

Phase :

Une phase est une région de l'espace dans laquelle les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. Si les grandeurs sont constantes, on parle de phase uniforme.

Etat standard d'un corps pur:

L'état standard est défini à toute température sous la pression standard P° (1 bar). Pour un gaz, c'est le gaz parfait de même formule chimique, pour un corps condensé, c'est le corps pur.

Etat standard de référence d'un élément chimique :

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

Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition, sous 1 bar, inférieure à 25°C , l'état de référence est le gaz parfait diatomique sous un bar, quelle que soit la température. C'est le cas pour les éléments H, N, O, F et Cl. Pour le carbone, l'état de référence est le graphite à toute température.

Dans le cas où il existe plusieurs corps simples stables de l'élément à l'état gazeux, l'état de référence est la forme de plus faible atomicité, présente en quantité notable à l'ébullition sous 1 bar.

Dans tous ce qui suit, on suppose disposer d'un système fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur) de corps en évolution chimique. Cette évolution peut être décrite par un seul bilan.

Avancement de la réaction :

Soit un système chimique décrit par un bilan de la forme $\nu_i A_i + \dots \longrightarrow \nu_j A_j + \dots$

Les nombres stœchiométriques ν sont algébriques (négatif pour un réactif, positif pour un produit). Ce sont des nombres sans dimension. Soit n_i la quantité de matière d'un des constituants en réaction du système. Par définition, l'avancement de la réaction x est tel que $dx = dn_i / \nu_i$.

Le signe de x est quelconque. x est une grandeur dimensionnée, x se mesure en mole.

Remarque : seuls les n_i sont des grandeurs observables. Un même système peut-être décrit par des bilans linéairement dépendants. Seul le produit $\nu_i dx$ est indépendant du choix du bilan alors que dx et ν_i en dépendent.

Grandeur de réaction :

Soit X une grandeur extensive du système ($H, U, V \dots$) La grandeur de réaction $\Delta_r X$ est définie par la dérivée de X par rapport à x à T et P constantes. L'opérateur de Lewis Δ_r signifie dériver par rapport à l'avancement à T et P constantes. La grandeur $\Delta_r X$ est intensive (par mole de bilan écrit ainsi...).

Par exemple, pour un bilan entre gaz parfaits : $\Delta_r H = \sum \nu_i H_{i,m}$. m pour molaire.

Grandeur standard de réaction :

C'est la grandeur $\Delta_r H$ évaluée dans les conditions standards. Par exemple, pour un bilan entre gaz parfaits : $\Delta_r H^\circ = \sum v_i H_i^\circ$. Comme, pour un gaz parfait $H_m = H^\circ$, il se trouve que dans ce cas, $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$. Ce n'est pas toujours le cas.

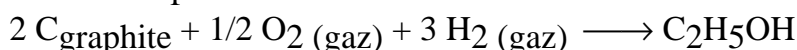
Enthalpie standard de formation d'un corps pur : $\Delta_f H^\circ$

C'est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce corps à l'aide des éléments dans leur état standard de référence à cette T.

Exemples :

Le $\Delta_f H^\circ$ de CO_2 est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction $\text{C}_{\text{graphite}} + \text{O}_2 (\text{gaz}) \longrightarrow \text{CO}_2$.

Le $\Delta_f H^\circ$ de l'éthanol est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction :



Le $\Delta_f H^\circ$ de H_2 est nul car c'est un corps pur de référence.

Comme H est une fonction d'état, pour un bilan chimique quelconque, $\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H_i^\circ$ des corps en réaction.

Enthalpie standard de liaison ou de dissociation d'une molécule diatomique:

C'est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de destruction de la liaison en deux atomes à l'état gazeux et sans interactions entre les particules.

C'est une transformation endothermique.

Enthalpie (ou énergie) de liaison :

L'enthalpie ou l'énergie de la liaison A-B, notée E_{AB} , est la valeur moyenne des enthalpies de dissociation de cette liaison, calculée sur un ensemble de composés comportant cette liaison

Les énergies de liaison sont des grandeurs positives.

Enthalpie standard d'ionisation :

C'est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à l'état gazeux sous pression quasiment nulle :
atome \longrightarrow atome⁺ + e⁻. Ce bilan est endothermique.

Enthalpie standard d'attachement électronique :

C'est le $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à l'état gazeux sous pression quasiment nulle :
atome + e⁻ \longrightarrow atome⁻.

Ce bilan n'est observable que si il est exothermique.