T_2) = \Delta_r G_a^0(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r S_a^0(T)\ dT$ $H_m = U_m + PV_m \Rightarrow \boxed{\Delta_r H_a^0(T) = \Delta_r U_a^0(T) + \sum \nu_{i,gaz} RT}$

Remarques :

- $\Delta H_f^0(B_i$, etat stable de B_i à $T, T) = 0$
- Pour les mélanges idéaux, $\Delta_r H = \Delta_r H^0$ et $\Delta_r U = \Delta_r U^0$.