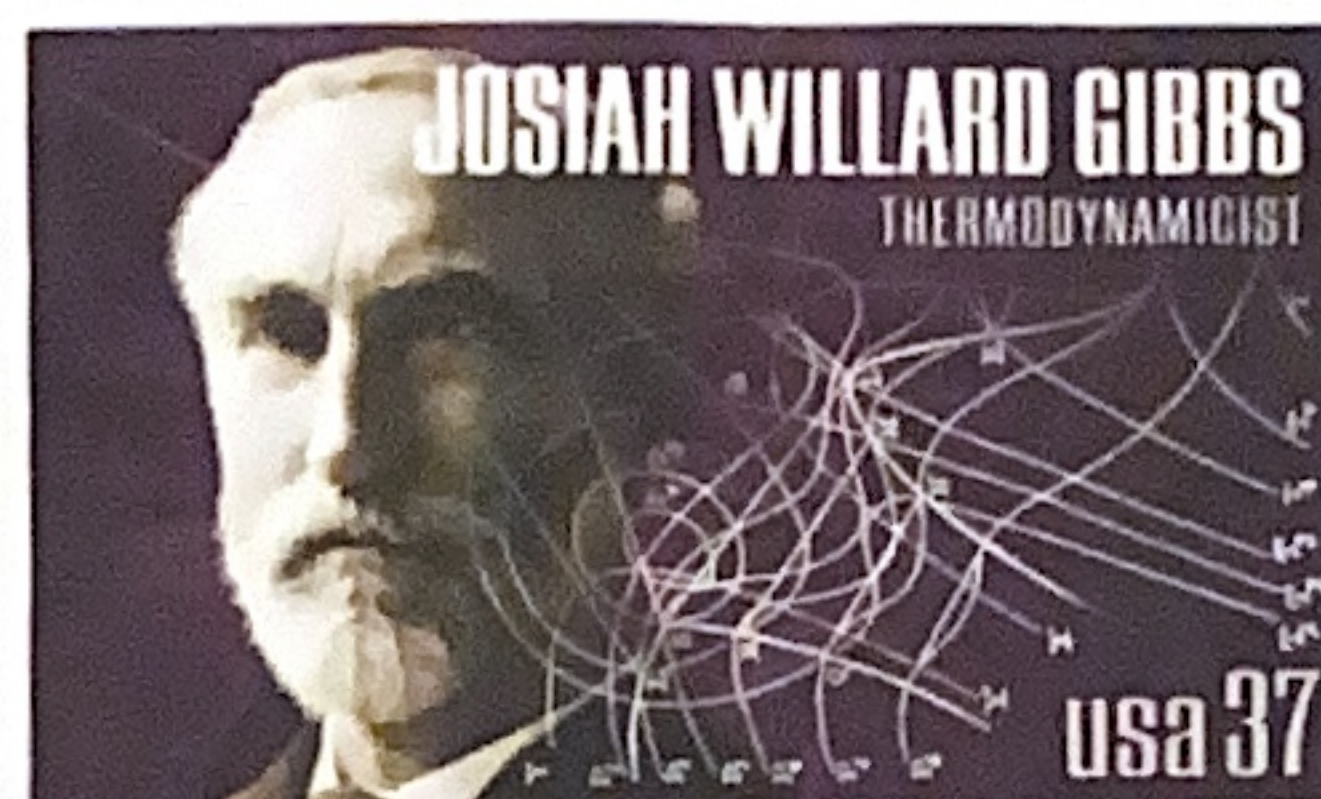


II - Enthalpie libre

1 - Définition :

On appelle enthalpie libre, ou **fonction de « Gibbs »** la grandeur $G \equiv H - TS$

Soit $G = U + PV - TS$ donc $dG = \overset{\text{1er principe}}{\delta Q^e - P_{ext}dV} + PdV + VdP - TdS - SdT$ or $\delta W = \delta W_p + \delta W_{utile}$



$\delta Q^e = T_{ext}dS - T_{ext}\delta S^c$
2nd principe



$dG = (T_{ext} - T) dS + (P - P_{ext}) dV + VdP - SdT - T_{ext} \delta S^c$ dans le cas général

$$dS = \frac{\delta Q^e}{T_{ext}} + \delta S^c \quad \text{Chut !!}$$

On peut toujours supposer un chemin fictif réversible : $T_{ext} = T$, $P_{ext} = P$ et $\delta S^c = 0$
Soit l'**identité thermodynamique** :

$dG = VdP - SdT$ Toujours vraie

On en tire les identités :

$$S \equiv - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Rq : Seules P et T sont des variables intensives.

2 - Potentiels thermodynamiques

On appelle **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui sera **minimum à l'équilibre**. On peut ainsi penser à la neg-entropie $-S$, car l'entropie est maximale à l'équilibre. Toutefois cela ne concerne que des systèmes isolés.

Selon les contraintes expérimentales que l'on s'impose, les physico-chimistes ont construit quantités de potentiels thermodynamiques qui traduisent les 1er et 2nd principes pour rendre minimum une certaine fonction d'état dans ce contexte expérimental.

En chimie les transformations seront principalement **isobare** et **isotherme** $\Rightarrow$ **P et T sont les variables canonique de G**

3 - Transformation isobare et isotherme

On a par hypothèse une évolution quasi-statique avec pression et température extérieures constantes soit :

- équilibre du système avec sa frontière : $T_{ext} = T$ et $P_{ext} = P$
- P et T constantes : $dT = 0$ et $dP = 0$

De fait : $dG = - T_{ext} \delta S^c$

Rq : cas plus général $\rightarrow dG = - T_{ext} \delta S^c + \delta W_{utile}$
(pile)

On comprends ainsi que l'enthalpie libre G ou fonction de « Gibbs » est la grandeur idéale pour déterminer le sens d'évolution d'une transformation Thermodynamique à T_{ext} et P_{ext} fixées. En effet d'après le second principe $\delta S^c > 0$ donc un tel système évoluera toujours de façon à ce que $dG < 0$

- **Sens d'évolution** d'une $Tf^\circ Q_\Delta$ à T_{ext} et P_{ext} fixées : $dG < 0$
- **Condition d'équilibre** d'un ΣQ_Δ à T_{ext} et P_{ext} fixées : $dG = 0$

Ce cadre d'étude thermodynamique est très fréquent, d'où l'intérêt de la **fonction de Gibbs G** que l'on peut qualifier de **potentiel thermodynamique** pour l'étude des $Tf^\circ Q_\Delta$ **isotherme** et **isobare**.

Les Potentiel Q_Δ

C'est avant tout la traduction des 2 principes sur le choix de paramètres expérimentaux fixés.

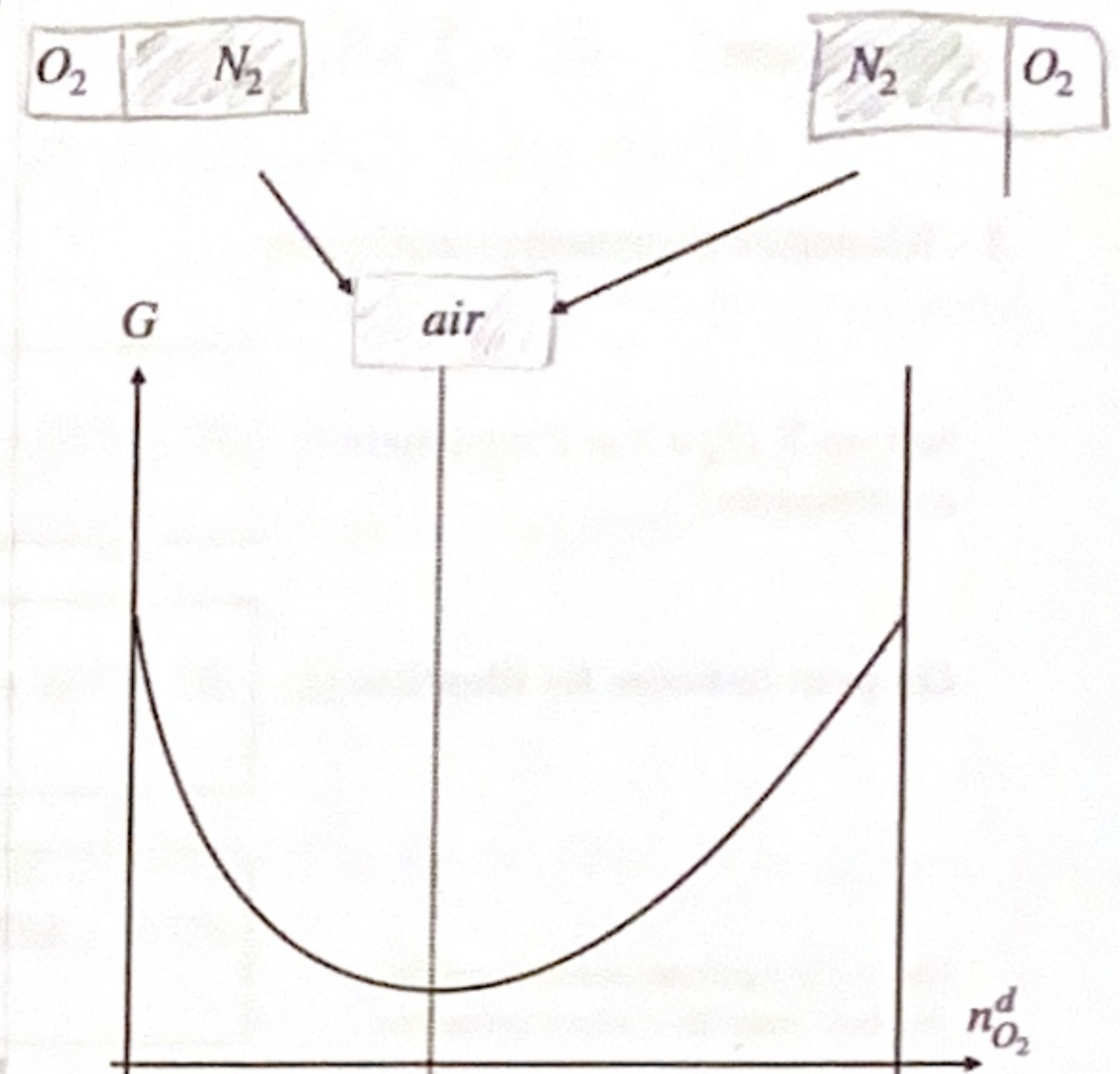
Exemple : mélange de GP à T et P fixées : $N_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie. Le deuxième principe de la thermodynamique est un principe d'évolution de toute transformation spontanée. Un équilibre thermodynamique est atteint lorsque l'entropie globale du système thermodynamique étudié et du milieu extérieur atteint un maximum.

Les potentiels thermodynamiques permettent de traduire cette évolution dans des transformations soumises à des contraintes particulières et ont pour avantage de ne faire intervenir que des caractéristiques du système étudié dans leur calcul. Un potentiel thermodynamique du système thermodynamique décroît lors d'une transformation spontanée et atteint un minimum à l'équilibre. Le tableau suivant présente les potentiels thermodynamiques.

Potentiels thermodynamiques			
Nom	Notation	Définition	Variables naturelles
Énergie interne	U	$dU = \delta W + \delta Q$	$V, S, \{n_i\}$
Énergie libre ou énergie de Helmholtz ⁶	A ou F	$U - TS$	$V, T, \{n_i\}$
Enthalpie	H	$U + PV$	$P, S, \{n_i\}$
Enthalpie libre ou énergie de Gibbs ⁷	G	$U + PV - TS$	$P, T, \{n_i\}$
Grand potentiel ou potentiel grand canonique ou énergie libre de Landau	Φ_G ou Ω	$U - TS - \sum_i \mu_i n_i$	$V, T, \{\mu_i\}$

Évolution spontanée des systèmes thermodynamiques			
Paramètres constants	Potentiel thermodynamique Φ	Condition d'évolution spontanée $dS + dS_{ext} \geq 0$	Condition d'équilibre $S + S_{ext}$ atteint un maximum
V volume S entropie	U Énergie interne	$dU \leq 0$	U atteint un minimum
P pression S entropie	H $= U + PV$ Enthalpie	$dH \leq 0$	H atteint un minimum
V volume T température	F $= U - TS$ Énergie libre	$dF \leq 0$	F atteint un minimum
P pression T température	G $= U + PV - TS$ $= H - TS$ Enthalpie libre	$dG \leq 0$	G atteint un minimum



III - Transformation chimique au sein d'un système thermodynamique

1 - Grandeurs molaires

α - Grandeur molaire au sein d'un système pur et monophasé

Définition : soit Z une fonction d'état extensive au sein d'un système Q_Δ pur et monophasé, alors on définit la grandeur molaire Z_m associée à Z par :

$$Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P}$$

sh. Euler.

Démo :

$$Z_i = n_i Z_{m,i} \longrightarrow \frac{\partial Z_i}{\partial n_i} = Z_{m,i}$$

*↑
fct de la composition*

β - Grandeur molaire partielle

Lors d'une Tf° $\varphi - \chi$ le système contient différentes espèces* et les grandeurs dépendent des quantités de matière n_i en plus de T et P. Soit $Z = Z(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) = Z(T, P, n_i)$. On doit alors associer une grandeur molaire à chacune des espèces.

Définition : On définit la grandeur molaire partielle $Z_{m,i}$ de Z associée à l'espèce i par : $Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i}$

* Réactions χ
Mélanges binaires ou autre
Alliages

Conséquence de l'extensivité de Z

Théorème d'Euler :

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i}$$

γ - Différentielle totale exacte de la fonction d'état

L'intérêt de ces grandeurs molaires partielles est d'écrire la différentielle de la fonction d'état en fonction des variations des différentes quantités de matière.

Soit : $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} dn_i$ ou encore

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \sum_i Z_{m,i} dn_i$$

2 - Grandeurs de réaction

Définition :

Soit un ΣQ_Δ à T et P contenant N constituants χ et au sein duquel se déroule une réaction $\varphi - \chi$:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

On a défini la grandeur de réaction $\Delta_r Z$ par :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

cf chap I

$$z_{m,i} = \frac{z_i}{n_i} = \frac{\partial z}{\partial n_i} \bigg|_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$dz_{T,P} = \sum_i z_{m,i} dn_i = \left(\sum_i z_{m,i} \nu_i \right) d\xi$$

$\Delta_r z$

A démontrer : $\Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m,i}$

3 - Identités thermodynamiques

Soit un ΣQ_Δ à T et P contenant N constituants χ :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

On peut ré-écrire les identités Q_Δ

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Rq : Il n'y a pas nécessairement de réaction entre les espèces présentes.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Soit lors d'une réaction χ :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \Delta_r U d\xi \\ dH &= TdS + VdP + \Delta_r H d\xi \\ dG &= VdP - SdT + \Delta_r G d\xi \end{aligned}$$

$$\Delta_r \cdot = \sum_i \nu_i \cdot z_{m,i}$$

$$= \frac{\partial \cdot}{\partial \xi}$$

4 - Identité Q_Δ et potentiel χ

Soit un système Q_Δ contenant N espèces χ en quantité de matière n_i et à T et P, on a l'identité Q_Δ sur le potentiel Q_Δ ou enthalpie libre G qui s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

On appelle **potentiel chimique** à T et P :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

de sorte que

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

↪ intensif.

Il s'agit de l'**enthalpie libre molaire partielle** de l'espèce i dans les conditions d'étude : $\mu_i(T, P, n_j) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = G_{m,i}(T, P, n_j)$

Le caractère **extensif** du potentiel ~~chimique~~ G permet d'écrire le potentiel total comme la somme de ceux de ses constituants :

$$G(T, P) = \sum_i n_i \mu_i$$

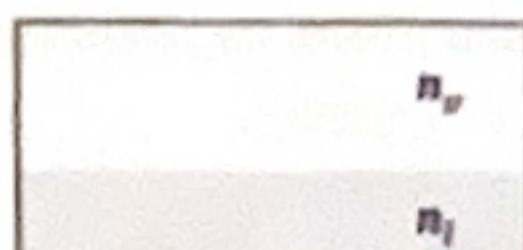
Application : La connaissance de l'ensemble des potentiels chimiques des différents constituants du mélange réactionnel à T et P fixées par l'opérateur permet de déterminer le sens de la réaction [signe de $d\xi$] puisque par définition du potentiel thermodynamique $dG \leq 0$

Exemple : Équilibre liquide vapeur de l'eau [corps pur diphasé]

Exemple

Mise en contact d'eau liquide (quantité de matière n_l) et gazeuse (n_v) dans un réacteur fermé maintenu à la température $T_{exp} = 298 \text{ K}$ et à la pression $P_{exp} = 1 \text{ bar}$ constantes.

PEUT-IL Y AVOIR ÉQUILIBRE DANS CES CONDITIONS ?



$$dG = \mu_l(T_{exp}, P_{exp}) dn_l + \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) dn_v$$

Le système étant fermé, la quantité de matière totale reste constante.

$$n_l + n_v = n_{tot} = \text{cste} \Rightarrow dn_l + dn_v = 0 \Rightarrow dn_l = -dn_v$$

$$dG = \left(\mu_l(T_{exp}, P_{exp}) - \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) \right) dn_l$$

$$\begin{cases} \mu_l(T_{exp}, P_{exp}) = -273,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) = -228,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

$$\mu_l(T_{exp}, P_{exp}) - \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) \neq 0 \Rightarrow dG \neq 0 \text{ Pas d'équilibre.}$$

Exemple : Équilibre liquide vapeur de l'eau [corps pur diphasé]

QUEL EST LE SENS D'ÉVOLUTION DU SYSTÈME ?

$$dG = \left(\mu_l(T_{exp}, P_{exp}) - \mu_v(T_{exp}, P_{exp}) \right) dn_l$$

Par définition d'un potentiel thermodynamique

$$\leq 0 \quad = -44,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leq 0 \quad \geq 0$$

= constante Formation d'eau liquide

$dG \neq 0$

Formation d'eau liquide tant qu'il reste de l'eau sous forme vapeur :

REACTION TOTALE (rupture d'équilibre)

Propriété

Pour deux constituants A et B, à température T et pression P fixées, il y a :

- Equilibre $A \rightleftharpoons B$ si $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$.
- Transformation $A \rightarrow B$ si $\mu_A(T, P) > \mu_B(T, P)$.
- Transformation $A \leftarrow B$ si $\mu_A(T, P) < \mu_B(T, P)$.

Le constituant le plus stable est celui de potentiel chimique le plus faible dans les conditions de l'expérience (généralisable à des mélanges de N constituants).

potentiel thermodynamique

5 - Etude du corps pur* monphasé

Soit un système QA contenant un corps pur en quantité de matière n et à T et P.

L'identité QA sur le potentiel QA ou enthalpie libre G s'écrit ici plus simplement :

$$dG = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

On notera son potentiel chimique : $\mu^*(T, P) \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$ soit $dG = VdP - SdT + \mu^* dn$
[* signifiant corps pur]

Propriété : L'identité ci-dessus peut s'écrire en terme de potentiel chimique seulement $\rightarrow d\mu^* = V_m dP - S_m dT$

Démo : L'équation d'Euler se réduit en effet ici à $G = n\mu^*$

$$dG = dn\mu^* + n d\mu^*$$

$$Vdp - SdT + \mu^* dn$$

$$\text{Soit } d\mu^* = \frac{V}{n} dp - \frac{S}{n} dT$$

$$d\mu^* = -S_m dT + V_m dP$$

Version puristes

Démonstration

$$dG = -SdT + VdP + \mu^* dn$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial T} \quad (\text{Schwarz})$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} (\mu^*) = \frac{\partial}{\partial n} (-S) = -S_m$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P} \quad (\text{Schwarz})$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial P} (\mu^*) = \frac{\partial}{\partial n} (V) = V_m$$

$$\text{D'où } d\mu^* = \frac{\partial \mu^*}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu^*}{\partial P} dP = -S_m dT + V_m dP$$

IV - Equilibre et évolution d'un système $\varphi - \chi$

1 - Enthalpie libre de réaction

Soit un système $\varphi - \chi$ en évolution monobare et monotherme, et réalisant une réaction donnée : $\sum_i \nu_i A_i = 0$

On a alors : $dG = \cancel{VdP} - \cancel{SdT} + \Delta_r G(\xi) d\xi = \Delta_r G(\xi) d\xi$ soit $dG = \Delta_r G(\xi) d\xi$ Or le 2nd principe impose que $dG \leq 0$

On retrouve ainsi 3 cas concernant le sens de la réaction :

- | | | | |
|-----|-----------------------|------------|---|
| i | $\Delta_r G(\xi) = 0$ | $d\xi = 0$ | Le système est à l'équilibre : pas d'évolution des quantités de matière |
| ii | $\Delta_r G(\xi) < 0$ | $d\xi > 0$ | Le système évolue dans le sens direct : la quantité de matière des produits augmente |
| iii | $\Delta_r G(\xi) > 0$ | $d\xi < 0$ | Le système évolue dans le sens indirect : la quantité de matière des « produits » diminue |

L'objectif de cette partie sera donc de déterminer $\Delta_r G$ et surtout son signe !

2 - Détermination de $\Delta_r G$ à l'aide du Quotient réactionnel Q_r

On a vu en sup que le sens de réaction peut se déduire de Q_r et K^* , ou même son caractère totale si ce dernier est quantitatif.

Ex : $Q_r < K^* \Rightarrow$ sens direct et si $K^* > 10^4$ alors la réaction sera « probablement » totale.

En toute généralité on établit à l'aide des potentiels chimiques impliqués par la réaction que :

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^*(T) + RT \ln(Q_r)$$

Avec $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$

Démo :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i [\mu_i^0 + RT \ln(a_i)]$$

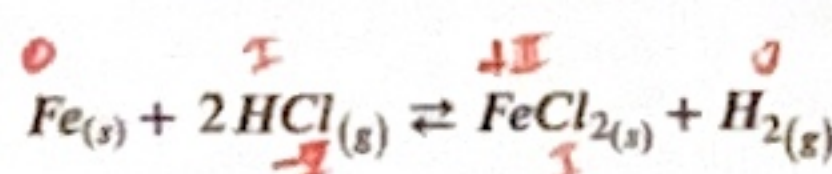
$$= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i)$$

$$= \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r) \quad \text{avec } Q_r \equiv \prod_i a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln(Q_r)$$

Exemple :

Réaction de corrosion du fer par l'acide chlorhydrique gazeux : débit de $HCl_{(g)}$ au travers d'une canalisation en $Fe_{(s)}$ maintenue à $T = 800^\circ C$.



Le fer est-il corrodé dans ces conditions ?

$$Q_r = \frac{a_{FeCl_2} a_{H_2}}{a_{HCl}^2 a_{Fe}}$$

$$= \frac{x_{H_2} P / P^0}{(x_{HCl} P / P^0)^2}$$

$$= \frac{x_{H_2} P^0}{x_{HCl}^2 P}$$

$$= \frac{x_{H_2}}{(1 - x_{H_2})^2} = \frac{0,25}{(0,75)^2} = 0,44$$

$$\rightarrow RT \ln Q_r = -7,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rightarrow \Delta_r G(T, P) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q_r$$

$$= 2,77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$T = 800^\circ C$

$H_{2(g)}$ et $HCl_{(g)}$

$P = P^0 = 1 \text{ bar}$

$x_{H_2} = 0,25$

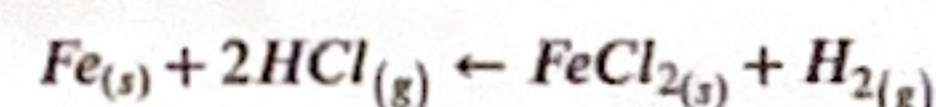
$$\Delta_r G^0(T = 800^\circ C) = 10,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Donnée du PB

L'enthalpie libre G étant le potentiel thermodynamique adapté à un système en évolution isotherme et isobare ne subissant que des forces de pression (le cas ici) : cette fonction est décroissante durant la transformation.

$$dG = \Delta_r G d\xi \Rightarrow d\xi < 0$$

$\begin{matrix} < 0 & > 0 \end{matrix}$ Evolution dans le sens indirect



Le fer n'est pas corrodé.

$\Delta_r G > 0 \Rightarrow$ consommation de H_2

$\Rightarrow x_{H_2} \downarrow \Rightarrow Q_r \downarrow \Rightarrow \Delta_r G \downarrow$

On ne peut pas avoir absence de $H_{2(g)}$

γ - Calcul de $\Delta_r G^*(T)$ à l'aide de $\Delta_r H^*$ et $\Delta_r S^*$

Sachant que $G \equiv H - TS$ on établit que pour toute transformation : $\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T)$

Démo :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P} = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T,P} - T \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T,P} \Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Soit dans les conditions standards $P = P^0$: $\Delta_r G^*(T) = \Delta_r H^*(T) - T\Delta_r S^*(T)$

On fera de plus l'hypothèse que $\Delta_r H^*$ et $\Delta_r S^*$ ne dépendent pas de la température (Approximation d'Ellingham) pour des variations raisonnables de celle-ci. Ainsi $\Delta_r G^*(T)$ devient une fonction affine de la température :

$$\Delta_r G^* = \Delta_r H^* - T\Delta_r S^*$$

Il nous faut donc connaître $\Delta_r H^*$ et $\Delta_r S^*$ pour la réaction étudiée :

Pour $\Delta_r H^*$:

$$\Delta_r H^* = \sum_i \nu_i H_{m,i}^* \quad \text{par principe}$$

Mais les enthalpies standards ne sont pas toujours connues.
En général cas on procède à nouveau par la loi de Hess :

$$\Delta_r H^* = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^*$$

PB : On ne connaît pas $H(0) = ?$
On utilise ainsi les variations d'enthalpie plutôt que l'enthalpie elle-même (Kirchhoff).

$$dH = c_p dT \quad ?$$

$$H_m = \int_0^T c_p dT + \boxed{H(0)} \quad \text{PB}$$

Pour $\Delta_r S^*$:

on aura toujours la possibilité d'utiliser les entropies molaires partielles, car celles-ci sont tabulées.

Soit :

$$\Delta_r S^* = \sum_i \nu_i S_{m,i}^*$$

- Le 3ème principe : $S(0) = 0$ pas d'entropie à 0K
- ainsi que la connaissance des capacités thermiques et des chaleurs latentes permet de les calculer (Démonstration cf-poly).

$$\delta Q = c_p dT \quad dS = \frac{c_p dT}{T}$$

$$S_m(T) = \cancel{S_m(0)} + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

3ème principe
 Q_Δ

Influence de la création d'entropie

A partir de la formule :

$$\Delta_r G^* = \Delta_r H^* - T\Delta_r S^*$$

On comprend qu'à $\Delta_r H^*$ fixé, une augmentation de $\Delta_r S^*$ favorise la réaction dans le sens direct.

Ainsi une réaction est favorisée dans le sens d'une augmentation du désordre microscopique.

Exemple : structure en double hélice de l'ADN vs calthrates de l'eau

[ici $\Delta_r H^* > 0$ mais faible $\rightarrow$ ré-organisation + rupture liaison hydrogène]

Les molécules d'eau sont plus organisées.

(Beaucoup de liaisons protiques-polaires avec les acides aminés centraux)

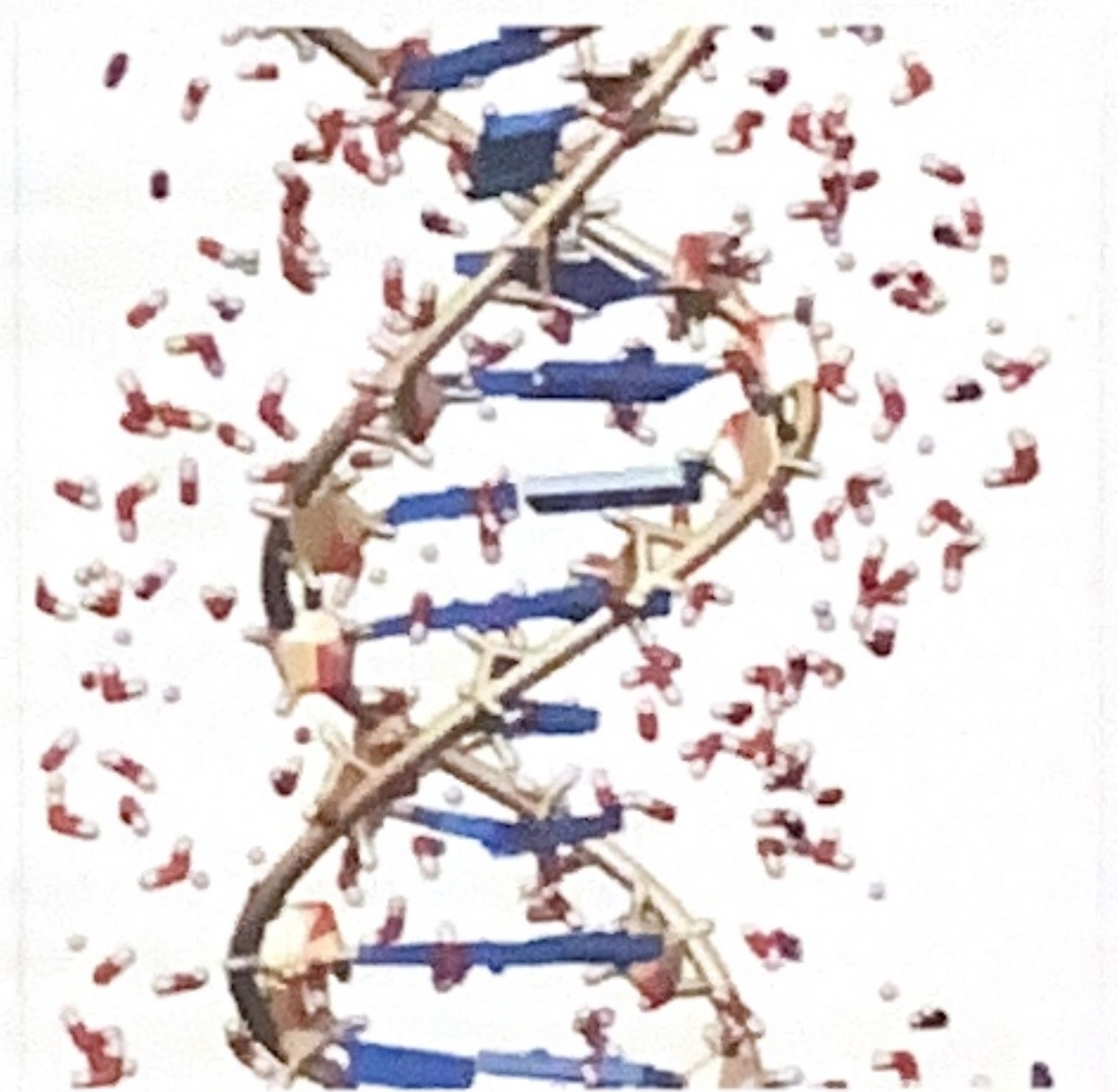


$$\Delta_r S^* > 0$$



Les molécules d'eau ne peuvent pas s'organiser

(Les liaisons polaires sont enfermées et l'extérieur est hydrophobe)



L'entropie de réaction domine le processus

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = - \frac{\partial}{\partial \xi} (S)$$

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

3 - Relation de Van't Hoff : influence de la température sur la constante d'équilibre

On a $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln(K^\circ)$ soit encore : $K^\circ(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}}$ qui montre l'effet de T seule sur la constante d'équilibre.

On peut quantifier l'effet d'une variation de la température sur la constante d'équilibre par son taux d'accroissement relatif,

c'est la relation de Van't Hoff :

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

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{dK^\circ}{K^\circ dT}$$

taux d'accroissement relatif

Démo: $\ln(K^\circ) = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT}$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = - \frac{1}{R} \left[- \frac{1}{T^2} \Delta_r G^\circ + \frac{1}{T} \frac{d \Delta_r G^\circ}{dT} \right] \approx \begin{cases} \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ \frac{d \Delta_r G^\circ}{dT} = - \Delta_r S^\circ \end{cases}$$

$$= - \frac{1}{R} \left[+ \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} + \frac{\Delta_r S^\circ}{T} - \frac{\Delta_r S^\circ}{T} \right] = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (\checkmark)$$

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

Relation de Gibbs-Helmholtz
Pour P fixée à P = P°

Conséquences :

Si $\Delta_r H^\circ > 0$	[endothermique]	$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} > 0$	$K^\circ(T) \nearrow$ quand $T \nearrow$
Si $\Delta_r H^\circ < 0$	[exothermique]	$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} < 0$	$K^\circ(T) \searrow$ quand $T \nearrow$
Si $\Delta_r H^\circ = 0$	[athermique]	$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = 0$	K° est indépendant de T

Une variation de température aura ainsi pour effet de modifier le quotient de réaction $Q_{r,eq}$ correspondant à l'état d'équilibre chimique sur système.

Rq : On peut penser la chaleur comme un produit de réaction au sens algébrique.

Exemple

Dissolution du chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$ dans l'eau $H_2O_{(l)}$.



$$\Delta_r H^\circ = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT}(T) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} > 0 \quad \text{Si } T \nearrow \text{ alors } \ln K^\circ \nearrow \text{ ie } K^\circ \nearrow$$

D'où $K^\circ > Q_r$.

En réaction, Q_r augmente (évolution dans le sens direct) pour atteindre à nouveau l'équilibre tel que qu'à l'état final $K^\circ = Q_r$:

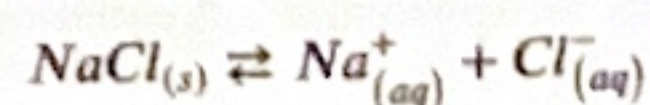
La dissolution du chlorure de sodium est ainsi favorisée à chaud

Au contraire, un abaissement de température T entraîne une diminution de la constante d'équilibre K° (telle que $K^\circ < Q_r$, en réaction le système diminue Q_r , évolution dans le sens indirect, pour retrouver un état d'équilibre tel que $K^\circ = Q_r$) :

La cristallisation du chlorure de sodium est ainsi favorisée à froid

1- Rupture de l'équilibre

Dissolution du sel de cuisine, le chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$ en solution aqueuse :



À l'équilibre, la solution est saturée en sel et : $K^o = \frac{[Na^+]_{eq}[Cl^-]_{eq}}{c^{o2}}$

Ce qui fixe la concentration maximale en espèces dissoutes, appelée solubilité :

$$s = [Na^+]_{eq} = [Cl^-]_{eq}$$

Cristaux de NaCl
(Du sel ...)



Solution saturée en sucre

Mais encore faut-il apporter initialement suffisamment de sel pour atteindre la saturation de la solution et donc l'équilibre chimique.

Si la quantité initiale de $NaCl_{(s)}$ est trop faible, celui-ci peut être entièrement dissout sans pour autant que la solution obtenue ne soit saturée.

L'équilibre de solubilité n'est pas atteint à l'état final.

Le système n'évolue plus, non pas parce qu'il aurait atteint l'équilibre mais parce qu'il n'y a plus de réactif à disposition pour alimenter la réaction chimique.

L'équilibre est alors rompu, la réaction est totale (l'intégralité du réactif a été consommée)

	$NaCl_{(s)}$	Na^+	Cl^-
Etat initial	n_0	0	0
Etat final (eq)	$n_0 - \xi_{eq}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}

$$H_{7p} : n_0 - \xi_{eq} > 0$$

$$K_s = \left(\frac{\xi_{eq}}{Vc^o} \right)^2$$

$$s = \frac{\xi_{eq}}{V} = \sqrt{K_s}$$

L'équilibre est atteint si $n_0 \geq sV = V\sqrt{K_s}$.

$$Rq : Si \quad \xi_{eq} = n_0 \Rightarrow \frac{\xi_{eq}}{V} = [Na^+] = [Cl^-] \leq s$$

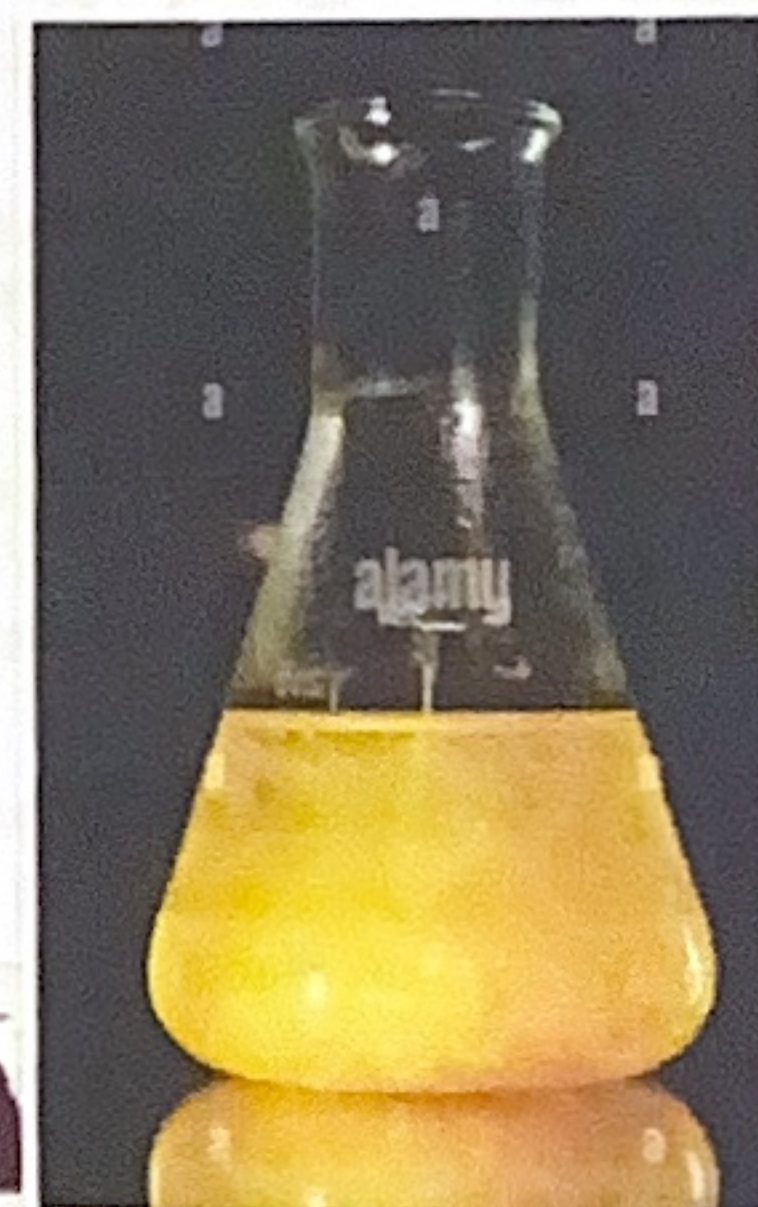
Rupture de l'éq

Pour obtenir de gros cristaux :

- On chauffe pour augmenter K_s -> solution initiale sursaturée
- Refroidissement lent

Iodure de plomb :

La pluie d'or !

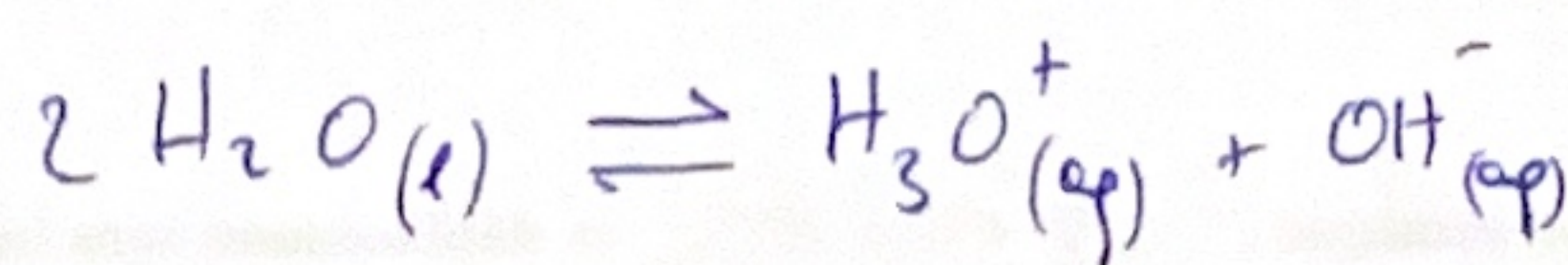


50 jours dans le sulfate de cuivre



2 - Equilibre en solution

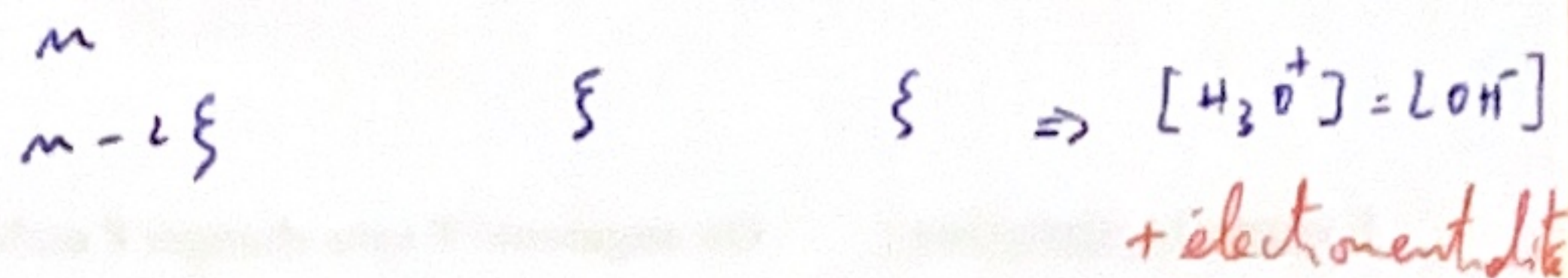
* ex: Autoprotolyse de l'eau:



d'équilibre $K^0(T) = Q_r = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{c_0} = \left(\frac{c}{c_0}\right)^2 \Rightarrow \frac{c}{c_0} = \sqrt{K^0}$

à $K^0(298) = 10^{-14} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{pH} = -\log_{10}([\text{H}_3\text{O}^+]) = 7$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K^0}$



VII - Application : Optimisation QΔ d'un procédé χ

On souhaite pouvoir optimiser, c-à-d augmenter le rendement, d'une réaction de synthèse en jouant sur les différents paramètres qui entrent en jeu. Pour cela il faut réussir à déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens direct (supposé sens d'intérêt). On a donc :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^*} \right) < 0 \text{ et l'optimisation du procédé va consister (sur le plan thermodynamique) à diminuer encore } \Delta_r G$$

Pour cela on peut tenter :
- de jouer sur la température pour augmenter $K^*(T)$ à composition fixée
- de jouer sur les activités a_i : Pression, composition pour diminuer Q_r

Dans tous les cas il s'agit de montrer que l'on a diminué $\Delta_r G$ pour pousser la réaction dans le sens direct.

Attention : il ne s'agit ici que du **contrôle thermodynamique de la réaction**, les aspects cinétiques peuvent parfois s'avérer prédominants.

1 - Influence de la température [Pression et composition fixées]

Loi de Van't Hoff : Une augmentation de Température [à P et composition n_i fixée] entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique et inversement.

Démo : La loi de Van't Hoff donne $\frac{d \ln(K^*)}{dT}(T) = \frac{\Delta_r H^*(T)}{RT^2}$ soit $d \ln(K^*) = \frac{\Delta_r H^*(T)}{RT^2} dT$ comme la fonction $\ln()$ est croissante

Soit $dT > 0$ le sens de variation de $K^*(T)$ est donné par le signe de $\Delta_r H^*$:
 $\Delta_r H^* > 0 \Rightarrow K^* \nearrow \Rightarrow$ déplacement sens direct (endothermique)
 $\Delta_r H^* < 0 \Rightarrow K^* \searrow \Rightarrow$ déplacement sens indirect (exothermique)

Synthèse de l'ammoniac

On avait obtenu au chapitre précédent : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Espèces	1 N ₂	3 H ₂	2 NH ₃
$\Delta_f H^\circ$ en kJ · mol ⁻¹	0	0	-46,3
S_m° en J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	191,5	130,6	192,3

T = 298 K

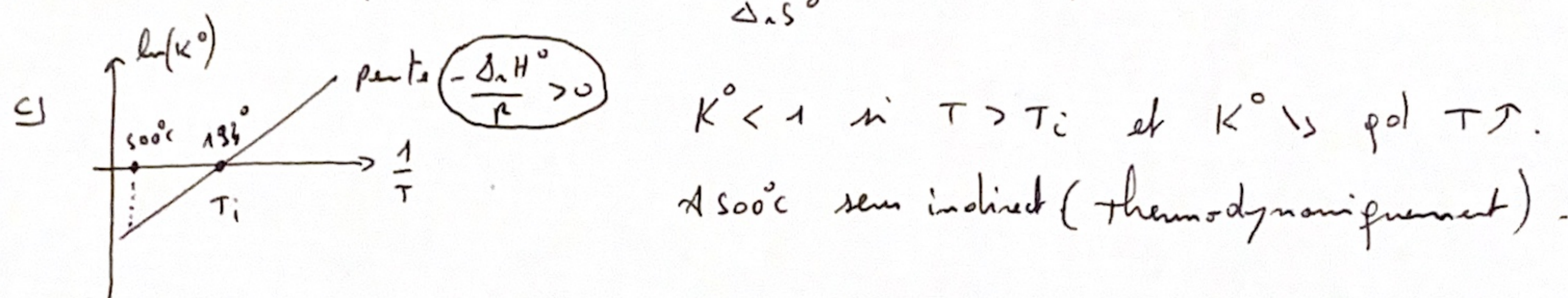
$$\ln K^\circ(T) = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

Exercice : a - Calculer $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$ $\Delta_r S^\circ = 2 S_m^\circ(\text{NH}_3) - 3 S_m^\circ(\text{H}_2) - S_m^\circ(\text{N}_2) = -188,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ Nb mde pag ↓

b - Calculer la température d'inversion T_i de la synthèse d'ammoniac dans l'approximation d'Ellingham.

c - Que devrait-il se passer thermodynamiquement si on réalise cette synthèse à 500°C

b) $K^\circ = 1 \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ - T_i \Delta_r S^\circ = 0 \Rightarrow T_i = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$ $\Delta_r H^\circ = -92,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ = -188,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $T_i = 466 \text{ K} = 192,9^\circ \text{C}$



3 - Effet de la composition [à Température et Pression fixées]

On a : $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ avec $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ augmenter $\Delta_r G$ revient simplement à augmenter Q_r car $K^\circ(T)$ est fixée avec T fixée.

Toutefois il existe une grande variété de situations possibles :

- Ajouter/retirer des réactif ou des produits
- Ajouter un composé gazeux inerte mais qui change les pressions partielles P_i donc les activités a_i sans changer P totale.
- Dilution qui changent toutes les concentrations

Il faut à chaque fois envisager les conséquences sur les activités de tous les composés actifs (réactifs et produits), en déduire l'impact sur Q_r et enfin sur $\Delta_r G$. Pour chaque situation [paramètres, constituant actif ou inerte] il existe une loi de modération.

Nous allons plus généralement nous appuyer sur la **Loi de modération de Le Chatellier** qui les généralise* et voir des exemples.

Remarque : Par principe un composé en phase dense [solide, solvant] à une activité $a_i = 1$ et ne peut impacter le quotient réactionnel Q_r . Toutefois si le composé en question est un réactif et qu'il est entièrement consommé on parle de **rupture de l'équilibre**.

EN RÉSUMÉ :

LOI DE MODÉRATION

Principe de modération de Le Chatellier (1884) :

« Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet. »

* Ce principe s'applique à tous les phénomènes rencontrés dès lors que l'on perturbe un **paramètre intensif** :

- => ne jamais considérer la diminution de volume (extensif) mais l'augmentation de la pression (intensif) associée.
- => ne jamais considérer la quantité de matière (extensif) mais le potentiel chimique (intensif) associé.