

L'**approximation d'Ellingham** consiste à considérer que sur un intervalle de température où il n'y a pas de changement d'état de l'une des espèces concernées par l'équilibre :

$\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  varient peu avec la température.

On utilise alors les données tabulées :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ \quad (\text{loi de Hess})$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ \quad (\text{du fait du 3}^\circ \text{ p. de la th.})$$

**Relation de Gibbs-Helmholtz**

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

La constante d'équilibre ne dépend pas de  $T$ , la température n'est pas un facteur d'équilibre.

$$\Delta_r H^\circ = 0$$

La réaction est **endothermique**, la constante d'équilibre augmente lorsque la température augmente.

$$\Delta_r H^\circ > 0$$

La réaction est **exothermique**, la constante d'équilibre diminue lorsque la température augmente.

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

**Relation de Van't Hoff**

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

**Sens direct**

$$\Delta_r G < 0 \text{ soit } Q_r < K^\circ$$

**Sens inverse**

$$\Delta_r G > 0 \text{ soit } Q_r > K^\circ$$

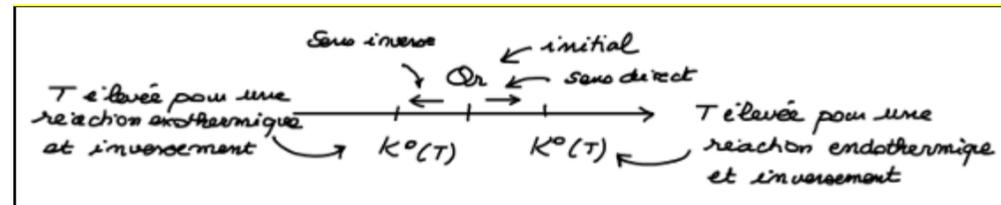
**Sens d'évolution**

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

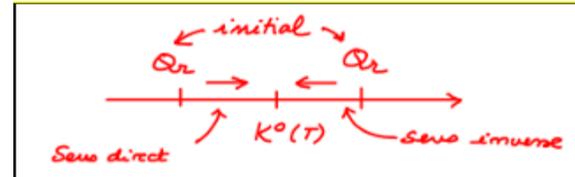
**Effet de la température**

Déplacement d'équilibre

Bilan



**Modification du quotient réactionnel**



Détermination de l'enthalpie libre standard de réaction

$$G = H - TS \text{ soit } \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} - T \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

$$\text{soit } \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\text{et donc } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Équilibres chimiques

On se place dans le cas de systèmes dont la composition est fixée par la stabilité des espèces qui la compose (comme pour un temps infini), on parle de situation **sous contrôle thermodynamique** (par opposition à une situation où la composition est fixée par les vitesses relatives de formation, dite sous contrôle cinétique).

**Affinité chimique et enthalpie libre de réaction**

$$\mathcal{A} = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\Delta_r G$$

**Critère d'évolution d'un système**

$$\mathcal{A} d\xi = -\Delta_r G d\xi \geq 0$$

Si  $\mathcal{A} = -\Delta_r G = 0$  : le système est à l'équilibre

Si  $\mathcal{A} = -\Delta_r G > 0$  alors  $d\xi > 0$  : le système évolue dans le sens direct

Si  $\mathcal{A} = -\Delta_r G < 0$  alors  $d\xi < 0$  : le système évolue dans le sens inverse

**Écriture différentielle**

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi$$

$$dG = -SdT + Vdp - \mathcal{A}d\xi \quad \text{ou} \quad dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi$$

**Expressions en fonction des potentiels chimiques**

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \text{ et } dn_i = \nu_i d\xi$$

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

On peut montrer que les potentiels chimiques des constituants sont liés entre eux par l'intermédiaire de l'avancement, ainsi on peut écrire :

$$G(T, p, \xi)$$

**Quotient réactionnel**

$$\mathcal{A}(T, p, \xi) = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln Q_r \quad \text{et} \quad \Delta_r G(T, p, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r$$

$$\text{avec } Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} \text{ le quotient réactionnel}$$

**Constante d'équilibre**

À l'équilibre  $\mathcal{A} = -\Delta_r G = 0$  soit  $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln Q_{r,eq}$

$$K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = e^{-\Delta_r G^\circ/RT}$$

Le **quotient réactionnel** prendra toujours la même valeur d'équilibre (appelée **constante d'équilibre**) pour une température donnée.

**Enthalpie libre standard de réaction**

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