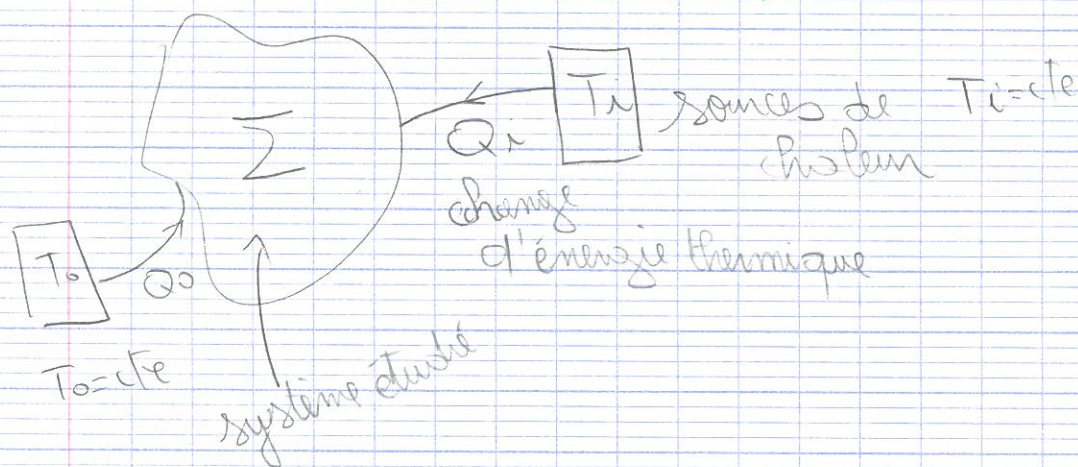


Application du second principe aux systèmes en réaction chimique

I Fonction d'état enthalpie libre:

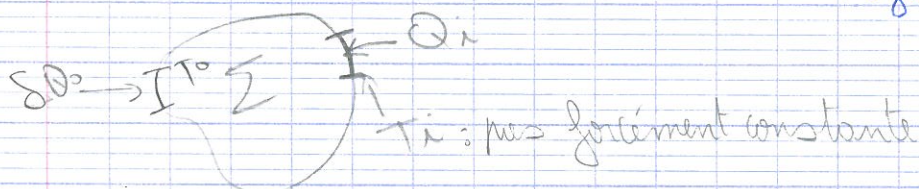
① Rappel, complément second principe:



$$\Delta S_{\Sigma} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + S_{\text{créé}}$$

$S_{\text{créé}}$ toujours positive, et nulle pour une transformation réversible

variante élémentaire: $dS_{\Sigma} = \sum \frac{\delta Q_i}{T_{i \text{ frontière}}} + \delta S_{\text{créé}}$



en général il y a une seule température: $dS_{\Sigma} = \frac{\delta Q_0}{T_0} + S_{\text{créé}}$

2) Équation différentielle : identité thermodynamique.

a - Identités thermodynamiques :

(H) Système thermodynamique fermé caractérisé par seulement 2 paramètres d'état indépendants.

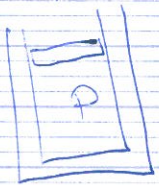
ex: milieu, sans réaction chimique, soumis aux seules forces de pression

1er principe $dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q$

2ème principe $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{frontière}}} + dS_{\text{créé}}$

(H) Transformation réversible (= la transformation inverse est réalisable par une modification infime des conditions extérieures)

ex: piston (Q) (CN) $P_{\text{ext}} = P_{\text{milieu}}$ $T_{\text{ext}} = T_{\text{frontière}}$ (variation très lente) toujours en équilibre avec le système



$T_{\text{ext}} \rightarrow$ pas forcément suffisante : 2 causes possibles d'irréversibilité : externe (α) et interne (réaction chimique par ex)

revenons à l'hypothèse : $\begin{cases} dS_{\text{créé}} = 0 \\ P_{\text{ext}} = P \end{cases} \quad \begin{aligned} dU &= -P dV + \delta Q \\ dS &= \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$

ce qui donne :

$$dU = -P dV + T dS$$

$\rightarrow$ à retenir : première identité thermodyn.

universel mais uniquement pour transformations réversibles (ou quasi-statiques)

variations de fonctions d'état

$\Rightarrow$ indépendance de la transformation subie : on peut toujours choisir le chemin réversible donc la formule est toujours vraie

$$U(V, S) \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S=\text{cte}} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V=\text{cte}}$$

$$H = U + PV, \quad dH = dU + PdV + VdP$$

donc $dH = VdP + TdS$ 2ème identité thermodynamique

6 - Expression de l'entropie pour les modèles simples:

* gaz parfait

* phase condensée incompressible inextensible $\rightarrow dU = C_v dT$

$\rightarrow$ gaz parfait

1ère identité $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$

$$\begin{aligned} \textcircled{H} C_v = \text{cte} & \rightarrow \frac{C_v dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\ & = C_v d(\ln T) + nR d(\ln V) \end{aligned}$$

$$\text{et donc } S = C_v \ln T + nR \ln V + \text{cte}$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$dH = C_p dT, \quad 2^{\text{ème}} \text{ identité } dS = C_p \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} nR$$

$$\textcircled{H} C_p = \text{cte} \quad \therefore S = C_p \ln T - nR \ln P + \text{cte}$$

$\rightarrow$ phase condensée incompressible inextensible

$$dU = C dT$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \text{"0"}$$

$$dS = C \frac{dT}{T}$$

$$\textcircled{H} C = dS = \frac{\Delta S \left[\ln \frac{T_f}{T_i} \right]}{\frac{T_i}{T_i}}$$

3) Potentiel thermodynamique, enthalpie, P, P_{me}

a) Vocabulaire

monobare : travail des forces de pression assuré par 1 milieu extérieur caractérisé par P_{ext}

monotherme : énergie thermique fournie par une source de chaleur unique T_{ext}

transformation spontanée : transformation sans travail autre que la force de pression

b) Relation générale utile pour la suite :

Ⓜ transformation monobare, monotherme

$$dU = \delta Q - P_{ext} dV + \delta W_{utile}$$

↘ autre que les forces de pression

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{cré}$$

on reporte : $dU = \underbrace{T_{ext} dS}_{\leftarrow} - T_{ext} \delta S_{cré} - \underbrace{P_{ext} dV}_{\leftarrow} + \delta W_u$

$$\boxed{d(U - T_{ext} S + P_{ext} V) = \delta W_u - T_{ext} \delta S_{cré}}$$

c - potentiel thermodynamique pour une transformation monotherme monobare et spontanée :

$$\hookrightarrow \delta W_u = 0$$

$$G^* = U - T_{ext}S + P_{ext}V \text{ ne peut que décrire}$$

on dit que G^* est un potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations monothermes et monodares.

d. Potentiel thermodynamique pour une transformation isotherme et isobare, spontanée.

$$P = P_{ext}$$

$$T = T_{ext}$$

$$G = U - TS + PV \text{ ne peut que décrire}$$

↳ potentiel adapté aux transformations isothermes, isobares
(libérables)

$$G = \begin{array}{l} \text{enthalpie libre du système} \\ \text{Fonction de Gibbs} \end{array} = U - TS + PV = H - TS$$

(On définit aussi $\Phi = U - TS$ énergie libre) **hors contexte**

L'enthalpie libre ne peut que décrire lors d'une évolution spontanée isotherme isobare

d.e. ^{Entropie} Entropie créée lors d'une transformation isotherme isobare spontanée:

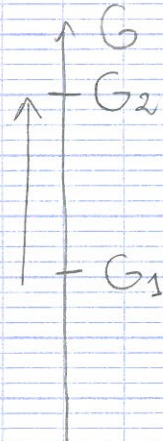
$$\delta W_u = 0 : dG = -T_{ext} \delta S_{créée}$$

$$\rightarrow \delta S_{créée} = - \frac{dG}{T_{ext} (=T)}$$

$$S_{créée} = - \frac{G_f - G_i}{T_{ext}}$$

f- Notion de travail utile (transformation isobare isotherme) pas nécessairement spontanée)

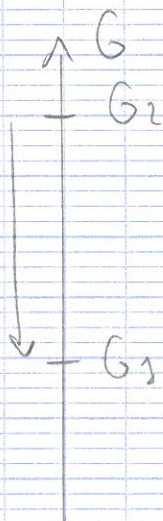
$$dG = \delta W_u - T_{ext} dS_{système} \leq \delta W_u$$



on veut aller de G_1 à G_2

$$W_u \geq \Delta G = \underbrace{G_2 - G_1}_{\text{minimum à fournir}}$$

mesure du travail minimum à fournir (effectivement atteint en cas de réversibilité)

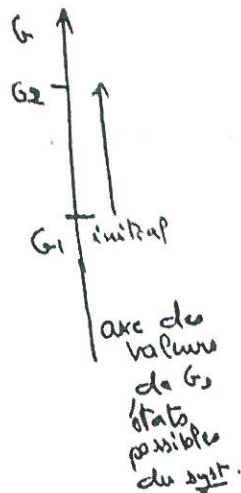


$$-\delta W_u \leq -dG - \underbrace{W_u}_{\text{travail récupérable par l'extérieur}} \leq G_2 - G_1$$

travail récupérable par l'extérieur

W_u : travail maximum récupérable

Cela nous dit :

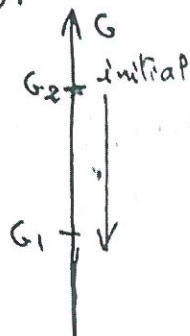


On veut aller de ① et ② :

$$W_u \gg \Delta G = G_2 - G_1 : \text{Minimum à fournir}$$

= mesure du travail minimal à fournir, effectivement atteint en cas de réversibilité

supposons :



on peut penser " $W_u \ll 0$ " : le syst. fournit de l'énergie à l'extérieur

$$\Rightarrow -\delta W_u \ll -\delta G$$

$$\Rightarrow -W_u \ll -\Delta G$$

$$\Rightarrow \underline{W_u \ll G_1 - G_2}$$

travail récupérable par l'extérieur

le résultat est que le travail récupérable par l'extérieur est plus petit que $|\Delta G|$
→ égalité en réversible

4) Propriétés de l'enthalpie libre :

a) G est une fonction d'état extensive

formules importantes: $dU = Tds - pdv$ $\left| \begin{array}{l} G = U - TS + PV \\ G = H - TS \end{array} \right.$

$$dH = Tds + vdp$$

sous les bonnes hypothèses

Ces formules montrent l'extensivité de G

b) Système décrit par seulement 2 paramètres indépendants :

$$dG = dH - Tds - SdT = VdP - SdT$$

paramètres d'état

c) dérivées partielles :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \dots} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \dots}$$

remarque $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{G}{T^2}$

$$= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2}$$

$$= -\frac{1}{T^2} (G + TS)$$

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

formules $\oplus$:

$$\begin{cases} -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ -\frac{H}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \end{cases}$$

Formules importantes:

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$G = U - TS + PV$$

$$G = H - TS$$

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

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

II - Potentiel chimique et activité:

1) Définition du potentiel chimique d'un constituant dans une phase:

on est dans un mélange

1 phase: $G(T, P, n_i)$

phase étudiée

On note

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T=P=n_j \neq i}$$

potentiel chimique du constituant i dans la phase étudiée

Exemple élémentaire: mélange réduit à un seul constituant (ie corps pur)

$$G(T, P, n) = n G_m(T, P)$$

$$\rightarrow \mu_{\text{potentiel chimique}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} = G_m(T, P) : \text{enthalpie libre molaire}$$

2) Différentielle de G , forme la plus générale:

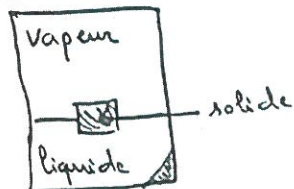
ayant $G = G(T, P, \{n_i\})$

sur une phase: $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} dP + \sum_i \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, \{n_j \neq i\}}}_{\mu_i} dn_i$

et d'après les formules: $\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} = -S_{\text{phase}} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}} = V_{\text{phase}} \end{cases}$

ainsi: $dG_{\text{phase}} = -S_{\text{phase}} dT + V_{\text{phase}} dP + \sum_{i \text{ dans la phase}} \mu_i dn_i$

Pour un système polyphasé:



$$V = \sum_{\text{phases}} V_{\text{phase}}$$

$$S = \sum_{\text{phases}} S_{\text{phase}}$$

④ T, P uniformes sur l'ensemble

$$G = \sum_{\text{phases}} G_{\text{phase}}$$

$$\Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum_{\text{constituants et phases}} \mu_i dn_i$$

n_i espèce et n_i phase!
pas n_i espèce seulement.

3) Expression de G en fonction des potentiels chimiques:

On va montrer que

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

ie G est calculable de façon simple à partir des μ_i .
somme sur les n_i en leurs phases respectives.

en réalité, une conséquence de l'extensivité de G

$$\Rightarrow G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_N) = \lambda G(T, P, n_1, \dots, n_N) \quad (4.1)$$

Règle de la chaîne:

$$\left(\frac{d}{d\lambda} \right) : n_1 = \mu_1(T, P, \lambda n_1, \dots, \lambda n_N) + n_2 \mu_2 + \dots + n_N \mu_N$$

$$= G(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

$\lambda \rightarrow 1$: (intensivité des μ_i permet ce passage):

$$G(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum n_i \mu_i$$

4) Expression des potentiels chimiques, activité:

a) Potentiel chimique d'un gaz parfait pur:

Corps pur: $\mu = G_m(T, P)$

1 mole du gaz parfait:

$$du = v_m dp - s_m dT \quad \text{et } PV = nRT$$

$$\rightarrow PV_m = RT$$

à T fixé :

$$d\mu = RT \frac{dp}{p}$$

$$\rightarrow \mu(T, p) = \underbrace{\mu(T, p^0)}_{\substack{\text{potentiel} \\ \text{chimique} \\ \text{standard}}} + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

On note $\mu^0(T)$.

Convention : $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

: Pression de référence / pression standard.

$$\rightarrow \mu = \mu^0(T) + RT \ln a_{\text{gaz parfait}}$$

pour un gaz parfait pur, $a = \frac{p}{p^0}$: activité du gaz étudié

b) Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée incompressible indilatable

à T fixée :

$$d\mu = v_m dp \quad ; \quad \mu(T, p) \sim \mu(T, p^0)$$

négligeable

~~On retrouve quand même~~

$$\text{On écrit } \mu(T, p) = \mu(T, p^0) + RT \ln(a)$$

avec $a \sim 1$

pour une phase condensée pure.

4) Expression des potentiels chimiques, activité :

c) Constituant d'un mélange idéal de gaz parfaits :

$$H, U, S \rightarrow \text{mélange}$$

$$\boxed{\begin{matrix} \text{mélange} \\ T, V \end{matrix}} \Leftrightarrow \underbrace{\boxed{\begin{matrix} T, V \\ \text{constituant} \\ n^1 \end{matrix}}}_{P = P_1} \quad \boxed{\begin{matrix} T, V \\ n^2 \end{matrix}} \quad \boxed{\begin{matrix} T, V \\ n^3 \end{matrix}}$$

pression partielle

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^0(T)}_{\substack{\text{potentiel} \\ \text{chimique} \\ \text{standard} \\ \text{du gaz parfait} \\ \text{pur}}} + RT \ln \left(\frac{P_i}{p^0} \right)$$

activité $\frac{P_i}{p^0}$

d) Autres résultats admis :

Dans tous les cas, on écrit :

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

$\downarrow$ $\mu_i(T, P, \{n_j\})$ $\downarrow$ $a_i(T, P, \{n_j\})$

pour une solution diluée :

solvant : $x_i \sim 1$ $\rightarrow a_i \sim$ corps pur : 1
 solutés : $x_i \ll 1$ $\rightarrow$ le modèle théorique (admis) nous permet de prendre : $a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{\text{totale phase}}} \approx \frac{n_i}{n_{\text{solvant}}}$

$$\Rightarrow a_i = \frac{n_i}{n_{\text{solvant}}} \cdot V_{m, \text{solvant}}$$

$$\Rightarrow a_i = \frac{n_i}{V_{\text{solvant}}} \cdot V_{m, \text{solvant}}$$

$\rightarrow$ à constante près : $a_i = k [A_i]$

$\rightarrow$ après transformations (application des formules) :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{[A_i]}{c^0} \right) ; \quad \text{conventionnellement : } c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ce terme, dépendant effectivement du solvant, est défini comme la différence $\mu_i - RT \ln \left(\frac{[A_i]}{c^0} \right)$

nécessaire pour l'homogénéité

qui est fonction de T seulement, et sa marche. En pratique, on verra majoritairement des μ^0 aqueuses.

$\rightarrow$ On prend pour l'activité :

$$a_i = \frac{[A_i]}{c^0}$$

III Evolution de systèmes chimiques:

① Evolution de l'enthalpie libre au cours d'une réaction chimique

a) Différentielle de G

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

① la seule cause de variation des quantités de matière est une réaction

$$\frac{dm_i}{\nu_i} = d\xi \rightarrow dm_i = \nu_i d\xi$$

$$dG = -SdT + VdP + d\xi \left(\sum \mu_i \nu_i \right)$$

b) Notation $\Delta_r G$ "enthalpie libre de réaction"

définition

$$\Delta_r G = \frac{\partial G}{\partial \xi}$$

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$$

c) Application? Calcul de la variation de G lors d'une réaction chimique isobare isotherme

pour calculer
la variation
de G entre
l'état initial
et l'état final
dans les conditions
isobares et isothermes

idée:

$$dG = \Delta_r G d\xi \Rightarrow G_f - G_i = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r G d\xi$$

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

calculable en fonction de ξ

On a même
bonne idée:

$$G = \sum m_i \mu_i$$

$$G_f - G_i = \sum_{\text{final.}} m_i \mu_i - \sum_{\text{initial}} m_i \mu_i$$

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

a) Critère d'évolution d'une réaction chimique isolée, isotherme

2) Entropie créée au cours de la réaction isolée isotherme spontané

$$\delta S_{\text{créée}} = -\frac{dG}{T} = -\frac{\Delta_r G d\xi}{T}$$

b) Critère d'évolution : forme générale:

$$* \delta S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow \Delta_r G d\xi < 0$$

ou bien * T, P fixés : G ne peut que décroître : $dG = \Delta_r G d\xi \Rightarrow \Delta_r G d\xi < 0$

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$$

comme si on connaît l'état du système
(phases présentes et quantités de matières)

$$\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi_{\text{évolution}} > 0$$

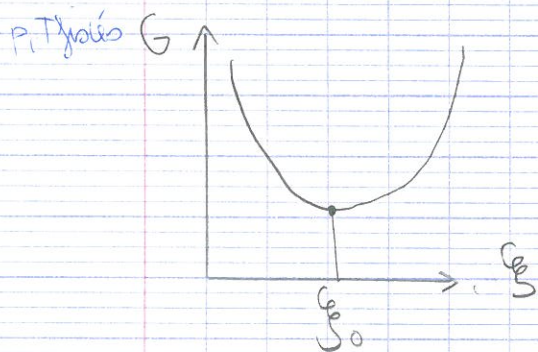
sens direct : est le seul possible et cela évolue effectivement
sauf blocage cinétique

$$\text{si } \Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi_{\text{évolution}} < 0$$

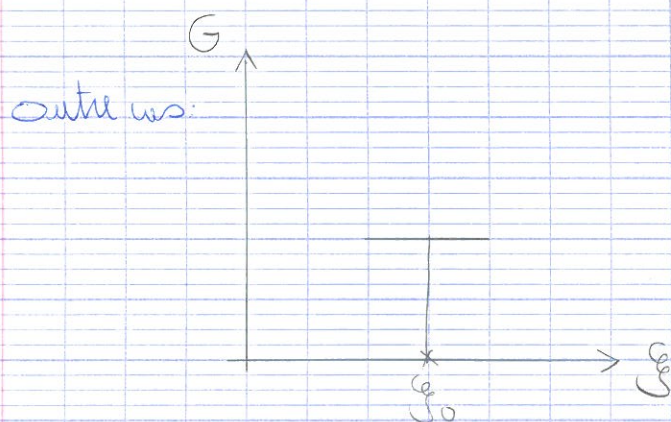
sens indirect
retrograde
est le seul possible sauf blocage cinétique.

c) Possibilité d'équilibre chimique:

$\Delta_r G = 0$: Que peut-on dire?



$\Delta_r G(\xi_0) = 0 \Rightarrow$ le système ne peut évoluer $\rightarrow$ équilibre chimique



équilibre indifférent
réaction possible dans les deux sens.

③ Utilisation pratique des critères d'évolution ou d'équilibre

a) Expression de $\Delta_r G$:

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum \nu_i \ln a_i = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right)$$

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

b) Définition

on note $\Delta_r G^\circ(T) = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T) \rightarrow$ ne dépend que de la réaction

↑
enthalpie libre standard de la réaction

$$Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$$

↑
quotient de la réaction

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

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

$\Delta_r G^\circ(T)$ et $K^\circ(T)$ sont fixées par le choix de la réaction

Par contre Q_r est une variable dépendant de l'état (dépend de l'avancement)

c) Expression pratique de $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \rightarrow \Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

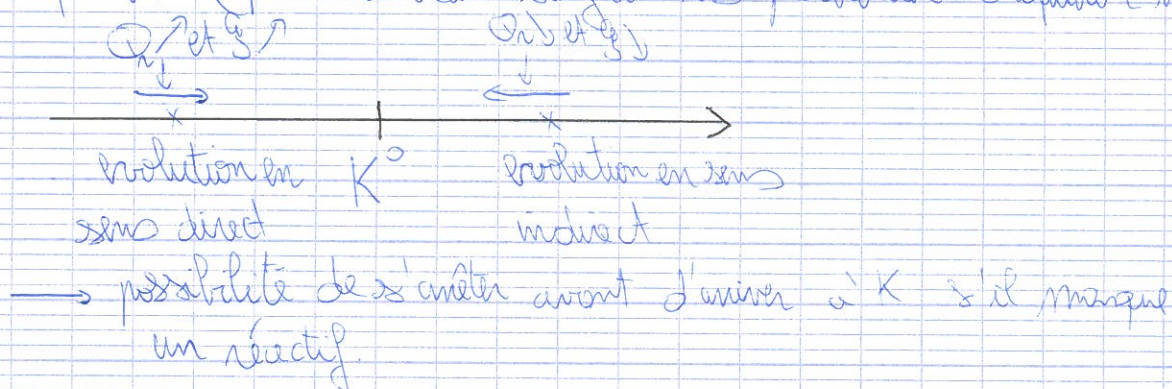
image
loi de Gibbs, loi d'action de masse

d) Critères pratiques d'évolution et d'équilibre (isobare, isotherme)

$K^0 > Q_r$ l'évolution se fait dans le sens direct

$K^0 < Q_r$ l'évolution se fait dans le sens direct

$K^0 = Q_r$ équilibre (pas d'évolution sauf cas très particulier d'équilibre indiff)



Tout ceci est valable à pression fixée et T fixée

Si seulement V est fixé? ↓

Δ Complément: Entropie créée en réaction monotherme, monobare ou isochore ou adiabatique

a) Bilan cas monotherme monobare

$$dU = \sum Q - P_{ext} dV$$

$$dS = \frac{\sum Q}{T_{ext}} + dS_{créée}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i d\xi$$

$$G = U - TS + PV, \quad U = G + TS - PV$$

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i d\xi = \sum Q - P_{ext} dV$$

$$dS_{\text{créé}} = dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{\delta Q}{T} - \frac{P_{\text{ext}} dV}{T} - \frac{\Delta_n G d\xi}{T} + \frac{P dV}{T} - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$dS_{\text{créé}} = \delta Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right) + \frac{dV}{T} (P - P_{\text{ext}}) - \frac{\Delta_n G d\xi}{T}$$

déséquilibre thermique
 > 0 pour $T \neq T_{\text{ext}}$

déséquilibre
mécanique

Entropie créée par
déséquilibre thermique

causes externes

cause interne

b) Causes d'irréversibilité

c) Critère d'évolution:

Obligatoirement $\Delta_n G$ d'évolution doit être négatif

si les deux premiers termes sont nuls

Donc on a réversibilité si: (isobare ou isochore) et (isotherme ou adiabatique)

IV Grandeurs thermodynamiques standard de réaction

1) Grandeurs usuelles

a) Formules de base:

(1) $G = H - TS$

(4) $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

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

(5) $\left(\frac{\partial C_p}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_p$

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

À connaître!

$$\frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} = \frac{1}{T^2} G = -\frac{H}{T^2} \quad (1) \text{ et } (2) \text{ mms}$$

$$= -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

$$ST = G = 4$$

marginale $v'(1)$

$$(1)(2)(3) \text{ mms } (4) \Rightarrow (5) \quad \left| \frac{\partial G}{\partial T} = \frac{\partial H}{\partial T} - T \frac{\partial S}{\partial T} \right. \\ \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{C_p}{T}$$

b) Grandeurs standard d'une espèce chimique:

point de départ $\mu_i^\circ(T)$ potentiel chimique standard

$$\text{définition } S_{im}^\circ = -\frac{d}{dT} \mu_i^\circ$$

(2') $\rightarrow$ entropie molaire standard de l'espèce

$$H_{im}^\circ = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^\circ}{T} \right)$$

(3') $\rightarrow$ enthalpie standard molaire

$$C_{pim}^\circ = \frac{d}{dT} (H_{im}^\circ)$$

(4') capacité thermique molaire standard

par exemple pour un corps pur

$$G = n\mu \rightarrow \mu = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \leftarrow \text{1 corps pur condensé}$$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

$$(3') \Rightarrow (1') \quad \mu_i^\circ = H_{im}^\circ - T S_{im}^\circ \\ (5') \quad \frac{C_{pim}^\circ}{T} = \frac{dS_{im}^\circ}{dT}$$

c) Grandeur standard d'une réaction chimique:
 définition $X \in \{G, H, S, Cp\}$

$$\Delta_r X^\circ = \sum \nu_i X_{im}^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad (\text{équation})$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i H_{im}^\circ(T)$$

vérifier (1) (2) (3) (4) (5)

$$\text{or } \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (3')$$

(*)

d) Relation de Van't Hoff:

Rappel: $\Delta_r G^\circ + R \ln K^\circ = 0$

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

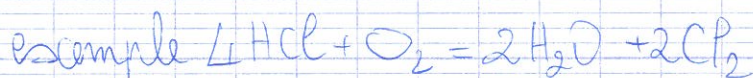
ne pas oublier R!! (vérifier l'homogénéité)

e) Loi de Hess:

a) Ici: lorsqu'on combine linéairement des réactions chimiques, les grandeurs standard de réaction se combinent à l'identique.

b) Utilisation des réactions de formation:

$$\Delta_r X^\circ = \sum \nu_i \Delta_f X^\circ$$



$$\Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ(H_2O) - 4 \Delta_f G^\circ(HCl)$$

enthalpie libre
standard de
formation de H_2O

3) Approximation d'E Plimington

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298}$$

$\Delta_r C_p^\circ$ joue un rôle négligeable $\Rightarrow \Delta_r C_p^\circ = 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298}$

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

$$= -\Delta_r S^\circ$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r S^\circ(T)$$

$\Leftrightarrow \Delta_r G^\circ(T)$ fonction affine

$$\frac{\Delta_r G^\circ}{T} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

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

$$K^\circ = \exp\left(A + \frac{B}{T}\right)$$

enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ_{298}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

calcul de $\Delta_r H^\circ$

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_f G^\circ_{298}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

calcul de $\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_i$

$S^\circ_{m,298}$ entropie molaire standard

$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S^\circ_{i,g}$

Pour approx $S^\circ_{m,298} \sim 200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

aspect dérivé d'une phase vapeur (plus élevée que pour phases solides)

on néglige $S^\circ_{m,298}$ solide

$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S^\circ_{i,g} \sim 150 \times \sum \nu_i$ valable si $\sum \nu_i \neq 0$

on ne le bon que