

GD Partie 1 Chap. 60 3 : Evolution et Equilibre d'un systeme

Gibbs (Dondre)

I / Retour sur les grandeurs de reaction

1) → Definition $\Delta_n G$, enthalpie standard de reaction. Σ fermé, $G(T, P_{comp}) / G(T, P)$
 On a $dG = VdP - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$.

et donc $\Delta_n G = \sum_i \nu_i \mu_i$ ou $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \Delta_n G$ par définition

$$\Delta \begin{cases} \Delta_n G \neq \Delta_n G^\circ & \text{ou } \mu_i \neq \mu_i^\circ \\ \Delta_n S \neq \Delta_n S^\circ & \text{ou } S_{m,i} \neq S_{m,i}^\circ \\ \Delta_n H = \Delta_n H^\circ & \text{ou } H_{m,i} \approx H_{m,i}^\circ \end{cases}$$

2) → Enthalpie libre standard de reaction $\Delta_n G^\circ \rightarrow$ valeur de $\Delta_n G$ qd comp aux ES°

Calcul de $\Delta_n G^\circ$ p/ $\Delta_n H^\circ$ (Hess) et $S_{m,i}$ (Euler) $\Rightarrow \Delta_n G^\circ = \Delta_n H^\circ - T \Delta_n S^\circ$

Approximations d'Ellingham: $\Delta_n S^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ \neq f(T)$
 $\Delta_n H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ \neq f(T) \Rightarrow \Delta_n G^\circ = \int \text{affine de } T$

2) p/ μ_i , $\Delta_n G^\circ = \sum \nu_i \mu_i$ (permets à partir de 1) de déduire des μ_i)

(3) (trava) p/ les $\Delta_f G^\circ$ $\Delta_n G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ$

De plus: précision système de $\Delta_n S^\circ$ p/ l'éq Bilan: rappel: $S_{m,i}(g) \gg S_{m,i}(l) > S_{m,i}(s)$

$\Rightarrow \Delta_n S^\circ \approx \sum \nu_i S_{m,i}(g)$ et $S_{m,i} \approx S_{m,i}^\circ \forall (g)$

$\Rightarrow \Delta_n S^\circ \approx \left(\sum \nu_i \right) S_{m,g}$ donc $sg(\Delta_n S^\circ) = sg(\sum \nu_i)$ $sg =$ signe.

Remq: T_i : température d'inversion / $\Delta_n G^\circ(T_i) = 0 \Leftrightarrow \ln K(T_i) = 1$

3) → Loi de Kirchhoff: $\Delta_n H^\circ(T_2) - \Delta_n H^\circ(T_1) = \left(\sum \nu_i C_{p,i}^\circ \right) \Delta T$

$$\begin{cases} \frac{d\Delta_n H^\circ}{dT} = \sum \nu_i C_{p,i}^\circ \\ \frac{d\Delta_n S^\circ}{dT} = \sum \nu_i \frac{C_{p,i}^\circ}{T} \end{cases} \Delta \text{ (à gauche en tête)}$$

II / Affinité χ_A

1) → Definition de χ_A . Σf évoluent à $(T, P) = (T_e, P_e)$ (avec \leftarrow ou \rightarrow)

ise P / isote $\Rightarrow dG = -T dS_{ext} = VdP - SdT + \Delta_n G d\xi$
 $\Rightarrow \Delta_n G d\xi = -T dS_{ext}$ puis on pose $\chi_A = -\Delta_n G$, $\left| \chi_A d\xi \geq 0 \right|_{T, P}$

2) → Sens d'évolution et équilibre

$$\begin{cases} \chi_A > 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow \rightarrow \\ \chi_A < 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Rightarrow \leftarrow \\ \chi_A = 0 \Rightarrow \text{équilibre.} \end{cases}$$

III / Quantité de substance Q et constante d'éq K°.

1) → K°(T) et Q: on a toujours $\Delta A = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q} \right)$.

$\Delta A = -\Delta_r G = -\sum \nu_i \mu_i$ et $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$ (connu)

⇒ $\Delta A = \Delta A^0 - RT \ln \left(\prod a_i^{\nu_i} \right)$ et $\Delta A^0 = -\Delta_r G^0$

On définit K^0 par $\Delta_r G^0 + RT \ln(K^0) = 0$

Alors $\Delta A = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q} \right)$

2) → Evoluto et éq: On calcule $K^0(T)$ dans l'état initial

• on déduit le signe de ΔA : si $Q < K^0 \xrightarrow{+}$ si $Q = K^0$ équilibre
 si $Q > K^0 \xrightarrow{-}$

$\Delta A = RT \ln(K^0) - RT \ln(Q) = -\Delta_r G^0 - RT \ln(Q)$
 c'est-à-dire l'évolution (c'est-à-dire l'état d'éq)

3) → Expression de Q: $\sum \text{homo } \nu_i$

$Q = \prod a_i^{\nu_i} = \prod \left(\frac{P_i}{P^0} \right)^{\nu_i}$

2 façons de calculer P_i : $\Delta \left\{ \begin{array}{l} \text{au } P^0 = 1 \text{ bar} \\ \text{vete} \Rightarrow P_i = \frac{n_i RT}{V} \end{array} \right.$

• plus de $P_i = n_i V P^0 = \frac{n_i RT}{V} P^0$

• \sum hétéro. gaz/solide: en général, les solides sont non miscibles et $a_i = 1$.

IV Variance - facteur d'équilibre.

1) → Variance et ddl d'un Σ à éq:

↳ nb de paramètres intensifs indépendants que l'opérateur peut choisir
 (pour fixer un état d'éq.)

X mb paramètres intensifs Y mb relations ⇒ $V = X - Y$

⊕ NP: formule de Gibbs: $V = C - R + Z - \varphi$

⊕ ddl (ou variance) particulier: on tient en compte de relations particulières si l'expérience. (T fixe, ... **Stochiométrie**)

2) → Facteur d'équilibre T_{eq}

a) Définition: On appelle T_{eq} tout paramètre intensif dont la variation entraîne l'évolution d'un système initial à l'équilibre

∃ 2 évolutions → atteint new éq = déplacement → rupture d'éq (composés disparaissent)

Δ Equilibre réalisé ⇒ tous les constituants sont présents dans l'EF.

En général, P, T T_{eq} , sauf...

b) Cas où $P \neq T_{eq}$

- que des φ cond: influence de P dans Q
 - $\sum \nu_i = 0$ (Ex à connaître: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
 $CO + H_2O = CO_2 + H_2$)

Méthode: Pour P, on fixe T, K(T) fixe

pour T, on fixe P

c) Cas où $T \neq T_{eq}$ $K^0(T)$ Démon (p/ Gibbs Helmholtz)

Ex: Fisher

Relates de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

(Démon: G^0)

Intégration (avec Ellingham):

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

3) → Loi de modérateur de Le Chatelier

→ partir de $K^0 = Q_0$ ($\Delta = 0$). Calculer nouveau $Q \neq K^0$ ($\Delta \neq 0$) → signe de Δ .

Influence de T, P, concat inerte...

a) Influence de T

$$T_0, K(T_0) = Q_0$$

plus $K(T) \neq Q_0$ → hors équilibre

$$S: K^0(T) > K^0(T_0) \quad \Delta = RT \ln \frac{K(T)}{K(T_0)} = RT \ln \left(\frac{K(T)}{K(T_0)} \right) > 0$$

Σ évolue & 2nd principe $\Delta_r G < 0$, (ce) \rightarrow
 $\Delta_r H^0 \geq 0$ endothermique

Principe de modérateur:

Qd un Σ à l'éq subit une perturbation

l'évolue dans le sens visant à modérer la perturbation

Ici: Qd $T \uparrow$, évolue dans le sens endothermique.

b) Influence de P.

Sur un ex. → Part de l'éq $\Delta_0 = 0$

T fixe, $P_0 \rightarrow P_1$, Δ ? signe?

Ici: $P \uparrow$, Σ évolue dans le sens de la ↓ du nb de mole de gaz

c) Influence gaz inerte.

\equiv modificateur des n_i .

V Etudes d'équilibre: Exercices