

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Nicolas CHIREUX

RÉSUMÉ THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Chapitre 1

Thermodynamique de la transformation chimique

1.1 Expressions différentielles des principes de la thermodynamique

1.1.1 Premier principe

Rappels

Premier principe : Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état U extensive appelée énergie interne dont la variation entre deux états est liée à l'énergie échangée par le système avec l'extérieur :

$$\Delta U + \Delta E_{macro} = Q + W \quad (1.1)$$

où U et E_{macro} sont des grandeurs d'état et Q et W sont des grandeurs d'échange

Pour un gaz $\delta W_{pression} = -p_{ext}.dV$ et $\delta W_{pression} = -p.dV$ si la transformation est réversible.

Si la transformation est monochore $\Delta U = Q_v$.

Si la transformation est monobare $\Delta H = Q_p$.

Expression différentielle

Le premier principe s'écrit sous forme élémentaire :

$$dU + dE_{macro} = \delta Q + \delta W \quad (1.2)$$

dU est une variation de grandeur d'état qu'on peut rendre aussi petite que l'on veut -i.e. nulle - : c'est du point de vue mathématique une différentielle totale exacte. On aura :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (1.3)$$

δQ et δW sont des grandeurs d'échange : on peut les rendre très petites mais non nulles.

Nous pourrions de même définir une forme infinitésimale pour $H = U + pV$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.4)$$

On a $H = H(T, p)$.

1.1.2 Deuxième principe

Rappel

Formulation d'Ilya Prigogine (Prix Nobel 1977 & 2003)

Deuxième principe : Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état S extensive appelée entropie dont la variation entre deux états peut s'écrire :

$$\Delta S = S_e + S_c \quad (1.5)$$

où $S_c \geq 0$ l'égalité étant réalisée pour une transformation réversible et

$$S_e = \int_{transf.} \frac{\delta Q_i}{T_{f_i}} \quad (1.6)$$

i désignant la frontière du système.

S est une grandeur d'état liée aux nombres de micro-états accessibles au système et S_e et S_c sont des grandeurs d'échange.

Formulation historique

Deuxième principe : Tout système thermodynamique fermé est caractérisé par une fonction d'état S extensive appelée entropie. Lorsqu'un système isolé est le siège de transformations spontanées - donc irréversibles -, son entropie ne peut que croître. lorsque le maximum est atteint, le système est en équilibre.

Formulation différentielle

Le second principe sous forme différentielle s'écrit :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_c \geq 0 \quad \text{et} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_f} \quad (1.7)$$

Conséquences

Le premier principe nous donne que $dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev}$. Or $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$. On a alors pour un système fluide, que la transformation soit réversible ou non :

$$dU = TdS - pdV \quad (1.8)$$

De même sachant que $H = U + pV$ et donc que $dH = dU + pdV + Vdp$:

$$dH = TdS + Vdp \quad (1.9)$$

1.1.3 Troisième principe

Troisième principe : L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu.

1.2 Enthalpie libre

1.2.1 Définition

Il est évident que l'énergie interne est bien adaptée aux paramètres (S, V, x) . On rappelle qu'une fonction d'état est bien adaptée à un paramètre si on peut simplifier directement sa forme différentielle quand ce paramètre est constant. Si la transformation est isochore, le terme $-pdV$ s'annule dans dU .

Par contre si la transformation est isobare, on ne peut rien simplifier. U est adaptée pour V mais pas pour P .

De même H est adaptée pour (S, p, x) .

En chimie, beaucoup de transformations se font à T et p constants. Or nous n'avons pas pour l'instant de fonction d'état qui soit adaptée à ce couple de paramètres. Nous allons donc en créer une en appliquant une transformation de Legendre à H . On pose :

$$G = H - TS \Rightarrow dG = Vdp - SdT + Xdx \quad (1.10)$$

On voit que G est bien adaptée pour (T, p, x) ce qui était le but recherché.

De plus dG étant une différentielle totale exacte, on a Or

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x} = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x} = -S \quad (1.11)$$

Alors d'après Schwarz

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) \quad (1.12)$$

1.2.2 Évolution d'un système

Envisageons une transformation isotherme et isobare mais non nécessairement réversible.

On sait que $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$.

Or $dS = \delta S_e + \delta S_i$ avec $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$ et $\delta S_i \geq 0$.

Donc $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

L'expression de dG se réduit en sachant qu'on ne peut pas remplacer δQ par TdS puisque la transformation n'est pas nécessairement réversible :

$$dG_{T,p} = \delta Q - TdS - SdT + Vdp = \delta Q - TdS \Rightarrow dG_{T,p} \leq 0$$

L'enthalpie libre d'un système ne pouvant échanger que du travail dû aux forces de pression et de l'énergie thermique lors d'une transformation isotherme et isobare ne peut que diminuer. A l'équilibre $dG_{T,p} = 0$

Si le système échange un travail autre que celui relatif aux forces de pression noté $\delta W_a = Xdx$, on démontre de même qu'à T et p constants :

$$dG_{T,p} \leq \delta W_a \Leftrightarrow G_1 - G_2 \geq -W_a \quad (1.13)$$

Le **travail récupérable** est égal à la diminution de G d'où le nom de potentiel thermodynamique pour l'enthalpie libre.

1.3 Le potentiel chimique

1.3.1 Définition

Soit un système constitué de plusieurs constituants sous diverses phases éventuellement. Soient n_1, n_2, \dots les nombres de moles de ces constituants. Si on a un constituant sous plusieurs phases, il faut donner ses nombres de moles dans chacune des phases où il apparaît. Les divers n_i peuvent varier.

Par définition, le **potentiel chimique** du constituant i dans le mélange est :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (1.14)$$

Alors

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

1.3.2 Expressions du potentiel chimique - activité d'un constituant

Pour un mélange quelconque

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1.16)$$

où a_i est l'activité du constituant i définie de la manière suivante :

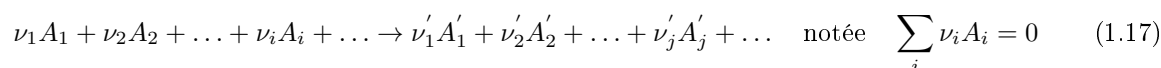
- $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ pour un gaz parfait
- $a_i = 1$ pour un solide ou liquide pur
- $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ pour un soluté
- $a_i = 1$ pour le solvant
- $a_i = x_i$ pour un solide ou liquide dans une solution idéale

μ_i° est le potentiel chimique dans l'état standard : cela correspond au constituant seul sous une pression $P^\circ = 1\text{bar}$ ou sous une concentration $c^\circ = 1\text{mol.L}^{-1}$. Il y a un état standard par température.

1.4 Grandeurs de réaction

1.4.1 Avancement

Soit un système fermé siège d'une réaction chimique :



Dans la forme compacte, les ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques comptés positivement pour les produits et négativement pour les réactifs.

On note $n_i(t)$ la quantité de A_i à t . Les évolutions des divers $n_i(t)$ sont liées par les coefficients stœchiométriques intervenant dans 1.38.

Définition : on appelle avancement ξ de la réaction la quantité telle que

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (1.18)$$

ξ s'exprime en mol.

1.4.2 Définition d'une grandeur de réaction

Soit $X = X(T, p, \xi)$ une grandeur extensive. On appelle grandeur de réaction $\Delta_r X(T, p, \xi)$ la grandeur

$$\Delta_r X(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial X(T, p, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, p} \quad (1.19)$$

1.4.3 Grandeur standard de réaction

Définition

État standard : Dans l'état standard, les réactifs et les produits sont **purs et séparés**, chacun d'eux étant pris dans son état physique de référence à la température T sous la pression $p^\circ = 1\text{bar}$.

La température n'intervient pas directement : il y a un état standard par température.

Lorsque les constituants sont dans leur état standard, la grandeur de réaction $\Delta_r X$ devient la grandeur standard de réaction $\Delta_r X^\circ(T)$. On a

Enthalpie standard de réaction

Définition Soit h_i l'enthalpie molaire partielle du constituant i alors

$$\Delta_r H(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i h_i \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.20)$$

Dans l'état standard

$$\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i h_i^\circ(T) \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.21)$$

- $\Delta_r H^\circ(T) > 0$ si la réaction est **endothermique**
- $\Delta_r H^\circ(T) < 0$ si la réaction est **exothermique**

Influence de la température On peut définir la capacité calorifique standard de réaction à T en reprenant les notations précédentes

$$\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_i \nu_i c_{p_i}^\circ(T) \quad (1.22)$$

où les ν_i sont algébriques.

Nous obtenons finalement la loi de Kirchhoff

$$\left(\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} \right)_p = \Delta_r C_p^\circ(T) \quad (1.23)$$

Si on cherche $\Delta_r H^\circ(T_2)$ en fonction de $\Delta_r H^\circ(T_1)$, on écrira

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ(T) . dT \quad (1.24)$$

Chaleur de réaction Au cours de la réaction chimique, il y a formation et rupture de liaisons chimiques et réorganisations des atomes. Le système réaction est donc le siège de phénomènes thermiques. S'il y a globalement plus de ruptures de liaisons que de formations, la réaction sera endothermique. Sinon elle sera exothermique.

Comme les réactions ont souvent lieu à T et p constants, on pourra écrire que $\Delta H = Q_p$.

Or nous avons vu au paragraphe 1.4.2 que $dH = \Delta_r H . d\xi$. Nous pourrions donc définir la chaleur de réaction par

$$Q_p = \Delta H = \xi . \Delta_r H \quad (1.25)$$

Entropie standard de réaction

Définition Soit s_i l'entropie molaire partielle du constituant i alors

$$\Delta_r S(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i s_i \quad \text{en } J.K^{-1}.mol^{-1} \quad (1.26)$$

Dans l'état standard

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i s_i^\circ(T) \quad \text{en } J.K^{-1}.mol^{-1} \quad (1.27)$$

Le signe de $\Delta_r S^\circ(T)$ traduit l'évolution du désordre du système :

- $\Delta_r S^\circ(T) > 0$ si $\Delta\nu_{gaz} > 0$
- $\Delta_r S^\circ(T) < 0$ si $\Delta\nu_{gaz} < 0$
- $\Delta_r S^\circ(T) \simeq 0$ si $\Delta\nu_{gaz} = 0$

où $\Delta\nu_{gaz}$ représente la variation du nombre de moles gazeuses au cours de la réaction :

$$\Delta\nu_{gaz} = \sum_{\text{produits gazeux}} \nu_j - \sum_{\text{reactifs gazeux}} \nu_i \quad (1.28)$$

Influence de la température Nous obtenons la deuxième loi de Kirchhoff

$$\left(\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT}\right)_p = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} \quad (1.29)$$

Si on cherche $\Delta_r S^\circ(T_2)$ en fonction de $\Delta_r S^\circ(T_1)$, on écrira

$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (1.30)$$

Enthalpie libre standard de réaction

Définition Soit $g_i = \mu_i$ l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i alors

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.31)$$

Dans l'état standard

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad \text{en } kJ.mol^{-1} \quad (1.32)$$

Méthodes de calcul

- si $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont connus, il suffit alors de calculer $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$
- si $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T_0)$ sont connus, il faut calculer

$$\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r G^\circ(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} dT \quad (1.33)$$

- si $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T_0)$ sont connus, il faut calculer

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r G^\circ(T_0) - \int_{T_0}^T \Delta_r S^\circ(T) dT \quad (1.34)$$

Valeurs des grandeurs thermodynamiques standards

Parmi tous les états standards, on va en choisir un qui servira de référence pour les tables de données : il s'agit de l'état standard à $T = 298K$.

On considèrera par ailleurs que pour tout corps simple sous forme stable à $298K$ $H^\circ = 0$.

1.5 Grandeur standard de formation

1.5.1 Définition

Réaction standard de formation : La réaction standard de formation d'une espèce chimique à une température T dans un état physique donné est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps dans son état standard est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent, chacun de ces corps simples étant dans son état standard de référence à la température T .

Définition : la grandeur standard de formation $\Delta_f X^\circ$ d'un corps A est celle de la réaction standard de formation de ce corps à la température considérée. Dans ce cas $\Delta_f X^\circ = \Delta_r X^\circ$.

$\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f S^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ sont respectivement l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de formation.

|| **Convention :** Les grandeurs standard de formation d'un corps simple dans son état standard de référence sont nulles à toutes températures.

1.5.2 Lien avec les grandeurs de réaction

Nous obtenons alors les formules suivantes

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T) \quad \Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T) \quad \Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T) \quad (1.35)$$

|| **Convention :** pour H_{aq}^+ - soit H_3O^+ à toutes températures, on a

$$\Delta_r H^\circ(H_{aq}^+) = 0 = \Delta_r G^\circ(H_{aq}^+) \quad S^\circ(H_{aq}^+) = 0 \quad C_p^\circ(H_{aq}^+) = 0 \quad (1.36)$$

1.6 Température de flamme - Pression d'explosion

1.6.1 Température de flamme

Un certain nombre de problèmes s'intéressent à la température atteinte lors d'une combustion **isobare**. Le point commun de ces réactions est d'une part leur rapidité qui va assurer l'adiabaticité globale du processus, et d'autre part le fait qu'elles soient quasi totales. En gros, l'énergie libérée par la combustion sert à échauffer les **produits** de la réaction - les réactifs ayant disparu lors de la combustion -.

Rem : on prendra garde à bien faire la différence entre une combustion à l'oxygène ou une combustion à l'air. En effet, l'air contient de 80% d'azote : ce dernier n'interviendra pas dans la combustion mais par contre absorbera une part de l'énergie libérée.

1.6.2 Bombe calorimétrique

L'étude d'une bombe calorimétrique est sensiblement différente de ce qui précède puisque la réaction se déroule ici à volume constant.

Pour résoudre ce type de problème, il va falloir utiliser l'énergie interne de réaction

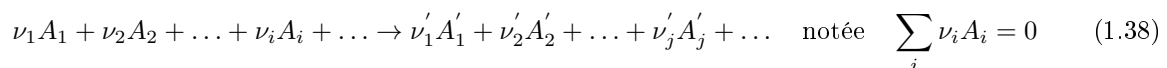
$$\Delta U = \xi \cdot \Delta_r U = Q_v \quad (1.37)$$

Or $H = U + PV$ soit $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ + \Delta_r(PV)$.

1.7 Équilibre chimique

1.7.1 Évolution et équilibre d'un système

Soit un système fermé siège d'une réaction chimique :



|| **Évolution :** on doit avoir

$$\Delta_r G(T, P, \xi) d\xi \leq 0 \quad (1.39)$$

- si $\Delta_r G(T, P, \xi) < 0$, le système évolue dans le sens $d\xi > 0$ soit le sens direct. En effet comme $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, et comme pour un produit $\nu_i > 0$, $d\xi > 0 \Rightarrow dn_i > 0$: il se forme des produits ce qui correspond bien au sens direct pour la réaction chimique
- si $\Delta_r G(T, P, \xi) > 0$, le système évolue dans le sens $d\xi < 0$ soit le sens retour.
- le système évolue tant que la condition $\Delta_r G(T, P, \xi) d\xi \leq 0$ peut être satisfaite. Il cesse d'évoluer si :
 1. $\Delta_r G(T, P, \xi) = 0$: le système est alors en équilibre physique et chimique
 2. $d\xi = 0$: le réactif limitant a été entièrement consommé. Le système est en équilibre physique mais pas chimique

1.7.2 Expression de l'enthalpie libre de réaction

Nous avons

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1.40)$$

Définition : on appelle **quotient de réaction** ou produit des activités la quantité

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (1.41)$$

Nous pourrions donc écrire

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q \quad (1.42)$$

1.7.3 Loi d'action des masses

Nous avons vu qu'un système fermé siège d'une réaction chimique est en équilibre chimique si son enthalpie libre de réaction est nulle : $\Delta_r G(T, p, \xi) = 0$.

S'il y a plusieurs réactions chimiques dans le système, l'équilibre ne sera atteint que lorsque toutes les enthalpies libres de réaction de toutes les réactions seront nulles.

On a $\Delta_r G(T, p, \xi) = 0 \Rightarrow RT \ln Q_{eq} = -\Delta_r G^\circ(T)$.

Définition : on appelle **constante d'équilibre de la réaction** la quantité

$$K^\circ(T) = \prod_i a_{ieq}^{\nu_i} \quad (1.43)$$

Nous pourrions alors écrire la **loi d'action de masse** appelée aussi **loi de Guldberg et Waage** (1864)

$$\Delta_r G^\circ(T) + RT \ln K^\circ(T) = 0 \quad (1.44)$$

$K^\circ(T)$ ne dépend que de T pour une réaction donnée et est sans dimension.

Définition : on appelle **température d'inversion** T_i de l'équilibre chimique la température telle que

$$\Delta_r G^\circ(T_i) = 0 \Rightarrow K^\circ(T_i) = 1 \quad (1.45)$$

1.7.4 Loi de Van't Hoff

Relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.46)$$

- si la réaction est endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$ alors $K^\circ(T)$ croît avec T
- si la réaction est exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $K^\circ(T)$ décroît avec T

En intégrant la relation de Van't Hoff, on obtient

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \quad (1.47)$$

Définition : L'**approximation d'Ellingham** consiste à considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ ne dépendent pas de T soit

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T^\circ) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T^\circ) \quad (1.48)$$

La relation 1.47 se simplifie alors

$$\ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.49)$$

1.7.5 Description de l'état d'équilibre d'un système

Taux d'avancement

Nous avons défini l'avancement ξ par $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ soit $\xi = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$.

Définition : Le **taux d'avancement** τ est défini si on note j le **réactif limitant** de la réaction, par :

$$\tau = \frac{n_j(0) - n_j(t)}{n_j(0)} \quad (1.50)$$

On a $\tau = -\frac{\nu_i \cdot \xi}{n_i(0)}$

Coefficient de dissociation α

Définition : Lorsque le **réactif** A_i se dissocie, on peut définir le coefficient de dissociation α par :

$$\alpha = \frac{n_i(0) - n_i(t)}{n_i(0)} \quad (1.51)$$

Ici A_i n'est pas nécessairement le réactif limitant. Quand il l'est on a bien sûr $\alpha = \tau$.

Densité d'un mélange gazeux

La densité d'un mélange gazeux ne se mesure pas par rapport à l'eau liquide comme une densité classique mais par rapport à l'air. Nous pourrions écrire :

$$d = \frac{\text{masse } m(T, P) \text{ du volume } V \text{ de gaz considéré}}{\text{masse } m_{\text{air}}(T, P) \text{ du volume } V \text{ d'air}} \quad (1.52)$$

La densité du mélange gazeux est alors :

$$d = \frac{M}{29} \quad \text{avec} \quad M = \sum_i x_i M_i \quad (1.53)$$

où M est la masse molaire moyenne du gaz en g , M_i la masse molaire des constituants du mélange gazeux et x_i leurs fractions molaires.

1.8 Variance

1.8.1 Facteurs d'équilibre

Définition : Un facteur d'équilibre est un paramètre intensif du système physico-chimique considéré dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système.

Parmi les facteurs d'équilibre, il y a la température T , la pression P -sauf dans le cas de phases condensées -. On trouve les fractions molaires - ou pressions partielles si le système est gazeux - de chaque constituant dans chaque phase.

Rem : Attention la pression totale P ne sera un facteur d'équilibre pour un système gazeux si $\Delta\nu_{\text{gaz}} \neq 0$.

1.8.2 Variance

Définition : la variance v d'un système est le nombre de degrés de liberté du système : c'est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il faut et qu'il suffit de fixer pour déterminer totalement l'état thermodynamique du système.

1.9 Déplacement d'équilibre

1.9.1 Influence de la température

Reprenons la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (1.54)$$

- si la réaction est endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$ alors $K^\circ(T)$ croit avec T
- si la réaction est exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$ alors $K^\circ(T)$ décroît avec T

|| **Loi de modération** : Une augmentation de température entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique, c'est à dire dans le sens qui s'oppose à l'augmentation de température.

1.9.2 Influence de la pression

On a $\frac{dQ}{Q} = d \ln Q = \Delta \nu_{gaz} \frac{dP}{P}$ et

$$d\Delta_r G(T, p, \xi) = RT \Delta \nu_{gaz} \frac{dP}{P} \quad (1.55)$$

- Si la réaction s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles gazeuses soit $\Delta \nu_{gaz} > 0$ alors :
 - si P augmente - soit $dp > 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) > 0$ donc la réaction évolue dans le sens retour (n'oublions pas que $\Delta_r G < 0$)
 - si P diminue - soit $dp < 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) < 0$ donc la réaction évolue dans le sens direct
- Si la réaction s'accompagne d'une diminution du nombre de moles gazeuses soit $\Delta \nu_{gaz} < 0$ alors :
 - si P augmente - soit $dp > 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) < 0$ donc la réaction évolue dans le sens direct
 - si P diminue - soit $dp < 0$ - alors $d\Delta_r G(T, p, \xi) > 0$ donc la réaction évolue dans le sens retour
- Si la réaction ne s'accompagne pas d'un changement du nombre de moles gazeuses soit $\Delta \nu_{gaz} = 0$ alors la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

|| **Loi de Le Châtelier** : Une augmentation isotherme de pression entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de nombre de moles gazeuses, c'est à dire dans le sens qui s'oppose à l'augmentation de pression. C'est aussi une loi de modération