

Procédés Chimiques

1. Equilibres chimiques

✓ Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \frac{\delta U}{\delta \xi} = \frac{\delta H}{\delta \xi} = \frac{\delta G}{\delta \xi} = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i$$

$$\nu_i = \frac{\delta n_i}{\delta \xi}$$

✓ Potentiel chimique

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$$

✓ Enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i^\circ$$

✓ Constante d'équilibre standard

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{R T} \Leftrightarrow K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{R T}}$$

✓ Loi de Van't Hoff

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

✓ Gibbs - Helmholtz

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

✓ Relations entre les $\Delta_r Y^\circ$

$$\Delta_r S^\circ = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + p^\circ \cdot \Delta_r V^\circ$$

✓ Capacités thermiques standards de réaction

$$\Delta_r C_p^\circ = \frac{d\Delta_r H^\circ}{dT}$$

$$\frac{\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}$$

2. Optimisation des procédés chimiques

✓ Influence de T

$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow$ endothermique (K° croît avec T)

$\Delta_r H^\circ < 0 \Rightarrow$ exothermique (K° décroît avec T)

✓ Influence de $\Delta_r G$

$Q > K^\circ, \Delta_r G > 0 \Rightarrow$ La réaction évolue vers la gauche (ξ décroissants)

$Q < K^\circ, \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ La réaction évolue vers la droite (ξ croissants)