

Thermodynamique

Chapitre 4 : Evolution et équilibre d'un système

I) Conditions d'évolution et d'équilibre

1) Différentielles des fonctions d'état et création d'entropie

On va exprimer la différentielle de G à l'aide des 2 premiers principes de la thermodynamique.

D'où l'expression suivante :

$$dG = VdP - SdT - T \delta S_{cr}$$

2) Différentielles des fonctions d'état et potentiels chimiques

Pour une transformation chimique, G est fonction de T , P et n_j .

On va exprimer la différentielle de G .

On arrive à la relation suivante :

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

En introduisant l'enthalpie libre ^{i} de réaction, on arrive à la relation suivante :

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

Affinité chimique

3) Conditions d'évolution et d'équilibre

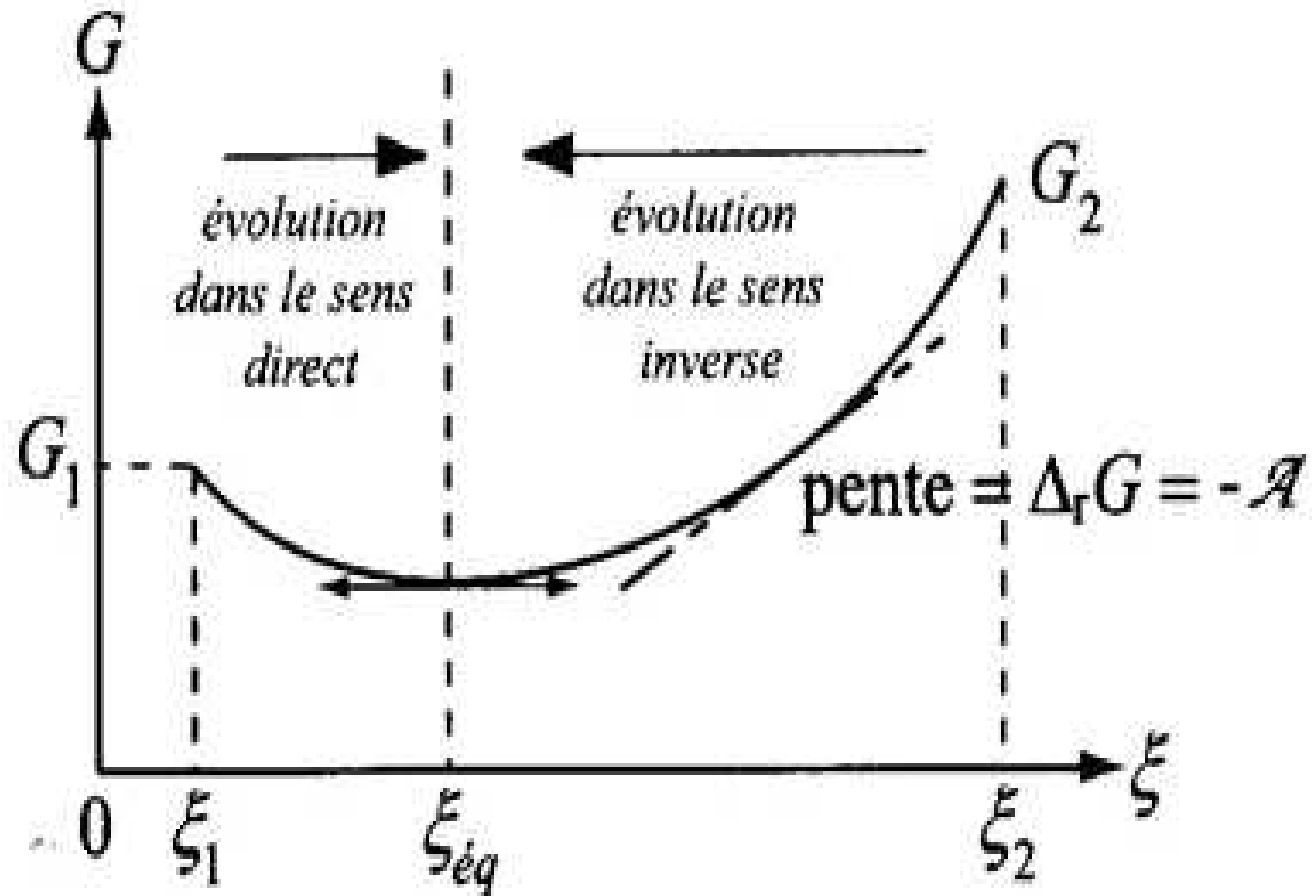
On utilise les expressions de dG démontrées précédemment.

On aboutit à la relation suivante :

$$-A d\xi = \Delta_r G d\xi = -T \delta S_{\text{créé}}$$

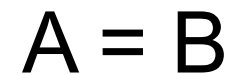
Relation de De Donder

Utilisation de la relation de De Donder



Lien avec les potentiels chimiques

Soit l'équilibre suivant :



II) Expressions de $\Delta_r G$ et de l'affinité chimique

1) Utilisation du quotient de réaction

Soit l'équation bilan $A + 2B = C$.

On va exprimer le quotient de réaction ainsi que l'enthalpie libre de réaction.

2) Définition de la constante d'équilibre K°

III) $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$: évolution et équilibre

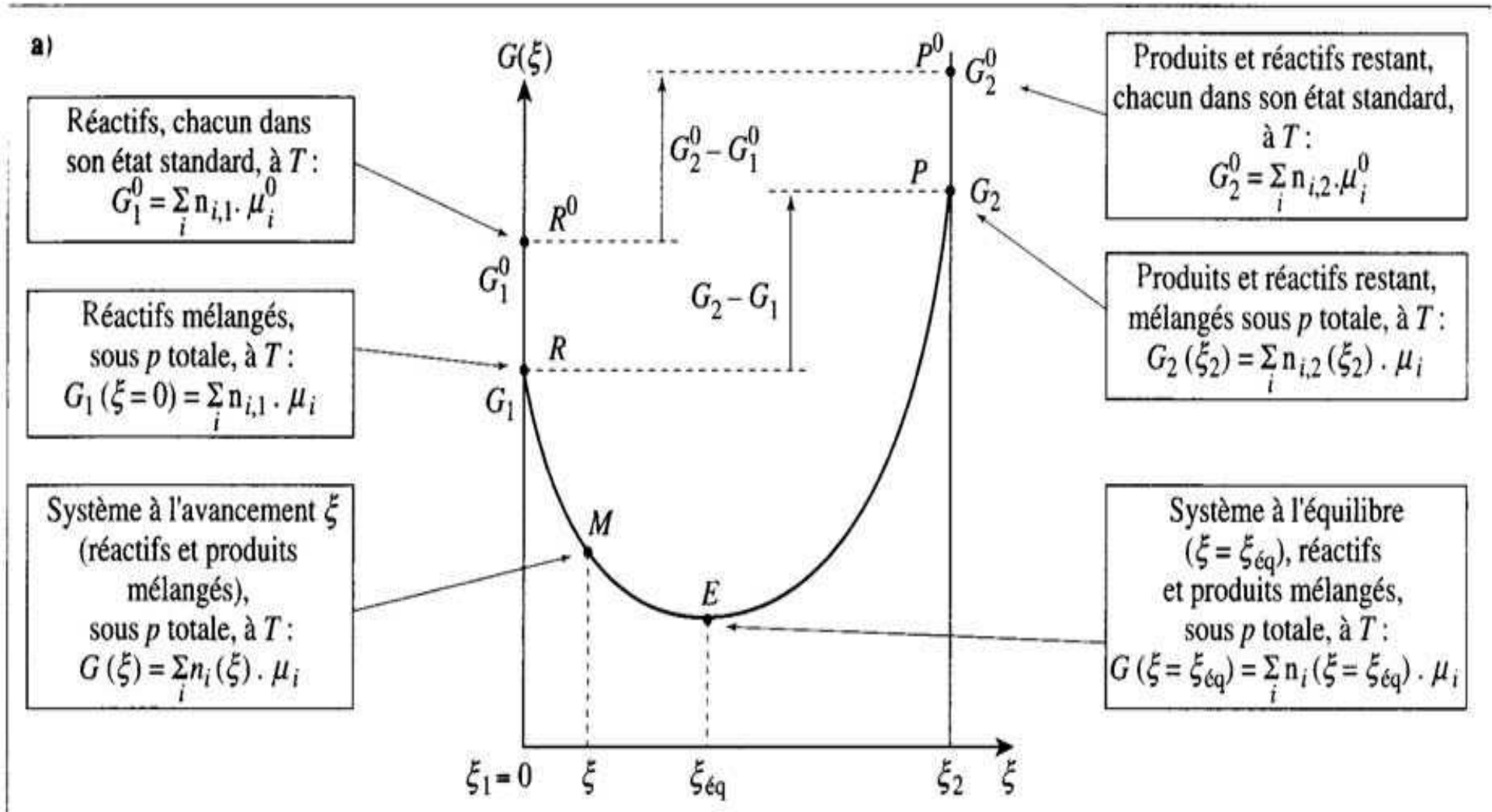
1) Sens de l'évolution

Pour une réaction donnée, on a la relation :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

La valeur de $\Delta_r G$ détermine par son signe, le sens d'évolution naturel.

Illustration graphique :



2) Réaction avec uniquement des phases condensées pures

IV) Variation de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ avec la température

1) Relation de Van't Hoff

2) Cas où $\Delta_r H^\circ$ est supposé constant

