

PHY 2001- Cours 2.6

Thermochimie

Équilibre thermodynamique : réactions et changements de phase

Table de matières

- Critères d'équilibre (Rappel)
 - Énergie libre de Helmholtz (T et V constants)
 - Enthalpie libre de Gibbs (T et p constantes)
- Enthalpie libre et réactions chimiques
 - Influence de la température et de la pression sur l'enthalpie libre
 - Signification de la variation d'enthalpie libre, ΔG , pour une transformation chimique
- Enthalpie libre et équilibre
 - Quotient réactionnel Q et constante d'équilibre K
 - Influence de la température sur la constante d'équilibre
 - Loi de Van't Hoff ou de Clausius Clapeyron

9.1 - Introduction

L'étude des transformations de la matière et par conséquent l'évolution de notre planète, requiert la compréhension de l'impact du changement des conditions physiques sur les transformations chimiques : réactions chimiques et changements de phase.

Les conditions physiques d'un système thermodynamique, peuvent être déterminées par la pression et la température. Les possibles combinaisons de T et P sont à leur tour déterminées par la nature des sources de chaleurs et les mécanismes de transfert d'énergie et de masse.

Les transformations chimiques ont comme conséquence la redistribution de la matière entre les diverses composantes et/ou les diverses phases du système.

Exemples : transformation métamorphique des minéraux, leur fusion, la nucléation des cristaux et des gouttelettes d'eau...

L'étude quantitative de ces phénomènes recourt à la description mathématique de l'équilibre chimique par l'application des lois de la thermodynamique.

9.1 - Critère d'équilibre et de spontanéité

La nature recherche spontanément les états d'équilibre les plus probables. L'entropie est une mesure de la probabilité d'existence d'un état équilibre du système sous les contraintes imposées par son environnement. En calculant la variation d'entropie de l'univers causée par un processus, il est possible de prédire s'il sera spontanée (possible) ou non :

Quand les conditions ou contraintes d'un système changent,
si $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$, le processus se réalise sans intervention extérieure

Le calcul de la variation de l'entropie de l'univers est possible lorsque on connaît l'état initial et final du système, la quantité de chaleur échangée entre le système et l'environnement, la température de celui-ci et les équations d'état de toutes les composantes du système.

Dans le dernier cours on s'est posée la question : aurait-il une façon de connaître la variation de l'entropie de l'univers sans calculer la variation de l'entropie de l'environnement?

Pour certains cas particuliers la réponse est oui :

- Transformations à température et pression constante : la variation de la fonction enthalpie libre, G , est le critère privilégié
- Transformations à température et volume constants : la variation de la fonction énergie libre, F , est le critère privilégié

9.1 - Critère d'équilibre et de spontanéité

Nous avons aussi constaté que la grande majorité des processus naturels décrivent des transformations qui se réalisent à T et p constants. Ils concernent les changements de phase et les réactions chimiques.

Pour un processus qui a lieu à une température et pression constantes :

- ΔS_{sys} dépend surtout de la variation d'entropie de position (changements de phase);
- Pour une réaction chimique, ΔS_{sys} dépend de la variation du nombre de molécules gazeuses;
- ΔS_{ext} dépend du transfert de chaleur : $\Delta S_{\text{ext}} = -\Delta H_{\text{sys}}/T$; $\Delta S_{\text{ext}} > 0$ pour un processus exothermique et $\Delta S_{\text{ext}} < 0$ pour un processus endothermique;
- $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}} = \Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}}/T \geq 0$
puisque $\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T \Delta S_{\text{sys}}$ alors $\Delta S_{\text{univ}} = (-\Delta G_{\text{sys}}/T)_{p,T} \geq 0$

Deuxième loi à pression et température constantes : $(\Delta G_{\text{sys}}/T)_{p,T} \leq 0$

9.1 - Critère d'équilibre et de spontanéité

À pression et température constantes

Selon la deuxième loi de la thermodynamique, les transformations possibles du système à pression et température constantes sont celles qui correspondent à une variation de l'énergie de Gibbs négative. C'est-à-dire, dans le cas d'un système fermé, celui-ci tend vers un état d'équilibre qui correspond à un minimum de son enthalpie libre:

$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

L'état d'équilibre dépend de la pression et de la température à laquelle le système est.

$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$(\Delta H = T\Delta S)_{p,T}$$

Intermède – interprétation «magique» de G



Première loi de la thermodynamique :

Pour créer un lapin à partir de rien et le placer sur la table le magicien doit disposer de l'énergie interne (U) et d'une quantité d'énergie additionnelle pour enlever l'air atmosphérique et dégager l'espace occupé par le lapin (pV). L'énergie nécessaire est égale à l'enthalpie :

$$H = U + pV.$$



Deuxième loi de la thermodynamique :

Pour créer un lapin à partir de rien et le placer sur la table, le magicien doit aussi tenir compte de l'énergie entropique TS , chaleur fournie (ou exigée) par l'environnement (participation de l'environnement). Le magicien aura besoin de fournir la quantité d'énergie :

$$G = H - TS$$

9.1 - Critère d'équilibre et de spontanéité

À pression et température constantes

$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Contribution à ΔS_{env} (pointing to ΔH)
Contribution à ΔS_{sys} (pointing to $-T\Delta S$)

Compétition entre l'enthalpie et l'entropie du système – qui sortira vainqueur?

1) $\Delta H < 0; \Delta S > 0 \Rightarrow$ les deux termes contribuent à diminuer G

Transformation
spontanée

2) $\Delta H > 0; \Delta S < 0 \Rightarrow$ les deux termes contribuent à augmenter G

Transformation
impossible

3) $\Delta H < 0; \Delta S < 0 \Rightarrow$ l'enthalpie contribue à diminuer G
et l'entropie contribue à augmenter G

Transformation
favorable à basse
température

4) $\Delta H > 0; \Delta S > 0 \Rightarrow$ l'enthalpie contribue à augmenter G
et l'entropie contribue à diminuer G

Transformation
favorable à haute
température

Quand les deux termes qui définissent ΔG sont de signe contraire (cas 3 et 4) la température a un impact très important sur la direction du processus.

9.1 - Critère d'équilibre et de spontanéité

À pression et température constantes

Exemple 1 : Considérez un système formé par un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions atomiques de 2 H : 1 O à la pression atmosphérique (1 bar). Il existe au moins deux états possibles de ce système :

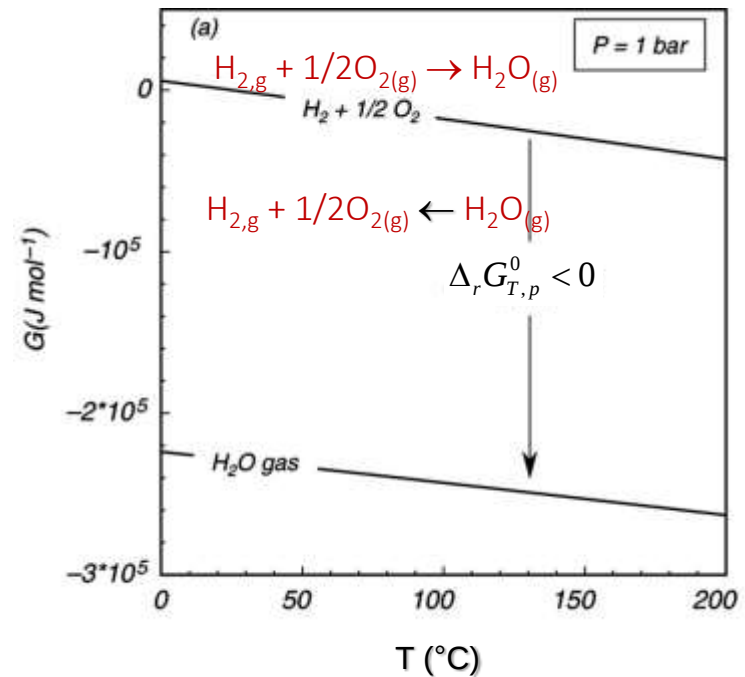
1. Un mélange de H_2 et de O_2 dans les proportions de 2 : 1
2. De l'eau H_2O , à l'état de vapeur.

Lequel de ces deux états est l'état d'équilibre (plus stable) dans l'intervalle de température de 0°C à 200°C ?

Pour trouver la réponse il nous faut calculer l'enthalpie libre de chacun des états en fonction de la température et déterminer quel des deux états à l'enthalpie libre la plus petite dans l'intervalle de température donnée.

La figure montre le G en fonction de T , à la pression de 1 bar.

- 1) Quelle est l'état le plus stable?
- 2) Est-il possible de dissocier la vapeur d'eau à 1 bar et à la température de 100°C ?



9.1 - Critère d'équilibre et de spontanéité

À pression et température constantes

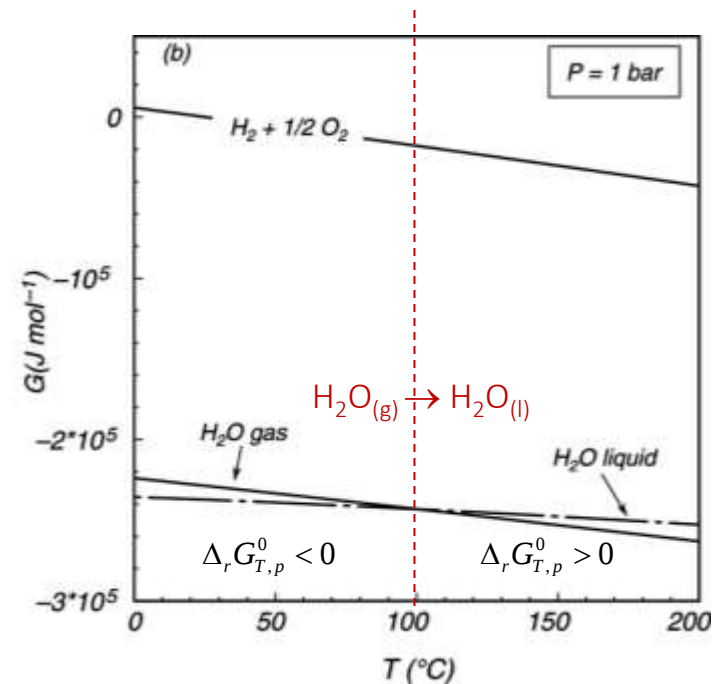
Exemple 1 (suite) : Un autre état est possible dans les conditions de température et pression spécifiées : l'état d'eau liquide. Déterminez

- (1) en quel intervalle de température la vapeur d'eau est la phase la plus stable?
- (2) en quel intervalle de température l'eau liquide est la phase la plus stable?
- (3) à quel température les deux phases de l'eau peuvent coexister en équilibre?

On doit calculer G en fonction de la température pour l'eau liquide.

La figure montre G en fonction de T pour les 3 états desquels parle l'exemple.

- (1) La vapeur d'eau est stable entre 100 et 200 °C
- (2) La phase liquide est stable entre 0 et 100 °C
- (3) À 100°C puisque $G^0_{100}(\text{H}_2\text{O (g)}) = G^0_{100}(\text{H}_2\text{O (l)})$



Il nous faut maintenant savoir comment on a calculé G en fonction de T et de p et, si possible, comment le faire pour n'importe quelle substance.

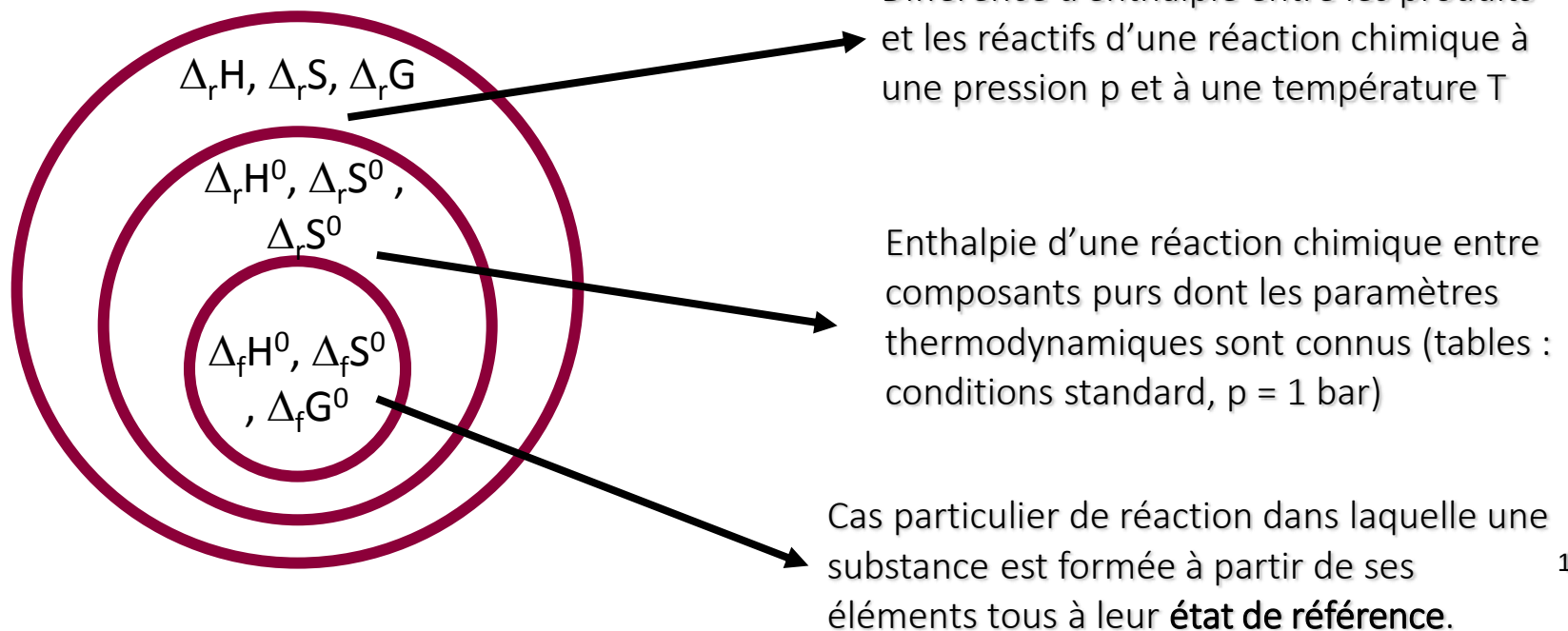
9.2 - Enthalpie de libre (G)

Généralisation

Enthalpie de Gibbs : Détermination de sa variation dans le cas d'une réaction chimique

$$(\Delta G)_{p,T} = \Delta H - T\Delta S$$

Dans le dernier cours nous avons vu comment déterminer les enthalpies et les entropies des réactions. Le gagnant de la compétition, diminution de l'enthalpie versus augmentation d'entropie, dépend de la pression et de la température à laquelle la transformation se fait.



9.2 – Enthalpie libre standard

Variation de l'enthalpie libre due à des réactions chimiques.

On a fixé arbitrairement à **zéro** les enthalpies libres des éléments pris dans **leur état standard et sous leur forme la plus stable**.

L'enthalpie libre de formation standard d'un composé, ΔG_f^0 est égale, par définition, au $\Delta_r G$ de la réaction effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient ce composé dans son état standard à partir de ses éléments dans leur état standard de référence.

On trouve habituellement dans les tables l'enthalpie libre de formation (ou énergie Gibbs de formation) standard à 298 K que l'on note : $\Delta G_{f,298}^0 = \Delta_f G_{298}^0$

Si la valeur de l'enthalpie libre standard n'est pas dans les tables, on peut toujours la calculer en connaissant la définition de la fonction $G(T,p)$

$$G(T, p) = H - TS \Rightarrow (dG = dH - SdT - TdS)_{T, p_0=1bar} = (dG^0 = dH^0 - TdS^0)_{T, p_0=1bar}$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T\Delta_f S^0, T = T_0 = cste$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Enthalpie libre de formation standard

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f H^0 - T \Delta_f S^0, T = cste$$

Exemple 2 : Enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide.

Déterminez l'enthalpie libre de formation de l'eau liquide, H_2O (liquide) à la température de $25^\circ C$ et à la pression partielle de chaque composant de 1 bar . $H_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$.
Faites le même exercice pour la formation de la vapeur d'eau aux mêmes conditions.

Pour calculer l'énergie Gibbs de formation d'un composé on peut utiliser les données des tables à $T = 25^\circ C$:

$$\Delta_f H^0(H_2O(l)) = 285,84 \text{ kJ mol}^{-1};$$

$$S^0(H_2O) = 69,92 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^0(H_2) = 130,68 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}; S^0(O_2) = 205,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0(H_2O(l)) = 285,84 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$T = 25 + 273,15 = 298,15 \text{ K}$$

$$\Delta_f S^0(H_2O(l)) = ?$$

$$\Delta_f S_{T_0(H_2O(l))}^0 = S^0(H_2O_{(l)}) - S^0(H_2) - 1/2 S^0(O_2)$$

$$\Delta_f S_{T_0(H_2O(l))}^0 = -163,33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{T_0, H_2O(l)}^0 &= \Delta_f H_{T_0, H_2O(l)}^0 - T_0 \Delta_f S_{T_0, H_2O(l)}^0 \\ &= [-285,84 \cdot 10^3 - 298,15 \times (-163,33)] \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta_f G_{T_0, H_2O(l)}^0 = -237,14 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G_{T_0, H_2O(g)}^0 = -228,57 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression p

La variation de l'enthalpie libre, G, d'une substance pure est fonction de deux des variables fondamentales T, p et V. Les variables naturelles de l'énergie libre de Gibbs sont la pression et la température : G(p,T)

$$\left. \begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned} \right\} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

$$\left. \begin{aligned} d(G)_p &= -(S)_p dT \\ d(G)_T &= (V)_T dp \end{aligned} \right\} d(G) = -(S)_p dT + (V)_T dp$$

$$\Delta G(T, P) = - \int_{T_0}^T (S)_p dT + \int_{P_0}^P (V)_T dp$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression p

$$(G_T^p - G_{T_0}^0) = - \int_{T_0}^T (S)_{p_0} dT + \int_{p_0}^p (V)_T dp$$

$$G_T^p = G_{T_0}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S)_{p_0} dT}_{(2)} + \underbrace{\int_{p_0}^p (V)_T dp}_{(3)}$$

(1)

- (1) Enthalpie standard à la température conventionnelle → tables (exemple 2)
- (2) Variation de l'enthalpie libre à cause de la variation (isobare) de température (proportionnelle à l'entropie)
- (3) Variation de l'enthalpie libre à cause de la variation (isotherme) de la pression (proportionnelle au volume)

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression p . Le terme (1)

$$\begin{aligned} (G_{p,T} - G_{f,T_0}^0) &= - \int_{T_0}^T (S)_{p_0} dT + \int_{p_0}^p (V)_T dp \\ G_{p,T} &= \underbrace{G_{f,T_0}^0}_1 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S)_{p_0} dT}_2 + \underbrace{\int_{p_0}^p (V)_T dp}_3 \end{aligned}$$

(1) L'enthalpie libre standard de formation ($p_0 = 1$) à la température $T_0 = 298$ K est trouvée dans les tables et est égale à $\Delta_f G_{298}^0$

$$G_{f,298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - 298,15 \times \Delta_f (S_{298}^0)$$

Il est toujours possible de calculer $G_{f,298}^0$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le terme (2)

$$G_{p,T} = G_{T_0}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S)_{p_0} dT}_2 + \underbrace{\int_{p_0}^p (V)_T dp}_3$$

(2) Représente la variation de l'enthalpie libre avec la température à pression constante.

$$\int_{T_0=298, p_0=1bar}^{T, p_0} S^0(p_0, T) dT = \int_{T_0, p_0}^{T, p_0} \left(S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT \right) dT$$

$$\int_{T_0, p_0}^{T, p_0} S^0(p_0, T) dT = S_{T_0}^0(T_0)(T - T_0) + \int_{T_0}^T \left(\int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT \right) dT$$

L'intégrale double est résolue par intégration par parties.

Soit y et z deux fonctions de x, correspondant à la différentielle exacte $d(yz) = ydz + zdy$: alors

$$\int_{x_0}^x d(yz) = \int_{x_0}^x ydz + \int_{x_0}^x zdy$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le terme (2)

$$\int_{x_0}^x d(yz) = \int_{x_0}^x ydz + \int_{x_0}^x zdy \quad y = \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT; z = T; dz = dT; dy = \frac{C_p^0}{T} dT$$

$$T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT = \int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT \right] + \int_{T_0}^T C_p^0 dT$$

$$\int_{T_0}^T \left[\int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT \right] = T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT - \int_{T_0}^T C_p^0 dT$$

$$\int_{T_0, p_0}^{T, p_0} S^0(p_0, T) dT = S_{T_0}^0(T_0)(T - T_0) + \int_{T_0}^T \left(\int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT \right) dT$$

$$\int_{T_0}^T S^0 dT = S_{T_0}^0 (T - T_0) + T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT - \int_{T_0}^T C_p^0 dT$$

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + \int_{p_0=1\text{bar}}^p V(p, T) dp$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le terme (2)

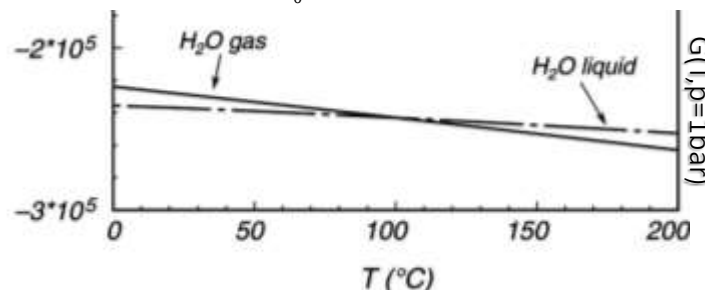
Exemple 3 : Enthalpie libre de formation de l'eau liquide en fonction de la température et à pression constante.

Déterminez l'enthalpie libre de formation de l'eau liquide, H_2O (liquide) en fonction de la température à la pression de 1 bar. L'enthalpie libre standard de formation de l'eau liquide à 25°C est $\Delta_f G_{298}^0 = -237,14 \text{ kJ mol}^{-1}$ (exemple 2), l'entropie standard $S_{298}^0 = 69,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_p^0 = 29,75 + 0,03448T \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Faites le même exercice pour la vapeur d'eau en recourant aux données des tables.

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + \int_{p_0=1\text{bar}}^p V(p,T) dp$$

$$G_T^0(H_2O_{(l)}) = -237,14 - 69,92(T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{(29,75 + 0,03448T)}{T} dT + \int_{T_0}^T (29,75 + 0,03448T) dT + 0$$

$$G_T^0(H_2O_{(g)}) = -228,57 - 188,74(T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{(30,54 + 0,01029T)}{T} dT + \int_{T_0}^T (30,54 + 0,01029T) dT + 0$$



9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le terme (2)

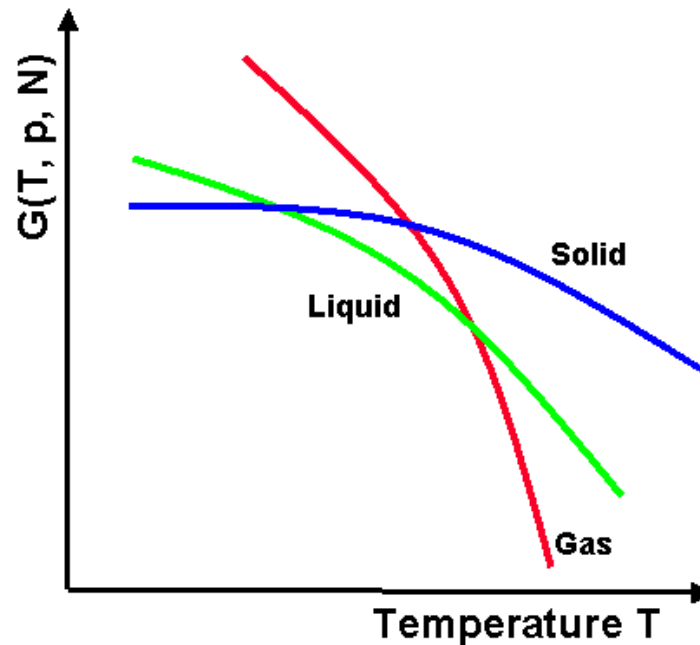
La variation de l'enthalpie libre d'une substance avec la température dépend de son entropie qui est une quantité positive.

À **pression constante**, l'enthalpie libre diminue avec la température et sa variation est d'autant plus rapide que son entropie est élevée.

Ainsi, la diminution de G à pression constante est plus rapide pour la phase gazeuse d'une substance que pour ses phases condensées.

Pour la même raison, G diminue plus rapidement pour la substance à l'état liquide qu'à son état solide.

$$G_{p,T} = G_{T_0}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S)_{p_0} dT}_2 + \underbrace{\int_{p_0}^p (V)_T dp}_3$$



(c) C. Rose-Petrucci, Brown University, 7-Jan-99, Chem 201 #1

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le terme (3)

$$G_{p,T} = G_{298}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S)_p dT}_2 + \underbrace{\int_{p_0}^p (V)_T dp}_3$$

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + \int_{p_0=1bar}^p V(p,T) dp$$

(3) L'intégrale de pression : On doit connaître l'équation d'état de la substance V(p,T).

a) **Phases condensées** : L'approche la plus simple et la plus commune est de faire l'hypothèse d'incompressibilité des liquides et des solides. Alors

$$\int_{p_0}^p V(p,T) dp = V_T^0 \int_{p_0}^p dp = (p - p_0) V_T^0$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le terme (3)

$$G_{p,T} = G_{298}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S)_p dT}_2 + \underbrace{\int_{p_0}^p (V)_T dp}_3$$

1 ✓ 2 ✓ 3 ✓

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{nC_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T nC_p^0 dT + \int_{p_0=1\text{bar}}^p V(p,T) dp$$

b) **Phase gazeuse** : Le traitement le plus simple est de supposer que le gaz se comporte comme un gaz parfait :

$$\int_{p_0=1}^p V(p,T) dp = nRT \int_{p_0=1}^p \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p}{p_0}$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression. Le TOUT

Pour des conditions de surface et des petite profondeurs dans les grandes planètes telluriques l'enthalpie libre de Gibbs d'une espèce condensée sera :

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + (p - p_0) V_{T_0}^0$$

Pour des gaz à conditions de pression loin du point critique (températures élevées et pressions relativement basses) l'enthalpie libre de Gibbs d'une espèce condensée sera :

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - 298) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

Dans tous les cas $p_0 = 1 \text{ bar}$ (pression standard)

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la température T et de la pression p

Exemple 4 : Enthalpie libre de formation de l'eau liquide en fonction de la température et de la pression

Déterminez l'enthalpie libre de formation de l'eau liquide, H_2O (liquide) en fonction de la température et de la pression. On considère l'eau comme un liquide incompressible de volume molaire égal à $18,01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Faites le même exercice pour la vapeur d'eau considérée comme un gaz parfait : $V = RT/p$

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + \int_{p_0=1\text{bar}}^p V(p,T) dp$$

$$\begin{aligned} G_{p,T} (H_2O_{(l)}) &= -237,14 - 69,92(T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{(29,75 + 0,03448T)}{T} dT \\ &\quad + \int_{T_0}^T (29,75 + 0,03448T) dT + 18,01 \times 10^{-6} (p - 1) \\ G_{p,T} (H_2O_{(g)}) &= -228,57 - 188,74(T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{(30,54 + 0,01029T)}{T} dT \\ &\quad + \int_{T_0}^T (29,75 + 0,03448T) dT + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right), \quad p_0 = 1\text{bar} \end{aligned}$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Sa dépendance de la pression p à température constante

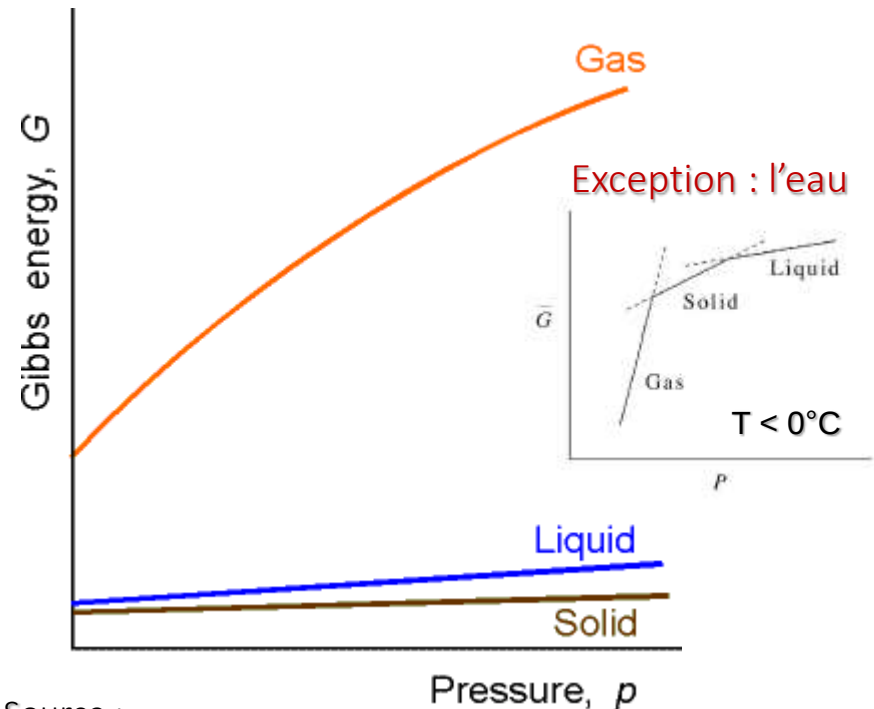
La variation de l'enthalpie libre d'une substance avec la pression dépend de son volume molaire qui est une quantité positive. À **température constante**, l'enthalpie libre augmente avec la pression et sa variation est d'autant plus rapide que son volume molaire est élevé.

Ainsi, l'augmentation de G à température constante est plus rapide pour la phase gazeuse d'une substance que pour ses phases condensées.

Pour la même raison, G augmente en général plus rapidement pour la substance à l'état liquide qu'à son état solide.

Connaissez-vous une exception?

$$G_{p,T} = G_{T_0}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T (S_m)_{p_0} dT}_2 + \underbrace{\int_{p_0}^p (V_m)_T dp}_3$$



Source :

http://staff.um.edu.mt/jgri1/teaching/che2372/notes/04/g_p_rops/g_props.html

9.2 – Enthalpie libre standard

Application aux réactions chimiques, $\Delta_r G(T, p)$

Dans la nature, les réactions chimiques se réalisent rarement aux conditions standards et à la température de 25°C. Comment connaître alors quels sont les assemblages stables? Les produits ou les réactifs?

$$\Delta_r G(T, p) - \Delta_r G(T_0, p_0) = ?$$

$$d[\Delta_r G(p, T)] = \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \right)_T dp$$

Pour chaque composé :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

Pour la réaction :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S \text{ et } \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V$$

$$d(\Delta_r G)_p = -(\Delta_r S)_p dT$$

$$d(\Delta_r G)_T = (\Delta_r V)_T dp$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Application aux réactions chimiques, $\Delta_r G(T,p)$

$$\left. \begin{aligned} d(\Delta_r G)_p &= -(\Delta_r S)_p dT \\ d(\Delta_r G)_T &= (\Delta_r V)_T dp \end{aligned} \right\} \boxed{d(\Delta_r G) = (\Delta_r V)_T dp - (\Delta_r S)_p dT}$$

Enthalpie libre standard
de la réaction à $T = 25^\circ\text{C}$
- tables.

$$\Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T_0} = - \underbrace{\int_{T_0}^T (\Delta_r S)_p dT}_1 + \underbrace{\int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp}_2$$

$$\Delta_r G_{p_0,T}^0 - \Delta_r G_{p_0,T_0}^0 = - \int_{T_0}^T (\Delta_r S)_p dT$$

(1) Variation de l'enthalpie libre standard de la réaction avec la température : dépend de la différence des entropies des produits et des réactifs.

$$\Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T} = \underbrace{\int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp}_1$$

(2) Variation de l'enthalpie libre de la réaction avec la pression à une température fixe = $T \neq T_0$: dépend de la différence des volumes molaires des produits et des réactifs.

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Calcul du premier intégral (1) : variation de la température à pression constante

$$\int_{G_{298}^0}^{G_{p,T}} \Delta_r G = - \underbrace{\int_{T_0}^T (\Delta_r S)_p dT}_1 + \underbrace{\int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp}_2$$

Nous avons vu que la variation d'entropie à pression constante ($dp = 0$) d'une composante de la réaction dépend de sa capacité calorifique à pression constante :

$$\int_{T_0}^T S^0 dT = S_{T_0}^0 (T - T_0) + T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT - \int_{T_0}^T C_p^0 dT$$

La variation d'entropie de la réaction à pression constante ($dp = 0$) dépend de la variation de la capacité calorifique à pression constante causée par la réaction :

$$\int_{T_0}^T \Delta_r S^0 dT = \Delta_r S_{T_0}^0 (T - T_0) + T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT - \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

$$\int_{T_0}^T (\Delta_r G^0) = - \int_{T_0}^T (\Delta_r S^0)_p dT$$

$$(\Delta_r G_T^0) = \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{298}^0 (T - T_0) - T \int_{298}^{T_0} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \int_{298}^{T_0} \Delta_r C_p^0 dT$$

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Calcul du deuxième intégral (2): changement de G avec la pression à température constante

$$\Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T_0} = \underbrace{\int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp}_2 - \underbrace{\int_{T_0}^T (\Delta_r S)_p dT}_1$$
$$\Delta_r G_{p,T_0} - \Delta_r G_{p_0,T_0} = \underbrace{\int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp}_2$$

Dans le cas des **solides** et **liquides** on peut négliger la variation de volume de réaction $\Delta_r V \sim \text{cste}$.

$$\Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T} = \int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp = (\Delta_r V)_T (p - p_0)$$

9.2 – Enthalpie libre standard

Calcul du deuxième intégral (2): changement de G avec la pression à température constante quand il y a des gaz....

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT - T \left(\Delta_r S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

Quand il y a des constituants gazeux dans une réaction, les changements dues aux variations de pression sont essentiellement dues aux changements de volume du système dus à la présence des gaz. On suppose que les gaz sont parfaits

$$\int_{p_0}^p \Delta_r V dp = RT \left[\int_{p_0=1\text{bar}}^p \sum_i n_i \frac{dp_i}{p} (\text{produits}) - \int_{p_0=1\text{bar}}^p \sum_j n_j \frac{dp_j}{p} (\text{réactifs}) \right]$$

$$= RT \left[\ln \left(\frac{\prod_i p_i^{n_i}}{p_0^{n_i}} \right) - \ln \left(\frac{\prod_j p_j^{n_j}}{p_0^{n_j}} \right) \right]$$

$$\prod_i p_i^{n_i} = p_1^{n_1} \times p_2^{n_2} \times \cdots p_i^{n_i}$$

$$= RT \ln \left(\frac{\prod_i \frac{p_i^{n_i}}{p_0^{n_i}}}{\prod_j \frac{p_j^{n_j}}{p_0^{n_j}}} \right) = RT \ln Q_p$$

Où Q_p est nommé
quotient réactionnel de la
réaction.

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Mettons le tout ensemble et calculons $\Delta_r G(T,p)$

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^{T_0} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^{T_0} \Delta_r C_p^0 dT + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

$$\Delta_r G_T^p = \left(\Delta_r H_{T_0}^0 - \cancel{T_0 \Delta_r S_{T_0}^0} \right) - \left(T \Delta_r S_{T_0}^0 - \cancel{T_0 \Delta_r S_{T_0}^0} \right) - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r H_{T_0}^0 - \underbrace{T \Delta_r S_{T_0}^0 - T_0 \Delta_r S_{T_0}^0}_{-T \left(\Delta_r S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \right)} - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT - T \left(\Delta_r S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Exemples de calcul et interprétation de $\Delta_r G(T,p)$

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT - T \left(\Delta_r S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

A-t-on besoin vraiment d'autant de précision?

Les exemples qui suivent montrent des réactions où on a seulement des solides et liquides :
 $\Delta_r V \cong \text{constante}$

Si on ne connaît pas les capacités calorifiques des réactifs et des produits des réactions qui nous intéressent, on utilise les approximations suivantes :

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r H_{T_0}^0 - T \Delta_r S_{T_0}^0 + \Delta_r V (p - p_0), \text{ où } \Delta_r H_{T_0}^0 = \Delta_r G_{T_0}^0 + T_0 \Delta_r S_{T_0}^0$$

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{T_0}^0 \cdot (T - T_0) + \Delta_r V \cdot (p - p_0)$$

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Exemples

Exemple 6 – variation de l'enthalpie de réaction avec la pression à température constante.
Calcul du changement d'énergie libre de la réaction :



si la pression passe de **1 bar** à **10 000 bar** à **température constante**.

Données : Les volumes molaires de chaque espèce sont $V_{\text{néphéline}} = 54,16 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
 $V_{\text{albite}} = 100,43 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ et $V_{\text{jadéite}} = 60,40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

Les volumes molaires ne dépendent pas de la pression :

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T} &= \int_{p_0}^p (\Delta_r V)_T dp = (\Delta_r V)_T (p - p_0) \\ \Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T} &= (\Delta_r V)_T (p - p_0) \\ &= [(54,16 + 100,43) - 2 \times (60,40)] \times 10^{-6} \text{ m}^3\text{mol}^{-1} \times (10^9 - 10^5) \text{ Pa}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_{p,T} - \Delta_r G_{p_0,T} = 33,79 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$

la réaction inverse est favorisée

L'augmentation de la pression favorise la transformation de l'albite et néphéline en jadéite. Elle favorise le côté de la réaction avec le volume molaire le plus faible.

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Exemples

Exemple 7 – variation de l'enthalpie libre de réaction avec la pression et la température.

Calculez le $\Delta_r G$ de la réaction :

2 jadéite + quartz $\rightarrow$ albite, à 800 K et 20 kbar.

Données standard : $\Delta_r H^0 = 15,86 \text{ kJ}$; $\Delta_r S^0 = 51,47 \text{ J K}^{-1}$;

$\Delta_r V^0 = 17,342 \text{ cm}^3 = 1,7342 \times 10^{-5} \text{ m}^3$.

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r V_m (p - p_0), \quad \Delta_r V \cong \Delta_r V^0$$

$$\Delta_r G_{p,T} = [15860 - 800 \times 51,47 + 1,7342 \times 20000] \text{ J}$$

$$\Delta_r G_{p,T} = 9,37 \text{ kJ} > 0$$

En utilisant l'équation complète (qui inclut la variation des capacités calorifiques et du volume molaire avec la température) on obtient 9,86 kJ.

À la température de 800 K et à la pression de 20 kbar, l'assemblage jadéite + quartz est plus stable que l'albite. La réaction sera indirecte.

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Exemples

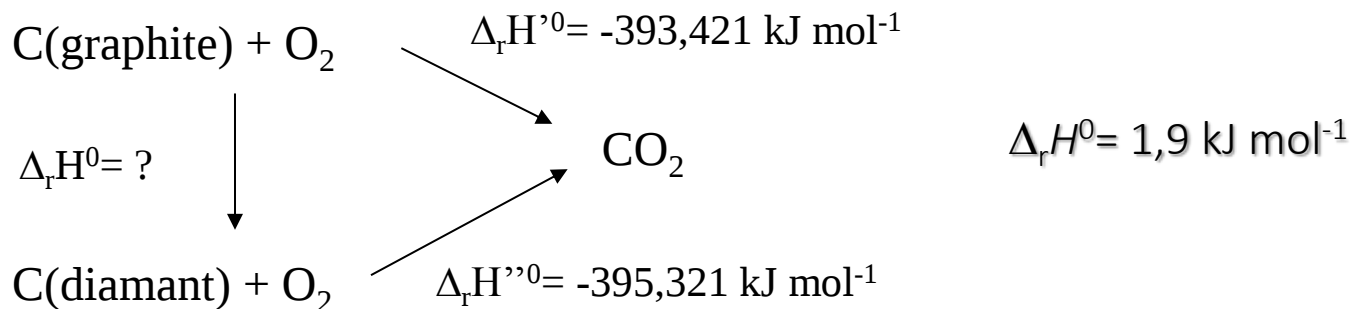
Exemple 8 - À 25 °C et 1 atm les entropies molaires du diamant et graphite sont 2,37 et 5,74 J mol⁻¹K⁻¹ respectivement. Les chaleurs ou enthalpie de combustion du diamant et du graphite sont respectivement 395,321 et 393,421 kJ mol⁻¹, et les volumes molaires $v_{dm} = 3.42 \text{ cm}^3$ et $v_{gm} = 5,32 \text{ cm}^3$.

- a) Trouver ΔG pour la transition graphite-diamant à 25 °C et 1 atm. Laquelle des deux formes est stable dans ces conditions?

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$$

$$T \Delta_r S^0 = 298 \times (2,37 - 5,74)$$

$$T \Delta_r S^0 = - 1004,26 \text{ J mol}^{-1}$$



$\Delta_r G^0 = 1900,00 + 1004,26 = 2904,26 \text{ J mol}^{-1} > 0$, donc le graphite est la forme **stable** aux conditions standard et à la température de 25°C.

9.2 – Enthalpie libre standard de réaction

Exemples

Exemple 8 (suite) - À 25 °C et 1 atm les entropies molaires du diamant et graphite sont 5,74 et 2,37 J mol⁻¹K⁻¹. Les chaleurs ou enthalpie de combustion du diamant et du graphite sont respectivement 395,321 et 393,421 kJ mol⁻¹, et les volumes molaires $v_{dm} = 3.42 \text{ cm}^3$ et $v_{gm} = 5,32 \text{ cm}^3$.

b) De combien faut-il accroître la pression, T restant constant, pour que l'autre forme devienne stable?

$$\Delta_r G^0 = 2904,26 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S \text{ et } \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V_m$$

Il nous faut, par accroissement de la pression p , obtenir une variation minimum de $-2904,26 \text{ J mol}^{-1}$; dans ces conditions, au total, $\Delta G = 0$. Ce sont les conditions dans lesquels le diamant sera en équilibre stable avec le graphite à la température de 25°C et l'on atteindra ainsi sa région de stabilité.

$$\Delta_r G = -2904,26 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} = (3,41-5,31) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ cm}^{-3} \times (p-p_0)$$
$$\Delta p = 1528,56 \times 10^6 \text{ Pa} = 15280 \text{ bar} \cong 15000 \text{ atm}$$



une petite pause!

APRÈS LA PAUSE

- La température d'inversion d'équilibre
- Lien entre l'équilibre chimique et l'équilibre thermodynamique

9.2 – Enthalpie libre standard et équilibre

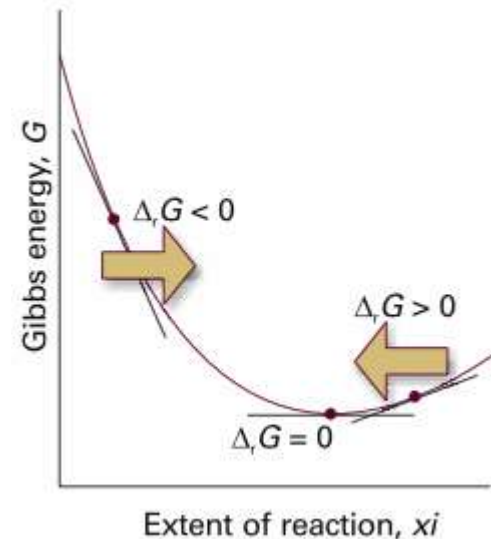
Équilibre d'une réaction ou transformation chimique. Température d'équilibre

Les produits et les réactifs sont en équilibre quand leurs enthalpies libres sont égales :

$$G_{\text{produits}} = G_{\text{réactifs}} \Rightarrow \Delta_r G = 0$$

À température et pression constantes, si une réaction chimique n'est pas en équilibre elle aura lieu dans la direction du minimum de l'enthalpie libre et elle sera à l'équilibre quand le minimum de $\Delta_r G$ est atteint.

Pour une pression donnée, la température à laquelle la réaction est en équilibre est nommée **TEMPÉRATURE D'INVERSION D'ÉQUILIBRE** ou simplement **TEMPÉRATURE D'ÉQUILIBRE**.



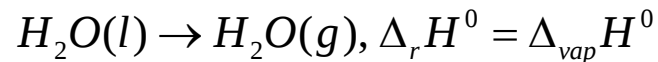
(de Atkins) Au fur et à mesure que la réaction avance (représentée par un mouvement de gauche à droite sur l'axe horizontal), la pente de l'énergie de Gibbs change. L'équilibre correspond à une pente nulle, au pied de la vallée.

9.2 – Enthalpie libre standard

Équilibre d'une réaction ou transformation chimique : température d'équilibre

Exemple 9 - Testons le critère de stabilité dans un cas de changement d'état de l'eau : l'évaporation de l'eau. À quelles températures le processus d'évaporation de l'eau est-il spontané à une pression de vapeur de 101,3 kPa ~ 1 bar?

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 = 40,627 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ et } \Delta_{\text{vap}}S^0 = 108,87 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$



Le processus est spontané à toutes les températures pour lesquelles ΔG^0 est négative. On peut trouver la température à laquelle la vapeur et l'eau liquide sont en équilibre à la pression de vapeur de 101,3 kPa. On appelle cette température la température **d'inversion d'équilibre standard**.

$$(dG)_{p,T} = dH - TdS$$

$$\Delta_{\text{vap}}G^0 = \Delta_{\text{vap}}H^0 - T^0\Delta_{\text{vap}}S^0 = 0$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 = T^0\Delta_{\text{vap}}S^0$$

$$T^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{\Delta_{\text{vap}}S^0} = \frac{40627 \text{ Jmol}^{-1}}{108,88 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} = 373 \text{ K}$$

**température d'inversion
d'équilibre = 373 K**



9.2 – Enthalpie libre standard

Équilibre d'une réaction ou de transformation chimique

Exemple 9 - suite



$$\Delta_{\text{vap}} G^0 = \Delta_{\text{vap}} H^0 - T \Delta_{\text{vap}} S^0$$

À des températures supérieures à $T = 373 \text{ K}$ et à la pression de vapeur de $101,3 \text{ kPa}$ la valeur de $T\Delta S^0 > \Delta H^0$, et $\Delta G^0 < 0$. Si $T < 373 \text{ K}$, $p = 1 \text{ atm}$ $T\Delta S^0 < \Delta H^0$ et $\Delta G^0 > 0$.

1. $T > 373 \text{ K}$. C'est le terme d'entropie qui est prépondérant. Le processus se réalise dans le sens de l'augmentation d'entropie : vers l'état gazeux.
2. $T < 373 \text{ K}$. C'est le terme d'enthalpie qui est prépondérant et doit être négatif (dégagement de la chaleur). Le processus est spontané dans la direction pour laquelle le processus est exothermique. Alors la condensation de la vapeur sursaturée est le processus spontané.
3. $T = 373 \text{ K}$. Les facteurs agissants opposés sont en équilibre. $\Delta G^0 = 0$; L'eau liquide coexiste avec la vapeur à la pression de 1 atm ($\sim 1 \text{ bar}$). C'est la température à laquelle la pression de vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide est égale à $101,3 \text{ kPa}$.

9.2 – Enthalpie libre standard

Équilibre d'une réaction ou de transformation chimique

Question : pourquoi certaines substances sont faciles à évaporer et d'autres non?

$$\Delta_{\text{vap}} G^0 = \Delta_{\text{vap}} H^0 - T \Delta_{\text{vap}} S^0$$

La température à laquelle se produit le passage à l'état gazeux varie évidemment beaucoup d'une substance à l'autre. Dans le cas de substances dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles, comme H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , etc., le ΔH correspondant à la condensation est très petit en valeur absolue et c'est donc à partir d'une **température très basse** que la tendance vers **l'entropie maximum** l'emporte sur la **tendance vers l'énergie minimum**.

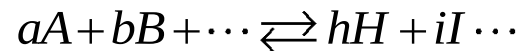
Au contraire, pour des substances dont la cohésion est assurée par des liaisons fortes, comme NaCl , SiO_2 , C , CaO , etc., le ΔH correspondant à la condensation est très grand en valeur absolue et il faut donc atteindre des **températures considérablement plus élevées** pour que la tendance vers **l'entropie maximum** parvienne à l'emporter sur la **tendance vers l'énergie minimum**.

9.3 – Enthalpie libre et équilibre

Lien entre l'équilibre chimique et l'équilibre thermodynamique

Le $\Delta_r G^0$ d'une réaction peut être calculé à partir de données des tables. Comme on a vu, l'enthalpie libre de formation d'une substance à l'état standard est la différence entre l'énergie libre de la substance et les énergies libres de ses éléments dans leurs états thermodynamiquement les plus stables à 1 atm, toutes les mesures étant effectuées aux conditions standard, c'est-à-dire à $p = 1$ bar.

Que nous dit la valeur de $\Delta_r G^0$ sur la réaction suivante?



Par définition, la valeur $\Delta_r G^0$ pour une réaction mesure la différence entre les énergies libres des réactifs et des produits lorsque tous les composants de la réaction sont présents dans des conditions d'état standard. Par conséquent, $\Delta_r G^0$ décrit cette réaction uniquement lorsque tous les composants sont présents à une pression de 1 atm.

$$\Delta_r G^0 = \left[\left(hG_T^0(H) + iG_T^0(I) + \dots \right) - \left(aG_T^0(A) + bG_T^0(B) + \dots \right) \right]$$

9.3 – Enthalpie libre et équilibre

Lien entre l'équilibre chimique et l'équilibre thermodynamique

$$\Delta_r G^0 = \left[\left(hG_T^0(H) + iG_T^0(I) + \cdots \right) - \left(aG_T^0(A) + bG_T^0(B) + \cdots \right) \right]$$

Le signe de $\Delta_r G^0$ nous indique la direction dans laquelle la réaction doit se déplacer pour parvenir à l'équilibre. Si, par exemple, $\Delta_r G^0$ est négatif pour cette réaction à 25 ° C, cela signifie qu'un système dans des conditions d'état standard à cette température devrait se déplacer vers la droite, convertissant une partie des réactifs en produits, avant de pouvoir atteindre l'équilibre.

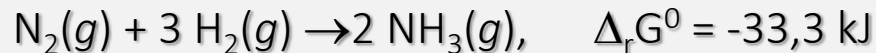
La magnitude de $\Delta_r G^0$ pour une réaction nous indique à quel point l'état standard est loin de l'équilibre. Plus la valeur de $\Delta_r G^0$ est grande, plus la réaction doit aller loin des conditions d'état standard pour attendre l'équilibre.

Au fur et à mesure que la réaction progresse les conditions s'éloignent de l'état standard même si la température reste constante puisque la pression partielle des composants gazeux change pendant le processus.

9.3 – Enthalpie libre et équilibre

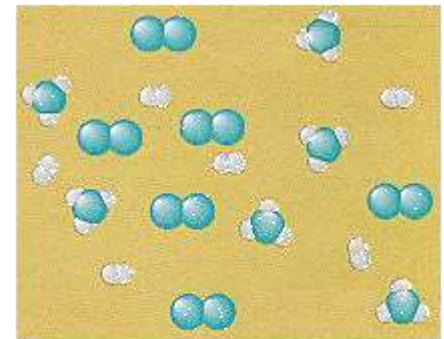
Lien entre l'équilibre chimique et l'équilibre thermodynamique

Exemple 10 – Considérons la réaction de formation de l'ammoniac à son état standard:



Discutons de l'évolution de $\Delta_r G$ de cette réaction.

- 1) Au moment de la formation aux conditions standard la valeur de $\Delta_r G$ sera égale à l'énergie libre à l'état standard pour cette réaction, $\Delta_r G^0 = -33,3 \text{ kJ}$.
- 2) La réaction se poursuit vers la droite, le nombre de moles d'azote et d'hydrogène diminuent et le nombre de moles d'ammoniac augmentent. Leurs pressions partielles changent. L'équation s'éloigne de son état standard, puisque la pression de ses constituants change.
- 3) Éventuellement la concentration des composantes est telle que la réaction atteint un état d'équilibre, c'est-à-dire $\Delta_r G = 0$.



État standard

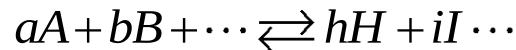
$p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2} = p_{\text{NH}_3} = 1 \text{ bar}$

9.3 – Enthalpie libre et équilibre

Lien entre l'équilibre chimique et l'équilibre thermodynamique

Peu de réactions chimiques se produisent dans un seul sens. La plupart sont, jusqu'à un certain point, réversibles. Au début d'une réaction réversible, il y a formation de produits; cependant, aussitôt que des molécules des produits apparaissent, la réaction inverse s'amorce.

Après leur mélange, les composantes d'une réaction chimique se déplacent, rapidement ou lentement, vers une position d'équilibre. En **langage chimique** l'équilibre correspond à la position pour laquelle la vitesse de réaction directe est égale à celle de la réaction inverse.



Du point de vue **thermodynamique**, l'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie libre du système réactionnel atteint sa valeur minimum, le plus suivant loin des conditions standard.

$$\Delta_r G = \left[\left(hG_T^0(H) + iG_T^0(I) + \dots \right) - \left(aG_T^0(A) + bG_T^0(B) + \dots \right) \right] + \\ hRT \ln(p_H/p_0) + iRT \ln(p_I/p_0) + \dots - aRT \ln(p_A/p_0) - bRT \ln(p_B/p_0) - \dots = 0$$

^c Les deux points de vue décrivent le même état d'équilibre, conditions essentielles pour que les théories cinétique et thermodynamique soient toutes deux valides.

9.3 Enthalpie libre et équilibre

Le coefficient réactionnel et la constante d'équilibre

$$\Delta_r G = \left[\left(hG_T^0(H) + iG_T^0(I) + \dots \right) - \left(aG_T^0(A) + bG_T^0(B) + \dots \right) \right] + \\ hRT \ln(p_H/p_0) + iRT \ln(p_I/p_0) + \dots - aRT \ln(p_A/p_0) - bRT \ln(p_B/p_0) - \dots$$

En conditions standard toutes les pressions partielles sont égales à p_0 :

$$\Delta_r G^0 = \left[\left(hG_T^0(H) + iG_T^0(I) + \dots \right) - \left(aG_T^0(A) + bG_T^0(B) + \dots \right) \right]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{p_H^h p_I^i \dots}{p_A^a p_B^b \dots}, \text{ où les pressions sont en bar}$$

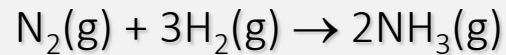
$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_p, \quad \boxed{Q_p = \frac{p_H^h p_I^i \dots}{p_A^a p_B^b \dots}}, \text{ où les pressions sont en bar}$$

Quotient réactionnel

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples

Exemple 10 (suite) – Étude de l'influence de la pression sur l'énergie libre d'une réaction où les constituants sont des gaz. Soit la réaction de la synthèse de l'ammoniac :



$$\Delta_r G = \sum G_{\text{produits}} - \sum G_{\text{réactifs}}$$

Pour cette réaction :

$$\Delta_r G = 2G_{\text{NH}_3} - (G_{\text{N}_2} + 3G_{\text{H}_2})$$

$$G_{\text{NH}_3} = G_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln(p_{\text{NH}_3})$$

$$G_{\text{N}_2} = G_{\text{N}_2}^0 + RT \ln(p_{\text{N}_2})$$

$$G_{\text{H}_2} = G_{\text{H}_2}^0 + RT \ln(p_{\text{H}_2})$$



$$\Delta_r G = 2 \left[G_{\text{NH}_3}^0 + RT \ln p_{\text{NH}_3} \right] - \left[\left(G_{\text{N}_2}^0 + RT \ln p_{\text{N}_2} \right) + 3 \left(G_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2} \right) \right]$$

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (suite de l'exemple 10)

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= 2 \left[G_{NH_3}^0 + RT \ln p_{NH_3} \right] - \left[\left(G_{N_2}^0 + RT \ln p_{N_2} \right) + 3 \left(G_{H_2}^0 + RT \ln p_{H_2} \right) \right] \\ &= \underbrace{\left(2G_{NH_3}^0 - G_{N_2}^0 - 3G_{H_2}^0 \right)}_{\Delta_r G^0_{reaction}} + RT \left[2 \ln(p_{NH_3}) - \ln(p_{N_2}) - 3 \ln(p_{H_2}) \right] \\ \Delta_r G &= \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{(p_{NH_3})^2}{(p_{N_2})(p_{H_2})^3} \right)\end{aligned}$$

Variation de l'enthalpie libre de la réaction qui a lieu aux pressions partielles spécifiées.

La constante molaire des gaz parfaits.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_p$$

Quotient réactionnel de la réaction.

Variation de l'enthalpie libre de la réaction quand tous les réactifs et produits gazeux sont à la pression partielle de 1 bar.

Température (K)

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples

Exemple 10 (suite) - Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac l'enthalpie libre de la réaction est $\Delta G^0 = -33,3$ kJ par mole de N_2 transformée, à 25°C . Pour chacun des mélanges a) et b) de réactifs et de produits, prédire la direction vers laquelle le système se déplacera pour que l'équilibre soit atteint.

- a) $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{N}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$ bar
- b) $p_{\text{NH}_3} = 1,00$ bar; $p_{\text{N}_2} = 1,47$ bar, $p_{\text{H}_2} = 1,00 \times 10^{-2}$ bar

On peut prédire le sens du déplacement d'une réaction pour que l'équilibre soit atteint en calculant la valeur de ΔG à l'aide de l'équation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\frac{(p_{\text{NH}_3})^2}{(p_{\text{N}_2})(p_{\text{H}_2})^3} \right)$$

- a) $\Delta_r G = \Delta_r G^0 = -33,3$ kJ/mol : Le système se déplacera vers la droite pour que l'équilibre soit atteint. $Q_p = 1$
- b) $\Delta_r G = 0$: le système est à l'équilibre, l'énergies libres des réactifs et de produits sont égales. L'équilibre est atteint quand $Q_p = 6,80 \times 10^5$

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples

Exemple 10 (suite) - Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac l'enthalpie libre de la réaction est $\Delta G^0 = -33,3$ kJ par mole de N_2 transformée, à 25°C . Pour chacun des mélanges a) et b) de réactifs et de produits, prédire la direction vers laquelle le système se déplacera pour que l'équilibre soit atteint.

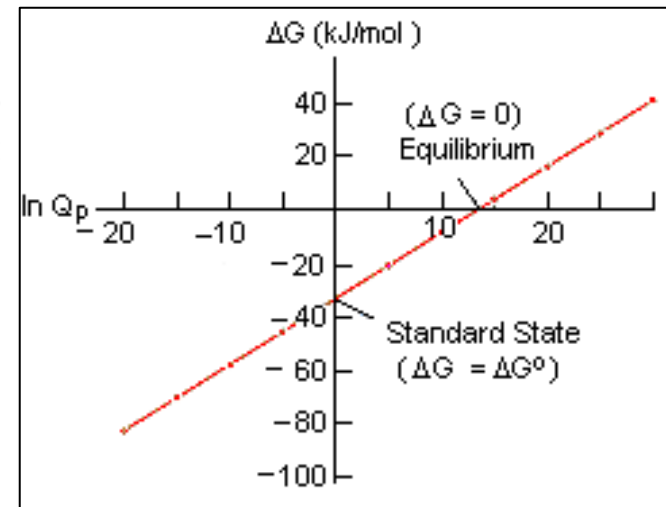
a) $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{N}_2} = p_{\text{H}_2} = 1$ bar; $\ln(Q_p) = 0$

b) $p_{\text{NH}_3} = 1,00$ bar; $p_{\text{N}_2} = 1,47$ bar, $p_{\text{H}_2} = 1,00 \times 10^{-2}$ bar; $\ln(Q_p) = 13,43$

La figure montre $\Delta_r G$ en fonction du logarithme du quotient réactionnel Q_p , la droite rouge. Les points auxquels la droite rouge croise les axes horizontal et vertical de ce diagramme sont particulièrement importants. La ligne croise l'axe vertical lorsque le quotient de réaction du système est égal à 1. Ce point décrit donc les conditions d'état standard et la valeur de $\Delta_r G$ en ce point est égale à l'énergie libre de réaction à l'état standard, de $\Delta_r G^0$.

Les données du côté gauche de cette figure correspondent à des valeurs relativement faibles de Q_p . Ils décrivent donc des systèmes dans lesquels il y a beaucoup plus de réactif que de produit. Le signe de $\Delta_r G$ pour ces systèmes est négatif. Le système est donc relativement éloigné de l'équilibre et la réaction doit basculer à droite pour atteindre l'équilibre.

Les données à l'extrême droite de cette figure décrivent des systèmes dans lesquels il y a plus de produit que de réactifs. Le signe de $\Delta_r G$ est maintenant positif. Le signe de $\Delta_r G$ nous indique que la réaction devrait être déplacée à gauche pour atteindre l'équilibre.



9.3 Enthalpie libre et équilibre

Le coefficient réactionnel et la constante d'équilibre

$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_p, \quad Q_p = \frac{p_H^h p_I^i \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots}, \text{ où les pressions sont en bar}$$

Quotient réactionnel

À l'équilibre $\Delta_r G = 0$:

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p$$

K_p est la constante d'équilibre qui est égale au quotient réactionnel de la réaction à l'équilibre.

Cette équation permet d'obtenir la valeur de $\Delta_r G_T^0$ (variation d'enthalpie libre de la réaction à $p_0 = 1$ bar et à la température T) d'une réaction, si on connaît la constante d'équilibre à la température T et vice-versa :

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}$$

9.3 Enthalpie libre et équilibre

Critère d'équilibre et signification des valeurs de K

Lorsque le système atteint son état d'équilibre, le quotient de réaction devient une constante d'équilibre notée $K_p = Q_p$.

- Si les valeurs de K_p sont supérieures à 10^4 , on considère que la réaction est totale.
- Si inférieure à 10^{-4} , la réaction est très faible (quasiment pas de formation de produits).
- Entre les deux, la transformation est dite limitée

Si $Q_p = K_p$ le système est à l'équilibre

Si $Q_p < K_p$ le système va évoluer dans le sens qui fait augmenter la valeur du coefficient réactionnel (c'est-à-dire, dans le sens qui fait diminuer les quantités des réactifs et augmenter les quantités des produits) pour atteindre K , c'est-à-dire la réaction spontanée est celle qui évolue dans le sens direct.

Si $Q_p > K_p$ le système va évoluer dans le sens qui fait diminuer la valeur du coefficient réactionnel (c'est-à-dire, dans le sens qui fait augmenter les quantités des réactifs et diminuer les quantités des produits) pour atteindre K , c'est-à-dire la réaction spontanée est celle qui évolue dans le sens inverse.

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Interprétation de K

Aux conditions standards ($p = 1$ bar) et à la température conventionnelle ($T_0=298,15$ K), on obtient :

$$\Delta_r G_{T_0}^0 = -RT_0 \ln K_p = -2478,9 \ln K_p$$

où $\Delta_r G_T^0$ est la variation d'énergie libre de Gibbs d'une réaction réalisée aux conditions standard et K_p la constante d'équilibre aux mêmes conditions.

L'expression de $\Delta_r G_T^0$ montre que, aux conditions standard :

- si $\Delta_r G_T^0 < 0$, $K_p > 1$, ce que veut dire que, à l'équilibre, la concentration de produits est supérieure à celle des réactifs.
- si $\Delta_r G_T^0 = 0$, $K_p = 1$, ce que veut dire que, à l'équilibre, la concentration de produits est égale à celle des réactifs.
- si $\Delta_r G_T^0 > 0$, $K_p < 1$, ce que veut dire que, à l'équilibre, la concentration de produits est inférieure à celle des réactifs.

La valeur de la constante d'équilibre d'une réaction est indépendante de la composition initiale du système, elle ne **dépend** que de la **température**. La loi de van't Hoff nous **donne leur interdépendance**.

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Loi de Van't Hoff

$$\Delta_r G = 0 = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_p$$
$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

En supposant que ΔH^0 et ΔS^0 ne varient pas beaucoup avec la température, on peut décrire la dépendance de la constante d'équilibre en fonction de la température par la loi de Van't Hoff :

$$\ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Loi de Van't Hoff}$$

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples

Exemple 11 - On étudie l'équilibre de dissociation thermique de CaCO_3 dans un réacteur fermé de volume égale à $0,035 \text{ m}^3$.



a) En utilisant les tables thermodynamiques, déterminer la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction à la température de 298 K.

Ce qui relie la constante d'équilibre d'une réaction aux tables thermodynamiques est l'enthalpie libre de la réaction qui, à l'équilibre est nulle :

$$\Delta_r G_T = 0 = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (suite de l'exemple 11)



Selon les tables et après calcul on obtient :

T (K)	$\Delta_r H^0(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_r S^0(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta_r G^0(\text{kJ mol}^{-1})$
298	178,5	159	131,1

Ce qui nous permet de déterminer la constante d'équilibre

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_{298}^0}{RT}$$

$$K_{p,298} = \exp\left(-\frac{131,1 \times 10^3}{8,31 \times 298}\right) = 10^{-23} \ll 1$$

Que signifie une constante d'équilibre si petite?

La réaction directe est négligeable. Le réactif, le CaCO_3 , est très stable quand la température est de 25°C et la pression de 1 bar.

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (exemple 11 suite)



b) Calculer K_{600} en considérant $\Delta_r H^0$ constant dans l'intervalle de température [298 K; 600 K]. Dans quel sens se déplacera l'équilibre si l'on augmente la température du réacteur?

D'après la loi de Van't Hoff

$$\ln\left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}}\right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$
$$\ln\left(\frac{K_{600}}{K_{298}}\right) = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{600}\right)$$
$$K_{600} = 5,7 \times 10^{-8}$$

L'augmentation de la température favorise la réaction directe.

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (exemple 11 suite)



c) Sachant que $\Delta_r H^0 = 176,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 600 K, calculer $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ à cette température puis la variation (en %) de ces grandeurs de réaction lorsque T varie de 298 à 600 K.

Pour répondre à cette question on doit chercher la relation entre l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie :

- L'enthalpie libre standard de la réaction est reliée à l'enthalpie de la réaction par la constante d'équilibre

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \Rightarrow \Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_T$$

$$\Delta_r G_{600}^0 = -8,31 \times 600 \times \ln(5,7 \times 10^{-8})$$

$$\Delta_r G_{600}^0 = 83,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- L'entropie de la réaction peut être calculée à partir de la connaissance de l'enthalpie libre et de l'enthalpie en ayant recours à la définition de la variation de l'enthalpie libre de réaction à pression constante :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (exemple 11 suite)



c) Sachant que $\Delta_r H^0 = 176,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 600 K, calculer $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ à cette température puis la variation (en %) de ces grandeurs de réaction lorsque T varie de 298 à 600 K.

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

$$\Delta_r S_T^0 = \frac{\Delta_r H_T^0 - \Delta_r G_T^0}{T} = 154,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T (K)	$\Delta_r H^0(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_r S^0(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	$\Delta_r G^0(\text{kJ mol}^{-1})$
298	178,5	159	131,1
600	176,0	154,7	83,2
Variation(%)	-1,4	-2,7	-36,5

L'enthalpie libre et l'entropie de la réaction peuvent être considérées constantes. Par contre, l'enthalpie libre est très dépendante de la température.

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (exemple 11 suite)



d) À 298 K ainsi qu'à 600 K, la décomposition de CaCO_3 n'est pas spontanée. Pour qu'elle température le devient-elle?

On cherche la température d'inversion ou d'équilibre, c'est-à-dire la température à laquelle la réaction est à l'équilibre dans les conditions de pression données.

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T_{eq} \Delta_r S_T^0 = 0$$

$$T_{eq} = \frac{\Delta_r H_T^0}{\Delta_r S_T^0} \cong \frac{\Delta_r H_{600}^0}{\Delta_r S_{600}^0} \cong \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0}$$

$$T_{eq} = 1138 \text{ K}$$

La décomposition (réaction directe) deviendra spontanée à $T > 1130 \text{ K}$, **sans oublier qu'on a supposé que l'entropie et l'enthalpie ne varient pas avec la température.**

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (exemple 11 suite)



e) On introduit une mole de CaCO_3 dans le réacteur (vide) à la température de 1200 K. On considère l'enthalpie de la réaction indépendante de T. Déterminer la quantité de CaCO_3 à l'équilibre.

On doit calculer la constante d'équilibre à la température de 1200 K en utilisant la relation de Van't Hoff.

$$\ln\left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}}\right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln\left(\frac{K_{1200}}{K_{600}}\right) = \frac{176 \times 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{1200}\right)$$

$$K_{1200} = 5,7 \times 10^{-8} \exp\left[\frac{176 \times 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{1200}\right)\right]$$

$$K_{1200} = 2,63$$

9.3 - Enthalpie libre et équilibre

Exemples (exemple 11 suite et fin)



e) On introduit une mole de CaCO_3 dans le réacteur (vide) à la température de 1200 K. On considère l'enthalpie de la réaction indépendante de T. Déterminer la quantité de CaCO_3 à l'équilibre.

La connaissance de la constante d'équilibre nous permet de connaître la pression à l'équilibre du CO_2 .

$$K_{1200} = Q_p = p_{\text{CO}_2} / p_0 = 2,63 \Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 2,63 \text{ bar}$$

En considérant le CO_2 comme un gaz parfait et en négligeant le volume occupé par les constituants solide.

($M(\text{CaCO}_3) \sim 100 \text{ g mol}^{-1}$ et masse volumique = 2700 kg/m^3)

($M(\text{CaO}) \sim 88 \text{ g mol}^{-1}$ et masse volumique = 3400 kg/m^3)

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{V} RT \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = \frac{(2,63 \times 10^5)(0,035)}{8,31 \times 1200} = 0,92 \text{ mol}$$

À l'équilibre, il restera $n_{\text{eq}}(\text{CaCO}_3) = 1 - 0,92 = 0,08 \text{ mol}$

Résumé

■ Première loi de la thermodynamique

- Selon cette loi la quantité d'énergie présente dans l'Univers est constante.
- Elle permet de dresser un bilan des changements de forme de l'énergie.
- Elle ne fournit aucune indication sur la raison pour laquelle un certain processus a lieu dans une direction donnée.

■ Deuxième loi de la thermodynamique

- Selon cette loi tout processus spontané est accompagné d'une augmentation de l'entropie de l'Univers.
- L'entropie, S , est une fonction thermodynamique qui permet de décrire le nombre d'arrangements (position ou niveaux d'énergie, ou les deux) que peut prendre un système dans un état thermodynamique (macroscopique) donné.

Résumé (suite)

■ Deuxième loi de la thermodynamique (suite)

- La nature recherche spontanément les états les plus probables.
- En utilisant l'entropie, la thermodynamique permet de prédire dans quelle direction un processus aura lieu spontanément :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{ext}}$$

- Pour un processus spontané ΔS_{univ} doit être positive.
- Pour un processus qui a lieu à une température et pression constantes :
 - ΔS_{sys} dépend surtout de la variation d'entropie de position;
 - Pour une réaction chimique, ΔS_{sys} dépend de la variation du nombre de molécules gazeuses;
 - ΔS_{ext} dépend du transfert de chaleur : $\Delta S_{\text{ext}} = -\Delta H_{\text{sys}}/T$. $\Delta S_{\text{ext}} > 0$ pour un processus exothermique.
 - Étant donnée que ΔS_{ext} est inversement proportionnelle à T, exothermicité en tant que force agissante devient plus importante à basse température.

Résumé(suite)

- **Deuxième loi de la thermodynamique (suite)**
 - La thermodynamique ne permet pas de prédire la vitesse à laquelle un système changera spontanément; les principes de cinétique sont nécessaires pour le faire.
- **Troisième loi de la thermodynamique**
 - Selon cette loi, l'entropie d'un cristal parfait à 0 K est nulle.
- **Enthalpie libre, G**
 - L'enthalpie libre de Gibbs est une fonction d'état : $G \equiv H - TS$
 - Un processus qui a lieu à pression et température constantes est spontané dans la direction pour laquelle il y a une diminution de l'enthalpie libre, $\Delta G < 0$.
 - Pour une réaction chimique, la variation de l'enthalpie libre standard, ΔG^0 , est la variation d'énergie libre pour une réaction à partir des énergies libres standard de formation, $\Delta_f G^0$, des réactifs et des produits :

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{i,T}^0 (\text{produits}) - \sum_j \nu_j \Delta_f G_{j,T}^0 (\text{réactifs})$$

Résumé(suite)

■ Enthalpie libre, G (suite)

- L'enthalpie libre dépend de la température et de la pression :

$$G_{p,T} = \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - 298) - T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT + \int_{T_0}^T C_p^0 dT + \int_{p_0}^p V(p,T) dp$$

- À partir de cette relation on établit la dépendance de l'enthalpie libre de réaction et la température et pression :

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_{298}^0 - \Delta_r S_{298}^0 (T - T_0) - T \int_{298}^{T_0} \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT + \int_{298}^{T_0} \Delta_r C_p^0 dT + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT - T \left(\Delta_r S^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \right) + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp$$

$$\Delta_r G_T^p \cong \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{T_0}^0 \cdot (T - T_0) + \Delta_r V \cdot (p - p_0)$$

Résumé (suite)

■ Enthalpie libre, G (suite)

- Quand il y a des constituants gazeux dans une réaction, les changements dues aux variations de pression sont essentiellement dues aux changements de volume du système dus à la présence des gaz.

$$\Delta_r G = \Delta_r G_T^0 + RT \ln Q_p \qquad Q_p = \frac{p_G^g p_H^h \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots}, p \text{ en bar}$$

- À l'équilibre

$$0 = \Delta_r G_T^0 + RT \ln K_p \qquad K_p = \left. \frac{p_G^g p_H^h \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots} \right|_{\text{Équilibre}}$$

- Quand $\Delta G^0 = 0$ $K_p = 1$
- Quand $\Delta G^0 < 0$ $K_p > 1$
- Quand $\Delta G^0 > 0$ $K_p < 1$

Résumé (suite)

- Constante d'équilibre K_p en fonction de l'enthalpie libre de la réaction

- $$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$$

- Loi qualitative de Van't Hoff (à pression constante)

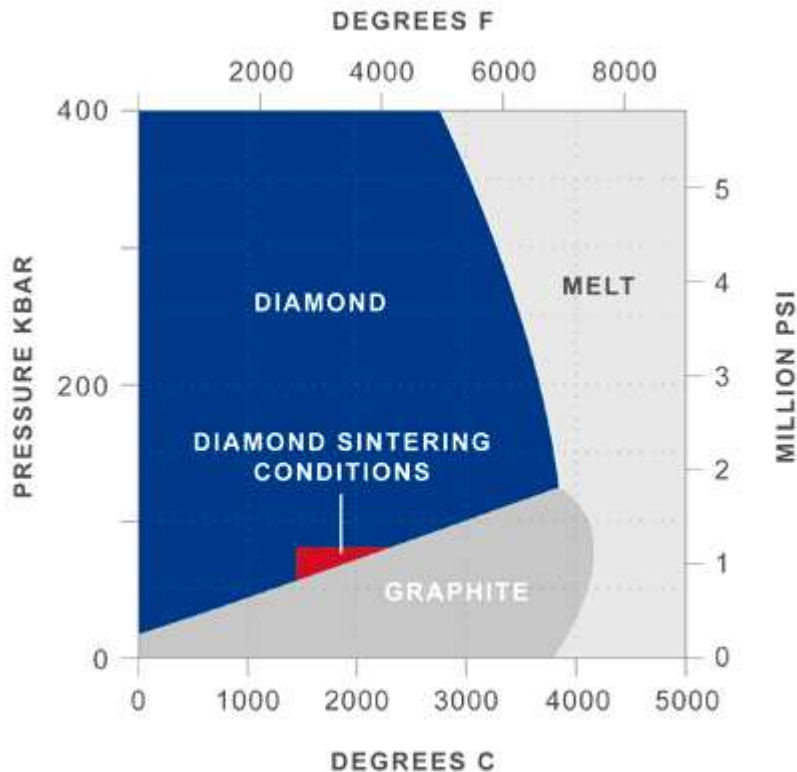
- Une élévation de température produit une évolution spontanée du système, dans le sens de la réaction, qui, à $p = \text{constante}$, est endothermique

- Loi quantitative de Von't Hoff (cas où les enthalpie et entropie de la réaction ne dépendent pas de la température)

- $$\ln \left(\frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = -\frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

À venir...

Les changements de phase et le rêve des alchimistes



La technique HPHT (en français *Haute pression, haute température*) consiste à faire un mélange de carbone (sous une forme abondante) et de métaux de transition (qui feront office de catalyseurs) et à soumettre le tout à une très haute pression (environ 58 000 atmosphères) et température (environ 1 400 °C). La formation du diamant se fait alors par germination et croissance. Dans la méthode du gradient de température, un germe de diamant est inséré dans le réacteur avant la réaction.

Cette technique ne produit pour l'instant que des diamants de couleurs (jaune, orange, rose et bleu), qui ne sont pas purs.