

THEORIE DES CHIMIQUES

Sommaire

1) Introduction à la thermochimie	3
a) Deux moteurs ΔH et ΔS à la réaction chimique	3
b) Ceci revient à déterminer Scré	3
c) La modification des liaisons constitue le phénomène important	3
2) Les grandeurs faisant intervenir H	4
a) Enthalpie du système	4
b) Enthalpie molaire partielle	4
c) Enthalpie standard d'une espèce chimique	4
d) Variation élémentaire d'enthalpie au cours de la réaction	5
e) Enthalpie de réaction	5
f) Enthalpie standard de réaction	5
g) Variation d'enthalpie au cours de la réaction	6
h) Chaleur de réaction	6
3) Les grandeurs faisant intervenir G	7
a) Enthalpie libre du système	7
b) Enthalpie molaire partielle ou potentiel chimique	7
c) Potentiel chimique standard d'une espèce chimique	7
d) Variation élémentaire d'enthalpie libre au cours de la réaction	8
e) Enthalpie libre de réaction	9
f) Enthalpie libre standard de réaction	9
g) Variation d'enthalpie libre au cours de la réaction	9
4) Expression du potentiel chimique	10
5) Evolution d'une même espèce chimique sous deux phases à P et T constants	11
6) Affinité chimique	12
a) Résultats	12
b) Expression	12
c) Commentaires	13
7) Dépendance des grandeurs standard avec T en l'absence de changement d'état	14
a) Enthalpie standard de réaction	14
b) Entropie standard de réaction	14
c) Enthalpie libre standard de réaction	14
d) Constante d'équilibre de réaction	14
e) REMARQUE: approximation d'ELLINGHAM	15
8) Dépendance des grandeurs standard avec T en présence de changement d'état	16
a) Discontinuité des fonctions d'état H et S	16
b) Valeurs tabulées	16
c) la formule de CLAPEYRON	16
9) Température d'inversion Ti	18
a) La définition	18
b) Interprétations	18
Dans le cas général	18
Dans le cas particulier d'un équilibre entre solides	18

10)Lois de modération.....	20
a) <u>Loi de Van't Hoff.....</u>	20
b) <u>Loi de Le Châtelier.....</u>	20
11)Modification d'un paramètre dans un système en équilibre chimique.....	21
12)Démonstrations.....	22
a) <u>Expression de l'activité pour un gaz parfait pur.....</u>	22
b) <u>Sens de l'évolution d'une réaction chimique</u>	22

Mis à jour 01/2013

1) Introduction à la thermochimie

a) Deux moteurs ΔH et ΔS à la réaction chimique

Dans une réaction chimique spontanée (à P et T constants) l'enthalpie libre doit nécessairement diminuer:

$$\text{cf. : } \Delta G_{T,P} = \Delta H - T_0 \Delta S \text{ or } \Delta G_{T,P} < 0$$

donc $\Delta H < 0$ premier moteur (nombreuses réactions exothermiques)

donc $\Delta S > 0$ deuxième moteur (augmentation du « désordre » pour le système chimique)

b) Ceci revient à déterminer $S_{\text{créé}}$

$$\text{cf. : } \Delta G_{T,P} = -T_0 S_{\text{créé}}$$

(pour faire le lien avec le cours de physique, il faut se rendre compte que l'inégalité précédente $\Delta G_{T,P} < 0$ est une autre façon ici d'écrire $S_{\text{créé}} > 0$ car $S_{\text{créé}} = \Delta S - S_{\text{échange}} = \Delta S - \frac{\Delta H_P}{T_0}$)

c) La modification des liaisons constitue le phénomène important

cf. : ΔH en lien avec la modification des énergies des liaisons (réactifs- produits) et ΔS en lien avec « désordre » des liaisons (réactifs- produits) (conformations possibles plus ou moins nombreuses pour une molécule de réactif ou une molécule de produit).

En l'absence de changements d'états, l'agitation thermique modifie peu ΔH et ΔS . On sera souvent amené à ne pas considérer l'influence de la température sur ΔH et ΔS (approximation d'Ellingham)

2) Les grandeurs faisant intervenir H

a) Enthalpie du système $H_{\text{système chimique étudié}}$

L'enthalpie est a priori à considérer comme une fonction de S , P et de la composition du système chimique (puisque la modification des liaisons modifie l'énergie). Expression dans ce cas de dH :

$$dH(S, P, n_i) = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

On utilise une expression nouvelle de H , considérée comme une fonction de T , P et de la composition:

$$H(T, P, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}$$

b) Enthalpie molaire partielle $H_{\text{molaire partielle d'un réactif ou d'un produit}}$

$H_{m,i}$ dépend pour le constituant i de son état physique, de la température, de la pression, de la composition de la phase dans laquelle il se trouve. Ces grandeurs donnent la possibilité d'écrire H sous forme d'une fonction homogène des n_i .

Pour un gaz supposé parfait dont l'enthalpie ne dépend que de la pression, on fera donc $H_{m,i} = H^{\circ}_{m,i}(T)$. L'enthalpie molaire partielle est donc égale à l'enthalpie molaire standard (gaz parfait, pur, sous un bar)

Pour une phase condensée (liquide ou solide), on fera l'approximation que les effets de pression restent négligeables car le volume varie peu avec la pression. Les solides seront chacun seuls dans leur phase (pas de solution solide ou alliage...). Pour un solide ou un liquide pur, on fera donc aussi $H_{m,i} = H^{\circ}_{m,i}(T)$. Pour des mélanges liquides ou pour des espèces en solution, une hypothèse d'idéalité...permettra de faire la même approximation...

On fait donc:

$$H_{m,i} = H^{\circ}_{m,i}(T)$$

c) Enthalpie standard d'une espèce chimique $H^{\circ}_{m,i}(T)$

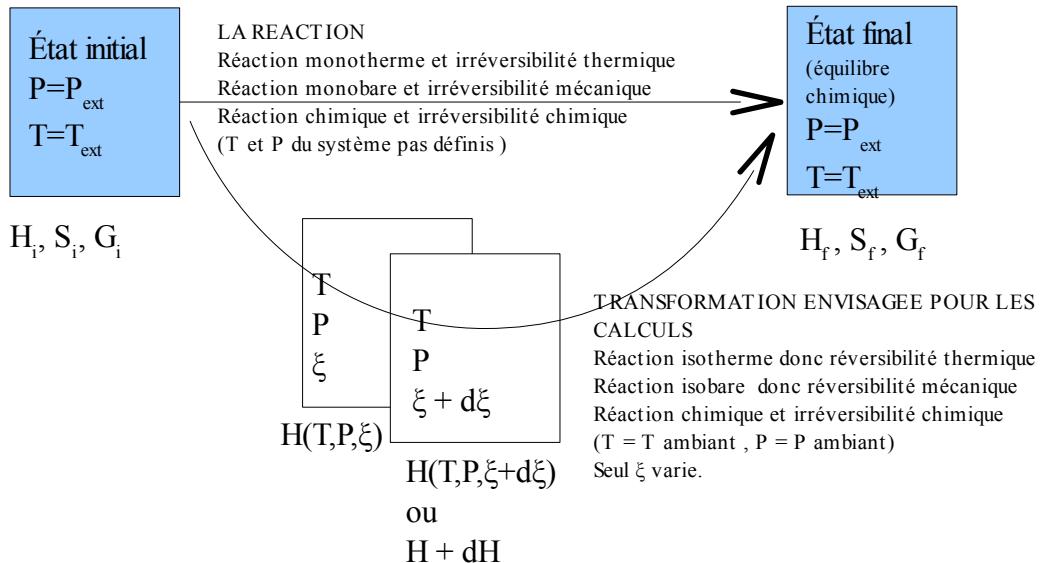
L'espèce chimique est dans un *état conventionnel*, éventuellement hypothétique (Ex pour un gaz: c'est le gaz parfait associé, pur). La pression est de 1 bar. La température T n'est pas imposée. Souvent les tables sont réalisées à $273,15 + 25 = 298,15 K$.

En réalité, les énergies étant définies à une constante près, les grandeurs $H^{\circ}_{m,i}(T)$ sont inconnues. On définit pour chaque élément, un corps pur simple de cet élément qui sert de référence (état standard de référence). On trouve donc tabulée au lieu de $H^{\circ}_{m,i}(T)$, la valeur:

$$\Delta_f H^{\circ}(T)$$

Pour un corps pur dans l'état standard de référence, on aura donc $\Delta_f H^{\circ}_{\text{espèce } i}(T) = 0$ à toute température. (Il y a donc des subtiles différences dans l'utilisation de $\Delta_f H^{\circ}(T)$ à la place du $H^{\circ}(T)$).

d) Variation élémentaire d'enthalpie au cours de la réaction dH



On travaille avec:

$$H(T, P, n_i) = \sum_i n_i H_{m,i}$$

à T et P constants pour l'évolution $d\xi$ envisagée:

$$dH_{T,P} = \sum_i dn_i H_{m,i}$$

$$dH_{T,P} = \sum_i \nu_i d\xi H_{m,i}$$

$$dH_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i H_{m,i} \right) d\xi$$

$$\boxed{dH_{T,P} = \Delta_r H \ d\xi}$$

On remarque aussi que puisque $H = H(T, P, \xi)$

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

$$dH_{T,P} = \frac{\partial H}{\partial \xi} d\xi$$

e) Enthalpie de réaction $\Delta_r H$

$$\boxed{\Delta_r H = \frac{\partial H(T, P, \xi)}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i H_{m,i}}$$

(en kJ mol^{-1})

f) Enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i H^\circ_{m,i}$$

g) Variation d'enthalpie au cours de la réaction ΔH

On l'obtient soit en faisant:

$$\Delta H = H_{final} - H_{initial} \quad (\text{avec } H = \sum_i n_i H_{m,i} = \sum_i n_i H^\circ_{m,i}(T))$$

soit en faisant:

$$\Delta H = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi_{équilibre}} dH_{T,P}$$

$$\Delta H = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi_{équilibre}} \Delta_r H \ d\xi$$

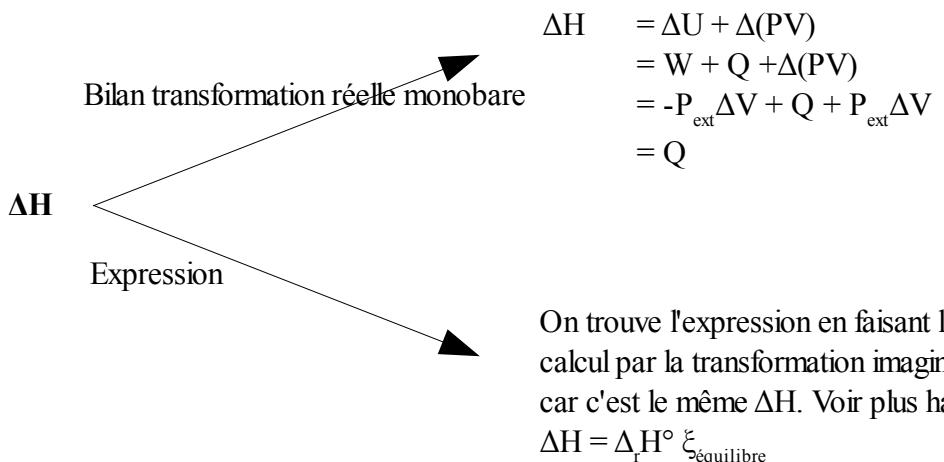
$$\Delta H = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi_{équilibre}} \Delta_r H^\circ(T) \ d\xi$$

$$\Delta H = \Delta_r H^\circ(T) \ \xi_{équilibre} \ (\text{en } kJ)$$

h) Chaleur de réaction

La réaction réelle est monobare donc $Q_p = \Delta H$

Démonstration (rappel)



3) Les grandeurs faisant intervenir G

a) Enthalpie libre du système $G_{\text{système chimique étudié}}$

Par définition : $G = H - TS = U + PV - TS$

L'enthalpie libre est à considérer comme une fonction de T , P et de la composition du système chimique (puisque la modification des liaisons modifie l'énergie et l'entropie). Expression dans ce cas de dG :

$$dG(T, P, n_i) = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

On a aussi :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i G_{m,i}$$

et on peut montrer (non fait ici) que

$$G_{m,i} = \mu_i$$

donc on écrira :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i (\text{état physique}, T, P, \text{composition de la phase})$$

b) Enthalpie molaire partielle $G_{\text{molaire partielle d'un réactif ou d'un produit}}$ ou potentiel chimique μ_i

μ_i dépend pour le constituant i de son état physique, de la température, de la pression, de la composition de la phase dans laquelle il se trouve. Ces grandeurs donnent la possibilité d'écrire G sous forme d'une fonction homogène des n_i .

Le potentiel chimique d'une espèce s'écrit sous la forme :

$$\mu_{i,(\text{état physique}, T, P, \text{composition de la phase})} = \mu^\circ_i(T) + RT \ln a_{i,(\text{équation d'état du composé}, P, \text{composition de la phase})}$$

L'activité est donc une sorte de terme correctif pour tenir compte du fait que le composé chimique ne se trouve pas dans l'état standard.

Pour une phase condensée (liquide ou solide), on fera l'approximation que les effets de pression restent négligeables car le volume varie peu avec la pression. Les solides seront chacun seuls dans leur phase (pas de solution solide ou alliage...).

c) Potentiel chimique standard d'une espèce chimique $\mu^\circ_i(T)$

L'espèce chimique est dans un *état conventionnel*, éventuellement hypothétique (Ex pour un gaz: c'est le gaz parfait associé, pur). La pression est de 1 bar. La température T n'est pas imposée. Souvent les tables sont réalisées à $273,15 + 25 = 298,15 K$.

Les énergies étant définies à une constante près, les grandeurs $\mu^\circ(T)$ sont inconnues. On définit pour chaque élément, un corps pur simple de cet élément qui sert de référence (état standard de référence). On trouve donc tabulée au lieu de $\mu^\circ(T)$, la valeur

$$\Delta_f G^\circ(T)$$

Pour un corps pur dans l'état standard de référence, on aura donc $\Delta_f G^\circ_{espèce_i}(T)=0$ à toute température. Il y a donc des subtiles différences dans l'utilisation de $\Delta_f G^\circ(T)$ à la place du $\mu^\circ(T)$.

En réalité, dans les applications numériques, nous n'aurons pas non plus à utiliser les $\Delta_f G^\circ(T)$. En effet pour calculer un $\Delta_r G^\circ(T)$ on fera $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$, le $\Delta_r H^\circ(T)$ étant déterminé à partir des $\Delta_f H^\circ(T)$ (tables) et le $\Delta_r S^\circ(T)$ étant déterminé à partir des $S^\circ(T)$ (tables).

d) Variation élémentaire d'enthalpie libre au cours de la réaction dG

On a

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

à T et P constants pour l'évolution $d\xi$ envisagée:

$$dG_{T,P} = \sum_i dn_i \mu_i$$

$$dG_{T,P} = \sum_i \nu_i d\xi \mu_i$$

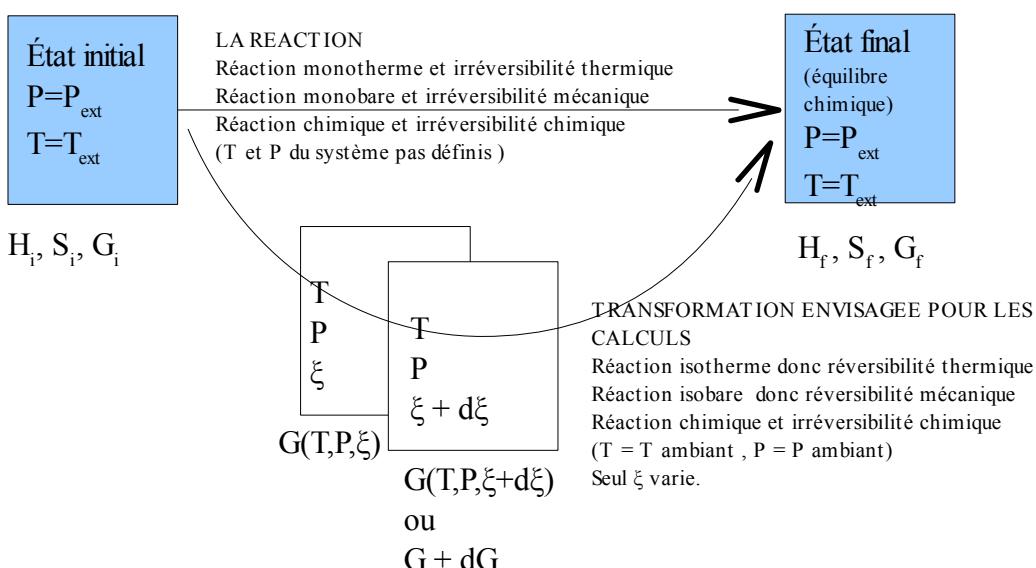
$$dG_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

$dG_{T,P} = \Delta_r G \ d\xi$

On remarque aussi que puisque $G = G(T, P, \xi)$

$$dG(T, P, \xi) = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial \xi} d\xi$$

$$dG_{T,P} = \frac{\partial G}{\partial \xi} d\xi$$



e) **Enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$

$$\boxed{\Delta_r G = \frac{\partial G(T, P, \xi)}{\partial \xi} = \sum_i \nu_i \mu_i}$$

(en kJ mol^{-1})

f) **Enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ \quad (\text{en } \text{kJ mol}^{-1})$$

g) **Variation d'enthalpie libre au cours de la réaction** ΔG

On l'obtient soit en faisant:

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} \quad (\text{avec } G = \sum_i n_i \mu_i)$$

soit en faisant le calcul intégral pénible suivant :

$$\Delta G = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi_{\text{équilibre}}} dG_{T, P}$$

$$\Delta G = \int_{\xi=0}^{\xi=\xi_{\text{équilibre}}} \Delta_r G \, d\xi \quad (\text{en } \text{kJ})$$

Cette grandeur est obligatoirement négative puisque à T et P constants, G doit diminuer.

4) Expression du potentiel chimique

On a:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln(a)$$

avec $\mu^\circ(T)$ potentiel chimique dans l'état standard (1 bar plus autres précisions pour décrire cet état de référence) à la température T

avec a : activité pour tenir compte de la pression P (différente de 1 bar) et d'autres éléments (exemple: l'espèce chimique appartient à un mélange, autre exemple: le gaz n'est pas un gaz parfait, il faut donc apporter des corrections)

Cas étudié	État standard	Activité
gaz pur (le gaz sera supposé parfait)	le gaz parfait associé au gaz réel, pur, sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$a = \frac{P}{P^\circ}$
gaz parfait i dans un mélange gazeux idéal	le gaz parfait associé au gaz réel, pur, sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$a = \frac{P_i}{P^\circ} = y_i \frac{P}{P^\circ} = n_i \frac{RT}{VP^\circ}$ avec: P_i : pression partielle y_i : fraction molaire
corps pur condensé (liquide ou solide)	le même état condensé pour le corps pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$a = 1$ (on néglige l'influence de la pression)
liquide i dans un mélange liquide idéal	le corps pur liquide sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$a = x_i$ x_i : fraction molaire
solvant dans une solution idéale	le corps pur liquide sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$	$a = 1$ (le solvant se comporte comme le liquide pur)
soluté i dans une solution idéale	une solution de concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ se comportant comme une solution infiniment diluée	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

5) Évolution d'une même espèce chimique sous deux phases à P et T constants

$$\begin{array}{ccc} A(\text{phase 1}) & = & A(\text{phase 2}) \\ \text{moles : } & n_1 - \xi & n_2 + \xi \end{array}$$

ξ désigne l'avancement

Si, on envisage le passage de $d\xi$ moles de A de la phase 1 à la phase 2, on obtient à P et T constants:

$$dG_{T,P} = (\mu(A, T, P, \text{phase 2}) - \mu(A, T, P, \text{phase 1}))d\xi$$

pour simplifier la notation:

$$dG_{T,P} = (\mu_2 - \mu_1)d\xi$$

Cette grandeur μ est appelée: potentiel chimique de A dans la phase. C'est un peu « une sorte » d'énergie potentielle chimique par mole de A (tenant compte de l'environnement de l'espèce A dans le phase étudiée et corrigée d'un terme d'entropie...)

1. Si $\mu_2 > \mu_1$ on aura donc $d\xi < 0$ pour que $dG_{T,P} < 0$. Il y a un courant spontané (irréversible) de molécules A de la phase 2 ou le potentiel chimique est plus grand vers la phase 1 ou le potentiel chimique est plus petit.
2. Si $\mu_2 < \mu_1$ on aura donc $d\xi > 0$ pour que $dG_{T,P} < 0$. Il y a un courant spontané (irréversible) de molécules A de la phase 1 ou le potentiel chimique est plus grand vers la phase 2 ou le potentiel chimique est plus petit.
3. Si $\mu_2 = \mu_1$, il n'y a plus de courant irréversible de molécules. On se trouve à l'équilibre. L'écriture de la relation $\mu(A, T, P, \text{phase 2}) = \mu(A, T, P, \text{phase 1})$ permettra d'obtenir la relation entre P , T et les autres paramètres intensifs à l'équilibre (cf expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en chimie).

6) Affinité chimique

a) Résultats

L'évolution de la réaction chimique se poursuit tant que $A(T, P, \xi)d\xi > 0$

L'évolution de la réaction cesse pour $A(T, P, \xi)d\xi = 0$

Évolution

soit $A(T, P, \xi) > 0$ d'où $d\xi > 0$ et évolution →

soit $A(T, P, \xi) < 0$ d'où $d\xi < 0$ et évolution ←

Équilibre au sens de: « il n'y a plus d'évolution »

soit $A(T, P, \xi) = 0$ on est à l'équilibre chimique $\xi = \xi_{équilibre}$

soit $A(T, P, \xi) \neq 0$ il y a rupture d'équilibre chimique

$A(T, P, \xi_{MAX}) > 0$ alors ξ ne peut plus augmenter, l'un des réactifs est manquant. La réaction a été totale

$A(T, P, \xi = 0) < 0$ mais l'un des produits de droite n'est pas présent. Il n'y a donc aucune réaction

b) Expression

Rappels:

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG(T, P, \xi) = -SdT + VdP + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right)$$

Expression 1 de l'affinité

$$-A = \Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \text{ ou:}$$

$$A(T, P, \xi) = A^\circ(T) - RT \ln Q$$

Expression 2 de l'affinité

A l'équilibre chimique:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ$$

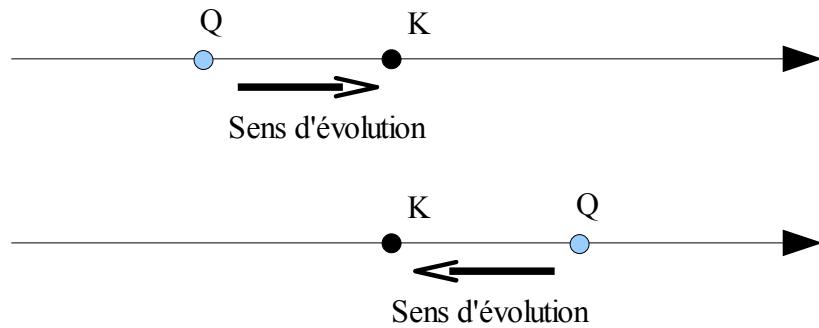
$$0 = A^\circ - RT \ln K^\circ$$

donc:

$$A^\circ(T, P, \xi) = RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q} \right)$$

c) Commentaires

On retrouve ici des raisonnements connus:



7) Dépendance des grandeurs standard avec T en l'absence de changement d'état

a) Enthalpie standard de réaction

$$\frac{d(\Delta_r H^\circ(T))}{dT} = \Delta_r C_P^\circ(T)$$

b) Entropie standard de réaction

$$\frac{d(\Delta_r S^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r C_P^\circ(T)}{T}$$

c) Enthalpie libre standard de réaction

- Soit en utilisant la définition de $G = H - TS$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \times \Delta_r S^\circ(T)$$

- Soit en utilisant l'expression de S en fonction de G

On a pour un corps pur par exemple $dG = -S dT + V dP$

$$\text{donc } S = -\frac{\partial G(T, P)}{\partial T}$$

ici, on aura:

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

- Soit en utilisant la formule de GIBBS-HELMHOLTZ

On a $G = H - TS$

$$\text{et } S = -\frac{\partial G(T, P)}{\partial T}$$

donc:

$$\begin{aligned} G &= H + T \frac{\partial G(T, P)}{\partial T} \\ \frac{G}{T^2} &= \frac{H}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G(T, P)}{\partial T} \\ -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G(T, P)}{\partial T} &= -\frac{H}{T^2} \end{aligned}$$

finalement

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G(T, P)}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

ici, on aura:

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

d) Constante d'équilibre de réaction

- Soit en utilisant $\Delta_r G^\circ(T)$:

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

- Soit en utilisant $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$:

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

- Soit en utilisant uniquement $\Delta_r H^\circ(T)$ mais, on n'obtient qu'une dérivée:

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

Cette formule de VAN'T HOFF peut s'obtenir par exemple directement en partant de la formule de GIBBS-HELMHOLTZ.

e) REMARQUE: approximation d'ELLINGHAM

Elle consiste à considérer $\Delta_r C_p^\circ(T) = 0$ c'est à dire que en l'absence de changements d'états:

- $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ = \text{constante}$ (l'enthalpie de réaction est liée à la réorganisation des liaisons chimiques et l'effet de température est peu important)
 - $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ = \text{constante}$ (l'entropie de réaction est liée aux modifications ordre-désordre dues à l'évolution du nombre de molécules et aux possibilités de mouvement des liaisons dans les molécules mais l'effet d' agitation thermique variant avec la température est peu important)
-

8) Dépendance des grandeurs standard avec T en présence de changement d'état

a) Discontinuité des fonctions d'état H et S

En considérant ici comme exemple le changement d'état liquide vapeur: l'équilibre ayant lieu à T et P , avec $T=T^*(P)$ (température d'ébullition sous la pression P) et $P=P^*(T)$ (pression de vapeur saturante du corps pur à la température T)

- enthalpie de vaporisation à T, P (molaire ou massique)

$$\Delta_{vap} H = H_{vapeur} - H_{liquide} = L$$

(autrefois appelée: chaleur latente de vaporisation)

- entropie de vaporisation à T, P

$$\Delta_{vap} S = S_{vapeur} - S_{liquide} = \frac{\Delta_{vap} H}{T}$$

(cf: équilibre donc réversibilité)

- enthalpie libre de vaporisation à T, P

$$\Delta_{vap} G = \mu_{vapeur} - \mu_{liquide} = \Delta_{vap} H - T \Delta_{vap} S = 0$$

$$\Delta_{vap} G = 0$$

(cf: équilibre entre les deux phases donc égalité des potentiels chimiques)

b) Valeurs tabulées

Sous $P^\circ = 1$ bar à $T_{eb}(P^\circ)$

on trouve dans les tables

$$T_{eb}(P^\circ)$$

$$\Delta_{vap} H^\circ(T_{eb})$$

d'où on tire:

$$\Delta_{vap} S^\circ(T_{eb}) = \frac{\Delta_{vap} H^\circ(T_{eb})}{T_{eb}}$$

$$\Delta_{vap} G^\circ(T_{eb}) = 0$$

c) la formule de CLAPEYRON

Pour des grandeurs molaires par exemple, on a

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{T(V_{m,vapeur} - V_{m,liquide})}$$

avec $\frac{dP^*}{dT}$ désigne la pente dans le diagramme (P, T) .

En faisant les approximations habituelles de la thermochimie, on obtient la formule de Van't Hoff :

$$\frac{d\left(\ln \frac{P^*}{P^\circ}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^\circ(T)}{RT^2}$$

9) Température d'inversion Ti

a) La définition

C'est la température T_i pour laquelle on a:

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$$

b) Interprétations

- *Dans le cas général,*

On a :

$$-A(T, P, \xi) = \Delta_r G \quad (T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q$$

$$\text{donc } -A(T = T_i, P, \xi) = +RT_i \ln Q$$

et à l'équilibre chimique :

$$0 = +RT_i \ln K^\circ$$

Dans ce cas, c'est à la température d'inversion que la constante d'équilibre vaut 1

$$K^\circ(T_i) = 1$$

exemple 1 : réaction en solution aqueuse

$$A = A(T = T_i, \xi = \xi_{eq})$$

On obtient une relation entre $K^\circ(T_i) = 1$ et ξ_{eq} . A la température d'inversion, les concentrations en réactifs et en produits seront du même ordre de grandeur. Par exemple, à une température plus élevée, on favorisera les produits et à une température plus basse les réactifs (ou le contraire)

exemple 2 : réaction faisant intervenir des solides et un seul gaz.

On obtient une relation entre $K^\circ(T_i) = 1$ et $\frac{P_{eq}}{P^\circ}$. A la température d'inversion, la pression $P_{eq} = P^\circ$. Par exemple, à une température plus élevée, on aura $P_{eq} > P^\circ$ et à une température plus basse $P_{eq} < P^\circ$ (ou le contraire)

- *Dans le cas particulier d'un équilibre entre solides*

On a $Q = 1$ et l'affinité ne dépend que de la température:

$$-A(T) = \Delta_r G \quad (T) = \Delta_r G^\circ(T)$$

donc :

$$A(T = T_i) = 0$$

Dans ce cas, c'est à la seule température d'inversion que l'équilibre chimique est envisageable sinon la réaction est totale avec rupture d'équilibre chimique.

A la température d'inversion, si on a introduit toutes les espèces chimiques (réactifs et produits), il ne se passe rien puisque l'affinité est nulle . Il y a donc équilibre chimique.

Mais il y a rupture d'équilibre chimique (réaction totale) à toute autre température. Par exemple, à une température plus élevée, on aura rupture vers la droite et à une température plus basse vers la gauche (ou le contraire).

A T_i , il y a inversion du sens dans lequel, la réaction totale a lieu.

10) Lois de modération

a) Loi de Van't Hoff

Une élévation de température à pression et composition constantes entraîne une évolution du système (déplacement d'équilibre chimique ou rupture d'équilibre chimique) dans le sens endothermique de la réaction.

b) Loi de Le Châtelier

Une élévation de pression à température et composition constantes entraîne une évolution du système (déplacement d'équilibre chimique ou rupture d'équilibre chimique) dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz dans le milieu.

(*Remarque : si le nombre de moles de gaz est constant, la pression n'est pas facteur d'équilibre puisque elle n'intervient pas. La pression est pourtant à prendre en considération dans la variance du système si l'on convient qu'il faut fixer sa valeur – en priorité ici – pour connaître tous les paramètres intensifs*)

11) Modification d'un paramètre dans un système en équilibre chimique

On part d'une situation d'équilibre ($\frac{K^\circ(T)}{Q} = 1$ ou $A = 0$)

On modifie un paramètre, les autres étant supposés gelés pour le calcul.

- soit la modification est finie et connue, on peut calculer alors la nouvelle valeur numérique de $\frac{K^\circ(T)}{Q}$ (de $K^\circ(T)$ et de Q) ou de A afin de prévoir l'évolution.
- Soit la modification est élémentaire, non précisée numériquement. Il faut étudier le signe de la variation de $\frac{K^\circ(T)}{Q}$ ou de A . On remarque que le nouvel A est ici noté dA . Le calcul différentiel est conseillé. (En travaillant avec Q , le nouveau quotient de réaction est $Q + dQ$. Une différentielle logarithmique est possible pour déterminer $\frac{dQ}{Q}$.)

12) Démonstrations

a) Expression de l'activité pour un gaz parfait pur

L'enthalpie libre molaire G_m partielle est notée μ . La notation avec étoile est utilisée dans le cas d'un corps pur.

$$d\mu^* = -S^*dT + V^*dP$$

on travaille à T constant, le but étant d'étudier l'influence de la pression

$$d\mu_T^* = V^*dP$$

on reporte l'équation d'état pour une mole: $V^* = R \frac{T}{P}$

$$d\mu_T^* = RT \frac{dP}{P}$$

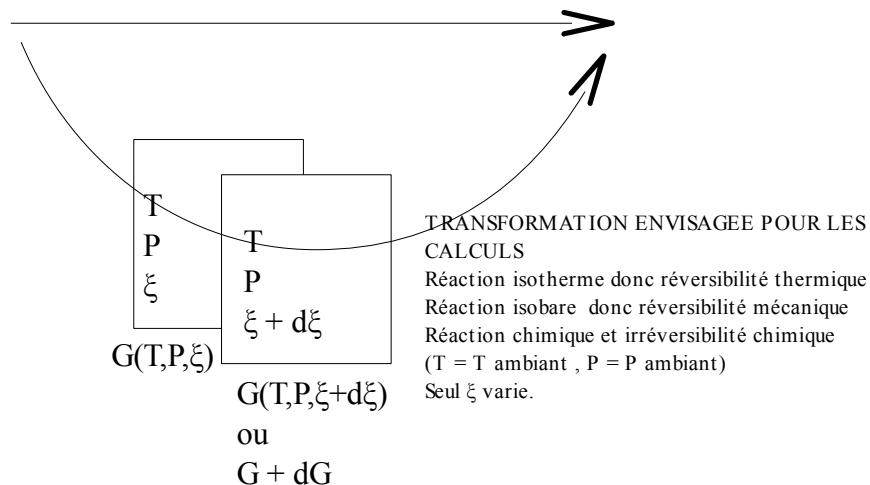
et on intègre de la pression standard P° à la pression P

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

d'où, par définition de l'activité $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln a$, on obtient:

$$a = \frac{P}{P^\circ}$$

b) Sens de l'évolution d'une réaction chimique



On détermine dG soit en écrivant le bilan, soit en écrivant son expression en fonction des paramètres du système chimique

- dG en écrivant le bilan

$dU = \delta W + \delta Q$ (bilan) et $G = U + PV - TS$ donc

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = \delta W + \delta Q + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = -P_{ext} dV + T(dS - \delta S_{crée}) + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dG = -(P_{ext} - P) dV - T \delta S_{crée} + V dP - S dT$$

or $P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$ donc, on obtient:

$$dG_{T,P} = -T \delta S_{crée}$$

- dG en fonction des variables du système

Pour un système ouvert ou pour un système de composition variable, G dépend de la composition donc:

$$G = G(T, P, n_i) \text{ avec}$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Pour un système chimique fermé, les dn_i s'écrivent en fonction de l'avancement de la réaction $dn_i = \nu_i d\xi$ alors

$$G = G(T, P, \xi) \text{ et}$$

$$dG = -S dT + V dP + \left(\sum_i \mu_i \nu_i \right) d\xi$$

$$dG = -S dT + V dP + \Delta_r G \ d\xi$$

$$dG = -S dT + V dP - A(T, P, \xi) \ d\xi$$

or $P = P_{ext} = \text{constante}$ et $T = T_{ext} = \text{constante}$ donc, on obtient:

$$dG_{T,P} = -A(T, P, \xi) \ d\xi$$

- finalement en identifiant les deux expressions

$$dG_{T,P} = -T \delta S_{crée} = -A(T, P, \xi) \ d\xi$$

$$\delta S_{crée} = \frac{A(T, P, \xi)}{T} \ d\xi$$

On doit donc avoir:

$$A(T, P, \xi) \ d\xi \geq 0$$

et l'on retrouve les commentaires déjà donnés sur l'utilisation de l'affinité.
