

UE Pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 4 de thermochimie :
**Evolution et équilibre d'un
système chimique**

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 4 de thermochimie
Evolution et équilibre d'un système
chimique

I. L'affinité chimique

**II. Affinité chimique, quotient de réaction et
constante d'équilibre**

**III. Effet de la température sur la constante
d'équilibre**

IV. Illustrations et exercices

I. L'affinité chimique

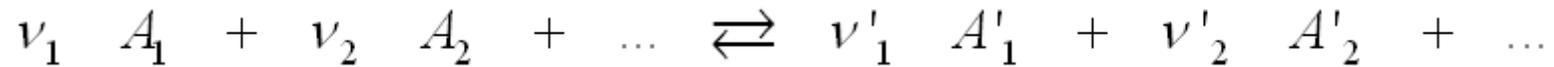
I.1) Définition

I.2) Affinité chimique et création d'entropie interne

I.3) Condition d'évolution / condition d'équilibre

I.1) Définition

Systeme fermé siège de la réaction chimique :



L'affinité chimique \mathcal{A} de la réaction est par définition l'opposé de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

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

L'affinité chimique est une fonction d'état.

L'affinité chimique standard \mathcal{A}^0 est la valeur de l'affinité chimique lorsque tous les constituants sont dans leur état standard.

Elle ne dépend que de la température et $\mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$

II.2) Affinité chimique et entropie de création

On peut montrer que l'affinité chimique est liée à l'entropie de création $\delta_i S$ par :

$$T \times \delta_i S = \mathcal{A} \times d\xi = - \Delta_r G \times d\xi$$

où T est la température du système et $d\xi$ est une variation élémentaire d'avancement.

II.3) Condition d'évolution / condition d'équilibre

2^{ème} principe de la thermodynamique : $\delta_i S \geq 0$

Conséquence : $\mathcal{A} \times d\xi \geq 0$ ($\Delta_r G \times d\xi \leq 0$)

Condition d'évolution d'un système $\mathcal{A} \times d\xi > 0$ ou $\Delta_r G \times d\xi < 0$

Condition d'équilibre d'un système $\mathcal{A} = 0$ ou $\Delta_r G = 0$

Sens d'évolution d'un système

$\mathcal{A} > 0$ ou $\Delta_r G < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \rightarrow$ évolution spontanée dans le sens 1 (sens direct)

$\mathcal{A} < 0$ ou $\Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$ évolution spontanée dans le sens 2 (sens indirect)

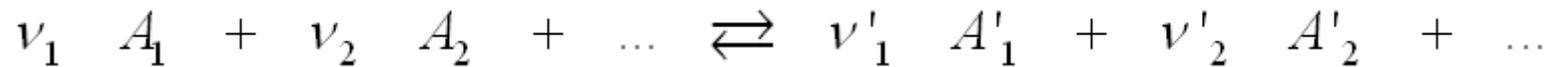
II. Affinité chimique, quotient de réaction et constante d'équilibre

II.1) Expression de l'affinité chimique en fonction du quotient de réaction

II.2) Affinité chimique standard et constante d'équilibre

II.3) Expression de l'affinité chimique en fonction de Q_r et de K^0

II.1) Expression de l'affinité chimique en fonction du quotient de réaction



$$Q_r = \frac{(a_{A'_1})^{\nu'_1} \times (a_{A'_2})^{\nu'_2} \times (\dots)}{(a_{A_1})^{\nu_1} \times (a_{A_2})^{\nu_2} \times (\dots)}$$

L'affinité chimique s'exprime en fonction de l'affinité chimique standard par :

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \cdot \ln(Q_r)$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \cdot \ln(Q_r)$$

II.2) affinité chimique standard et constante d'équilibre

$$\mathcal{A}(T,P,\xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \cdot \ln(Q_r) \quad \Delta_r G(T,P,\xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \cdot \ln(Q_r)$$

A l'équilibre chimique : $\mathcal{A} = 0$ ou $\Delta_r G = 0$

$$\mathcal{A}^0(T) = + RT \cdot \ln((Q_r)_\infty)$$

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \cdot \ln((Q_r)_\infty)$$

$$(Q_r)_\infty = K^0$$

$$\mathcal{A}^0(T) = + RT \cdot \ln[K^0(T)]$$

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \cdot \ln[K^0(T)]$$

II.3) Expression de l'affinité chimique en fonction de Q_r et de K^0

$$\mathcal{A}(T,P,\xi) = \mathcal{A}^0(T) - RT \cdot \ln(Q_r) \quad \Delta_r G(T,P,\xi) = \Delta_r G^0(T) + RT \cdot \ln(Q_r)$$

$$\mathcal{A}^0(T) = + RT \cdot \ln[K^0(T)]$$

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \cdot \ln[K^0(T)]$$

$$\mathcal{A}(T,P,\xi) = RT \cdot \ln\left(\frac{K^0(T)}{Q_r}\right)$$

$$\Delta_r G(T,P,\xi) = RT \cdot \ln\left(\frac{Q_r}{K^0(T)}\right)$$

II.3) Expression de l'affinité chimique en fonction de Q_r et de K^0

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r} \right)$$

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{Q_r}{K^0(T)} \right)$$

Condition d'évolution d'un système $\mathcal{A} \times d\xi > 0$ ou $\Delta_r G \times d\xi < 0$

Sens d'évolution d'un système

évolution spontanée dans le sens 1 (sens direct) lorsque $d\xi > 0$
c'est-à-dire lorsque $\mathcal{A} > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q_r < K^0$

évolution spontanée dans le sens 2 (sens indirect) lorsque $d\xi < 0$
c'est-à-dire lorsque $\mathcal{A} < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G > 0 \Leftrightarrow Q_r > K^0$

Condition d'équilibre d'un système $\mathcal{A} = 0$ ou $\Delta_r G = 0$

Système à l'équilibre chimique lorsque :

$$\mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow Q_r = K^0$$

III. Effet de la température sur la constante d'équilibre

III.1) Relation de Van't Hoff

III.2) Interprétation de la relation de Van't Hoff

III.3) Température d'inversion d'un équilibre

III.1) Relation de Van't Hoff

Expression de $K^0(T)$

→ démonstration dans l'approximation d'Ellingham

(le résultat est valable même hors approximation d'Ellingham mais la démonstration est beaucoup plus compliquée)

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

$$\ln [K^0(T)] = - \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$$

$$\boxed{\frac{d(\ln(K^0(T)))}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}}$$

Relation de Van't Hoff

III.2) Interprétation de la relation de Van't Hoff

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

Réaction exothermique

$$\Delta_r H^0 < 0$$

$$d(\ln K^0)/dT < 0$$

$\ln K^0 \searrow$ lorsque $T \nearrow$

$K^0 \searrow$ lorsque $T \nearrow$

Réaction endothermique

$$\Delta_r H^0 > 0$$

$$d(\ln K^0)/dT > 0$$

$\ln K^0 \nearrow$ lorsque $T \nearrow$

$K^0 \nearrow$ lorsque $T \nearrow$

III.3) Température d'inversion d'un équilibre

Modification de T

Modification de $K^0(T)$

Une réaction nulle peut devenir totale

Une réaction totale peut devenir nulle

La température d'inversion T_i
est définie comme la température pour laquelle :

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0$$

$$K^0(T_i) = 1$$

IV. Illustrations et exercices

IV.1) Mélanges homogènes

IV.2) Mélanges hétérogènes

IV.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction

IV.1) Mélanges homogènes

Une seule phase : soit gazeuse, soit liquide

i) Exercice 1 : synthèse du méthanol



$\Delta_r G^0_{298} = -24,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ Réaction spontanée dans conditions standard à 298K

Valeur de K^0 (298K)?

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

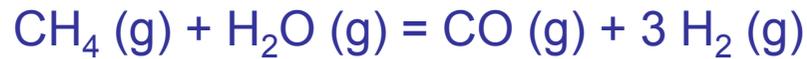
$$K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{R \cdot T}\right)$$

$$K^0 = \exp\left(\frac{24,5 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right)$$

$K^0_{298} \approx 19700$
Réaction totale

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2



$$\Delta_r H^0_{298} = + 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction endothermique

$$\Delta_r S^0_{298} = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{500} = + 98,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction non spontanée dans les conditions standard à 500K

$$\Delta_r G^0_{1000} = - 8,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction spontanée (dans les conditions standard) à 1000K

Valeur de K^0 (500K)?
Valeur de K^0 (1000K)?
Température d'inversion?
Etat d'équilibre à 500K?
Etat d'équilibre à 1000K?

En partant de 1 mol de CH_4 et 1 mol de H_2O , sous une pression totale $P_T = 1 \text{ bar}$.

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2

Valeur de K^0 (500K)?
Valeur de K^0 (1000K)?



$$\Delta_r H^0_{298} = + 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Réaction endothermique

$$\Delta_r G^0_{500} = + 98,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction non spontanée dans les conditions standard à 500K

$$\Delta_r G^0_{1000} = - 8,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction spontanée (dans les conditions standard) à 1000K

$$K^0_{500} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0_{500}}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{-98,75 \cdot 10^3}{8,314 \times 500}\right)$$

$K^0_{500} \approx 5 \cdot 10^{-11}$
Réaction nulle

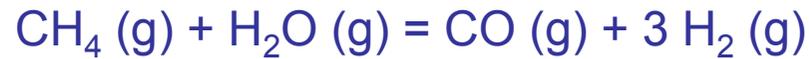
$$K^0_{1000} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0_{1000}}{R.T}\right) = \exp\left(\frac{+8,6 \cdot 10^3}{8,314 \times 1000}\right)$$

$K^0_{1000} \approx 2,8$

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2

Température d'inversion?



$$\Delta_r H^0_{298} = + 206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 214,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0 (T) = \Delta_r H^0_{298} - T \times \Delta_r S^0_{298}$$

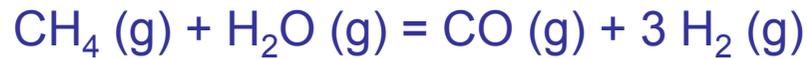
$$\Delta_r G^0 (T_i) = 0 = \Delta_r H^0_{298} - T_i \times \Delta_r S^0_{298}$$

$$T_i = (\Delta_r H^0_{298}) / (\Delta_r S^0_{298}) \quad T_i = 206,1.10^3 / 214,7$$

$$T_i \approx 960\text{K}$$

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2



**Etat d'équilibre à 500K? A 1000K?
A partir de 1 mol de CH₄ (g) et 1
mol de H₂O (g), sous une pression
totale de P_T = 1 bar.**

$$Q_r = 0 \text{ au départ} \rightarrow Q_r < K^0 \Leftrightarrow \mathcal{A} > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow \text{sens 1}$$

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O (g)	=	CO (g)	+	3 H ₂ (g)	n _{T,g}
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ		1 - ξ		ξ		3 ξ	2 + 2ξ

$$K^0 = \frac{(P_{\text{CO}})_\infty \times (P_{\text{H}_2})_\infty^3}{(P_{\text{CH}_4})_\infty \times (P_{\text{H}_2\text{O}})_\infty} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

$$P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} \times P_T$$

$$K^0 = \frac{\frac{\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \left(\frac{3\xi}{2+2\xi}\right)^3 \times (P_T)^3}{\frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2

$$K^0 = \frac{\frac{\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \left(\frac{3\xi}{2+2\xi} \right)^3 \times (P_T)^3}{\frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T \times \frac{1-\xi}{2+2\xi} \times P_T} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

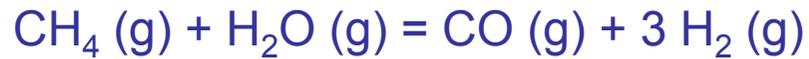
$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{(1-\xi)^2 \times (2+2\xi)^2} \times \frac{(P_T)^2}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{4 \times (1-\xi)^2 \times (1+\xi)^2} \times \frac{(P_T)^2}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{4 \times (1-\xi)^2 \times (1+\xi)^2}$$

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2



Etat d'équilibre à 500K? A 1000K?

$$K^0 = \frac{27 \times \xi^4}{4 \times (1 - \xi)^2 \times (1 + \xi)^2}$$

$$K^0 = \frac{27}{4} \times \frac{\xi^4}{(1 - \xi^2)^2}$$

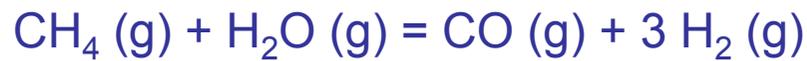
$$\frac{\xi^2}{(1 - \xi^2)} = \sqrt{\frac{4 \times K^0}{27}} = \alpha \quad \xi = \sqrt{\frac{\alpha}{1 + \alpha}}$$

A 500K $\rightarrow K^0 = 5 \cdot 10^{-11} \rightarrow \xi \approx 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

A 1000K $\rightarrow K^0 = 2,8 \rightarrow \xi \approx 0,63 \text{ mol}$

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2



Etat d'équilibre à 500K?

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O (g)	=	CO (g)	+	3 H ₂ (g)	n _{T,g}
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ		1 - ξ		ξ		3 ξ	2 + 2ξ

$K^0_{500} \approx 5 \cdot 10^{-11}$
 Réaction quasi-nulle

équilibre	1 - ξ ≈ 1		1 - ξ ≈ 1		ξ ≈ ε		3 ξ ≈ 3 ε	2 + 2ξ ≈ 2
-----------	-----------	--	-----------	--	-------	--	-----------	------------

$$K^0 = \frac{(P_{\text{CO}})_\infty \times (P_{\text{H}_2})_\infty^3}{(P_{\text{CH}_4})_\infty \times (P_{\text{H}_2\text{O}})_\infty} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{T,g}}} \times P_T$$

IV.1) Mélanges homogènes

ii) Exercice 2

	CH ₄ (g)	+	H ₂ O (g)	=	CO (g)	+	3 H ₂ (g)	n _{T,g}
t = 0	1		1		0		0	2
équilibre	1 - ξ ≈ 1		1 - ξ ≈ 1		ξ ≈ ε		3 ξ ≈ 3 ε	2 + 2ξ ≈ 2

$$K^0 = \frac{\frac{\varepsilon}{2} \times P_T \times \left(\frac{3\varepsilon}{2}\right)^3 \times (P_T)^3}{\frac{1}{2} \times P_T \times \frac{1}{2} \times P_T} \times \frac{1}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \varepsilon^4}{4} \times \frac{(P_T)^2}{(P^0)^2}$$

$$K^0 = \frac{27 \times \varepsilon^4}{4}$$

$$\xi \approx \varepsilon = \left(\frac{4 \times K^0}{27}\right)^{1/4}$$

$$K^0 = 5 \cdot 10^{-11}$$

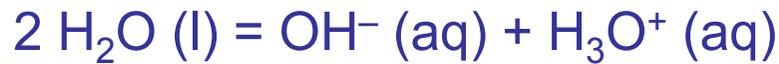
$$\xi \approx 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

IV.1) Mélanges homogènes

iii) Exercice 3

Données à 298K	H ₂ O (l)	OH ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ (aq)
$\Delta_f G^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 237,0	- 157,1	- 237,0

Retrouver la valeur du pK_e de l'eau à 298K.



$$\Delta_r G^0_{298} = - 157,1 - 237,0 - 2 \times (- 237,0)$$

$$\Delta_r G^0_{298} = + 79,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_e = K^0_{298}$$

$$K_e = \exp\left(\frac{-79,9 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right)$$

$$K_e = 9,87 \cdot 10^{-15}$$

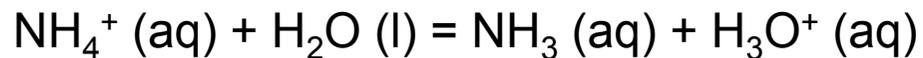
$$\text{p}K_e = - \log K_e = 14,0$$

IV.1) Mélanges homogènes

iv) Exercice 4

Données à 298K	NH ₄ ⁺ (aq)	NH ₃ (aq)	H ⁺ (aq)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	- 132,5	- 80,3	0
S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	113,4	111,3	0

Déterminer la valeur du pK_a du couple NH₄⁺/NH₃ à 298K.



$$\Delta_r H^0_{298} = - 80,3 + 132,5 = + 52,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_{298} = 111,3 - 113,4 = -2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{298} = 52,2 \cdot 10^3 - 298 \times (-2,1) = 52,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$K_a = K^0_{298}$$

$$K_a = \exp\left(\frac{-52,8 \cdot 10^3}{8,314 \times 298}\right)$$

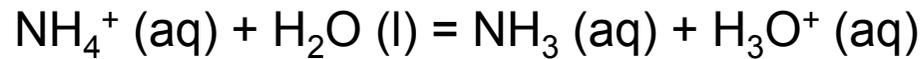
$$K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = 9,25$$

IV.1) Mélanges homogènes

iv) Exercice 4

Etat d'équilibre et pH d'une solution de NH_4^+ à 10^{-3} M ?



$$K_a = 5,55 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{p}K_a = -\log K_a = 9,25$$

$Q_r = 0$ au départ $\rightarrow Q_r < K^0 \Leftrightarrow \mathcal{A} > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \rightarrow$ sens 1

mais réaction \approx nulle

Etat d'équilibre final :

$$[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-3} \text{ M et } [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \varepsilon$$

$$K_a = 10^{-9,25} = [\text{NH}_3] \times [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{NH}_4^+] = \varepsilon^2 / 10^{-3}$$

$$\text{d'où } \varepsilon^2 = 10^{-12,25} \text{ d'où } \varepsilon = 10^{-6,125} \text{ (soit } \varepsilon = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ M)}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (10^{-6,125}) = +6,125 \text{ soit } \text{pH} = 6,1$$

$$\text{(ou } \text{pH} = 9,25 + \log (10^{-6,125} / 10^{-3}) = 6,125 \text{ soit } \text{pH} = 6,1 \text{)}$$

Rq : sans faire d'approximation, si x est l'avancement volumique,

$$[\text{NH}_4^+] \approx 10^{-3} - x, [\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$$

La résolution complète de $K^0 = x^2 / (10^{-3} - x)$ conduit à $x = 7,4 \cdot 10^{-7}$ mol/L

Le pH obtenu finalement est le même.

IV.2) Mélanges hétérogènes

Au moins deux phases: gazeuse et liquide, gazeuse et solide, liquide et solide, plusieurs phases solides, etc.

Exemple : $\text{CaCO}_3 (\text{s}) = \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

Activités des solides = 1

$$Q_r = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$$

$$K^0(T) = \frac{(P_{\text{CO}_2})_\infty}{P^0}$$

1 seul gaz (CO_2)

$$Q_r = \frac{P}{P^0}$$

$$K^0(T) = \frac{P_\infty}{P^0}$$

Données thermodynamiques
tabulées

→ $\Delta_r G^0(T)$

→ $K^0(T)$

→ Pression du système

Si on fixe la pression P du système, le système ne pourra être à l'équilibre que si on fixe également la température de manière à ce que

$$K^0 = P/P^0$$

IV.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction



Equation de Nernst

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$-n.F.E = -n.F.E_{\text{Ox/Red}}^0 - RT \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$\Delta_r G^* (T, P, \xi) = \Delta_r G^{0*} (T) + RT \cdot \ln(Q_r^*)$$

$$Q_r^* = \frac{(a(\text{Red}))^\beta}{(a(\text{Ox}))^\alpha}$$

$$\Delta_r G^* (T, P, \xi) = \Delta_r G^{0*} (T) - RT \cdot \ln \left(\frac{(a(\text{Ox}))^\alpha}{(a(\text{Red}))^\beta} \right)$$

$$\Delta_r G^* = -n.F.E$$

$$\Delta_r G^{0*} = -n.F.E^0$$

E^0 ne dépend que de la température

IV.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction

Application au calcul de constantes d'équilibre d'oxydo-réduction

Pile Ag-Zn : espèces concernées \rightarrow Ag^+ (aq), Ag (s), Zn^{2+} (aq), Zn (s)

Ecrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lorsque la pile débite et calculer sa constante d'équilibre à 25°C .

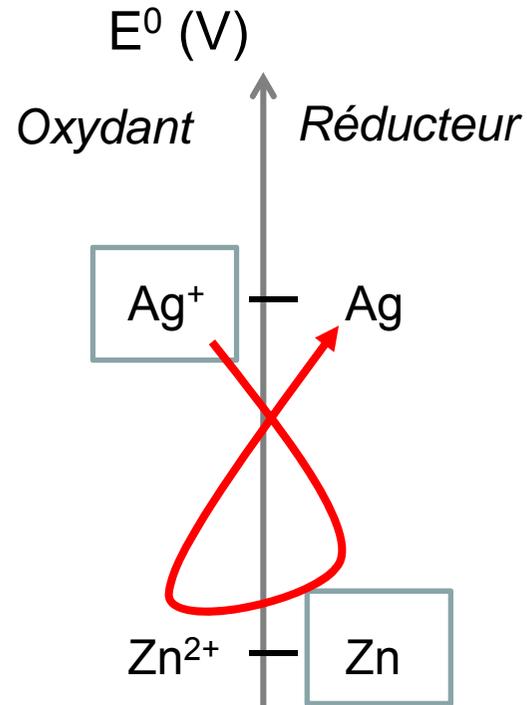
$$E^0_1 = E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V}$$

$$E^0_2 = E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$$

Evolution spontanée (ou non) liée à la différence de potentiel ΔE

$\rightarrow Q_r$ lié à ΔE

En fait K° est liée à ΔE^0



IV.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction

Application au calcul de constantes d'équilibre d'oxydo-réduction



$$\Delta_r G_1^* = -F.E_1$$

$$\Delta_r G_2^* = -2.F.E_2$$

$$\Delta_r G_1^{0*} = -F.E_1^0$$

$$\Delta_r G_2^{0*} = -2.F.E_2^0$$



$$= 2 \times (R1) - (R2)$$

Sens évolution? K^0 ?

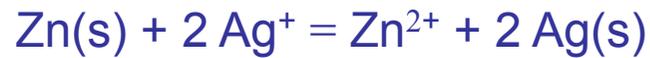
$$\Delta_r G = 2 \times \Delta_r G_1^* - \Delta_r G_2^*$$

$$\Delta_r G = -2.F.E_1 - (-2.F.E_2) = -2.F.(E_1 - E_2)$$

Si $E_1 > E_2$, $\Delta_r G < 0$ ($\mathcal{A} > 0$) \rightarrow évolution spontanée dans le sens direct (oxydation du zinc, réduction des ions Ag^+).

IV.3) Cas particulier des réactions d'oxydo-réduction

Application au calcul de constantes d'équilibre d'oxydo-réduction



$$\Delta_r G^0 = - 2.F.(E_1^0 - E_2^0) = -RT.\ln K^0$$

$$\ln K^0 = \frac{2.F.(E_1^0 - E_2^0)}{RT}$$

$$K^0 = \exp\left(\frac{2.F.(E_1^0 - E_2^0)}{RT}\right)$$

$$F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$K^0_{298} \approx 6.10^{52}$$

$$\Delta_r G^0 = - 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

CQFR

Condition d'évolution, sens d'évolution d'un système, condition d'équilibre

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln [K^0(T)]$$

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r} \right) \quad \Delta_r G(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{Q_r}{K^0(T)} \right)$$

~~Relation de Van't Hoff~~

Température d'inversion T_i

Travailler et comprendre les exemples...

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.