

CHAPITRE 1 (rappels et compléments)

Grandeurs de réaction et de formation

1. RAPPELS

1.1. Phases et constituants

◆ Donnons quelques généralités sur la notion de *phase* :

Une phase est une région dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Une *phase* sera dite *homogène* si les grandeurs intensives la caractérisant sont uniformes, *inhomogène* sinon.

Une pression et une température ne pourront être données que dans une phase

Tous les gaz sont miscibles entre eux, et si P et T sont fixées, un mélange quelconque de gaz forme une seule et même phase : la *phase gazeuse*.

Ce n'est pas toujours le cas des *liquides* : ainsi, l'eau et l'alcool forment une seule phase alors que l'huile et le vinaigre en forment deux.

Ce n'est jamais le cas des *solides*. Chaque solide forme une phase.

◆ Un même *constituant* pourra être présent dans plusieurs phases, comme c'est le cas de l'eau dans un mélange eau (liquide) – glace.

On appellera n le nombre total de constituants (à ne compter qu'une seule fois s'ils sont présents dans plusieurs phases).

◆ On considère comme système thermodynamique un système globalement fermé et formé de différents constituants sous plusieurs phases. Ce système pourra subir des transformations internes (réactions chimiques par exemple) faisant varier les quantités de matière des constituants dans chaque phase.

Les grandeurs d'état, dans une phase donnée, dépendront donc non seulement des grandeurs « habituelles » (en fait utilisées en physique) définies dans chaque phase ($U(S,V)$; $H(S,P)$; $G(T,P)$; $F(T,V)$) mais aussi de la quantité de matière, exprimée en moles, d'un constituant i dans cette phase, que l'on notera n_i .

On aura donc ici : $U(S,V,n_i)$; $H(S,P,n_i)$; $G(T,P,n_i)$; $F(T,V,n_i)$

1.2. Grandeurs molaires partielles – Mélanges idéaux

On appellera Z tout paramètre ou grandeur extensif du système.

◆ $z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$: grandeur molaire partielle du constituant i dans le mélange.

Ainsi, si $Z = V$, $v_i =$ volume molaire partiel du constituant i dans le mélange. Il représente la variation du volume du système à T, P et $n_{j \neq i}$ constants, lorsqu'on rajoute une mole de constituant i .

◆ $z_i(T, P, n_i)$ est une grandeur intensive (rapport de grandeurs extensives)

◆ Z étant une fonction d'état, on a : $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i z_i dn_i$

◆ *L'identité d'Euler* nous donne : $Z(T, P, n_i) = \sum_i n_i z_i$

◆ Une grandeur molaire partielle d'un constituant i dans un mélange n'est généralement pas assimilable à la grandeur molaire de ce même constituant pur dans les mêmes conditions de pression et de température (que l'on note Z_{im}). En effet, z_i dépend généralement des autres constituants du mélange.

Ainsi, par exemple, si, à T et P donnés, une mole d'un constituant 1 occupe un volume molaire V_{1m} et une mole d'un constituant 2 un volume V_{2m} , le mélange de ces deux moles occupera, à T et P , un volume $V = v_1 + v_2 \neq V_{1m} + V_{2m}$ du fait de l'existence possible d'interactions moléculaires entre les deux constituants.

Dans un *mélange idéal* (i.e. un mélange dans lequel les interactions moléculaires sont négligeables),

$$z_i = Z_{im}$$

Dans la suite du cours, on ne considèrera que des mélanges idéaux.

1.3. Avancement d'une réaction chimique

On définit, pour une réaction chimique en milieu fermé (tel qu'il n'y ait pas d'apport de matière de l'extérieur), *le degré d'avancement de la réaction à l'instant t* , la grandeur notée $\xi(t)$ telle que :

$$\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i} \text{ exprimée en mol}$$

expression dans laquelle ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant i dans l'équation bilan de la réaction.

Ainsi, pour une réaction d'équation bilan : $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots = \alpha'_1 A'_1 + \alpha'_2 A'_2 + \dots$

$\nu_i = \alpha'_i$ pour les produits, et $\nu_i = -\alpha_i$ pour les réactifs.

Remarque : pour un système non fermé, la variation de la quantité de constituant i pourra être due toujours à la réaction chimique mais en plus à des échanges avec l'extérieur.

On aura alors : $(\Delta n_i) = (\Delta n_i)_{\text{réaction}} + (\Delta n_i)_{\text{échange}}$ et $\xi(t)$ sera définie par : $\xi(t) = \frac{(\Delta n_i)_{\text{réaction}}}{\nu_i}$

On définit aussi pour une réaction chimique toujours en milieu fermé **le degré d'avancement élémentaire de la réaction à l'instant t** , la grandeur notée $d\xi(t)$ telle que :

$$d\xi(t) = \frac{dn_i}{\nu_i} \text{ exprimée en mol}$$

Si $d\xi(t) > 0$, la réaction se produit dans le sens \rightarrow et dans l'autre sens sinon.

$\xi(t)$ et $d\xi(t)$ faisant intervenir les coefficients stœchiométriques de l'équation bilan de la réaction étudiée, leur valeur dépend de l'écriture de cette équation. Ainsi, si on multiplie tous les coefficients de la réaction par 2, les degrés d'avancement seront divisés par 2.

1.4. Grandeurs de réaction

◆ On a donc : $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i z_i dn_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\sum_i \nu_i z_i\right) d\xi$

On note $\Delta_r Z = \left(\sum_i \nu_i z_i\right) = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi}\right)_{T, P}$ = grandeur de réaction

$\Delta_r Z(T, P, \xi)$ est une grandeur intensive instantanée des variables T , P et ξ . Tout comme les z_i , sa valeur dépend de l'écriture de la réaction.

◆ Lorsque les constituants sont dans leur état standard (i.e. chacun pris dans son état physique de référence à la température T considérée, sous la pression $P^\circ = 1\text{bar}$) on a alors

$$\Delta_r Z = \Delta_r Z^\circ(T) = \left(\sum_i \nu_i z_i^\circ(T)\right) = \left(\frac{\partial Z^\circ}{\partial \xi}\right)_{T, P} : \text{ grandeur standard de réaction qui ne dépend}$$

que de T .

◆ *Variation d'une grandeur et grandeur de réaction.*

$\Delta Z = Z_{\text{finale}} - Z_{\text{initiale}} = Z(T_2, P_2, \xi_2) - Z(T_1, P_1, \xi_1)$ = variation de Z (grandeur extensive) entre 2 états du système.

Si P et T sont constantes au cours d'une transformation, $dZ = \Delta_r Z \cdot d\xi$. On constate donc que $\Delta_r Z$ représente à P et T fixées, la pente de la courbe Z en fonction de ξ .

Il ne faudra donc pas confondre variation d'une grandeur et grandeur de réaction. La relation entre ces deux grandeurs (l'une étant extensive et l'autre intensive) étant : à P et T constantes :

$$\Delta Z = \int_{EI}^{\text{EF}} \Delta_r Z d\xi$$

Remarque : dans le cas où les constituants sont dans leur état standard, on a, à T constante : $\Delta Z^\circ = \Delta_r Z^\circ (\xi_2 - \xi_1)$ puisque $\Delta_r Z^\circ$ ne dépend que de T.

2. CHALEURS DE REACTION

La thermochimie s'intéresse principalement aux échanges thermiques qui se produisent au cours d'une réaction (pensons aux réactions de combustions utilisées dans tout moteur thermique) chimique. On parle ici de « chaleurs de réaction », qui est l'équivalent de ce que nous avons appelé transferts thermiques dans le cours de physique.

2.1. Enthalpie de réaction : chaleur de réaction à T et P constantes

◆ Définition : $\Delta_r H(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$

◆ Signification : à P extérieure constante (transformation monobare) où seule cette pression travaille, la variation d'enthalpie du système est : $\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p$.

Or, à P et T constantes, $dH = \delta Q_p = \Delta_r H \cdot d\xi$: transfert thermique échangé par le système réactionnel avec l'extérieur lorsque l'avancement de la réaction passe de ξ à $\xi + d\xi$.

On a donc, si $\Delta_r H > 0$: *la réaction est endothermique* dans le sens \rightarrow
 si $\Delta_r H < 0$: *la réaction est exothermique* dans le sens \rightarrow

2.2. Energie interne de réaction : chaleur de réaction à T et V constantes

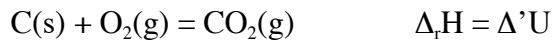
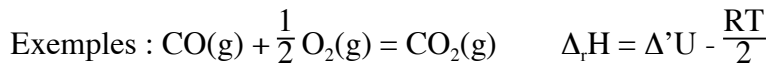
On a : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\xi, V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV$

On note $\Delta' U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V}$: chaleur de réaction à V et T constantes puisqu'à V et T constants,

$$dU = \delta Q_V = \Delta' U \cdot d\xi$$

2.3. Relation entre les chaleurs de réaction

$\Delta_r H = \Delta' U + \left(\sum_{\text{igaz}} \nu_i \right) RT$ (cf cours de sup) avec $\left(\sum_{\text{igaz}} \nu_i \right)$ qui représente la variation de quantité de matière gazeuse.



2.4. Influence de la température : loi de Kirchhoff

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_{\xi, P} = \Delta_r C_P = \left(\sum_i \nu_i C_{Pi} \right)$$

avec $C_{Pi} = \left(\frac{\partial C_P}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$: chaleur molaire partielle à P constante du constituant i dans le mélange qui sera identifiée à la chaleur molaire à P constante du constituant i : C_{Pim} (mélanges idéaux).

Pour les grandeurs standards on aura donc la relation : $\frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_{P^\circ}(T) = \left(\sum_i \nu_i C_{Pi^\circ}(T) \right)$

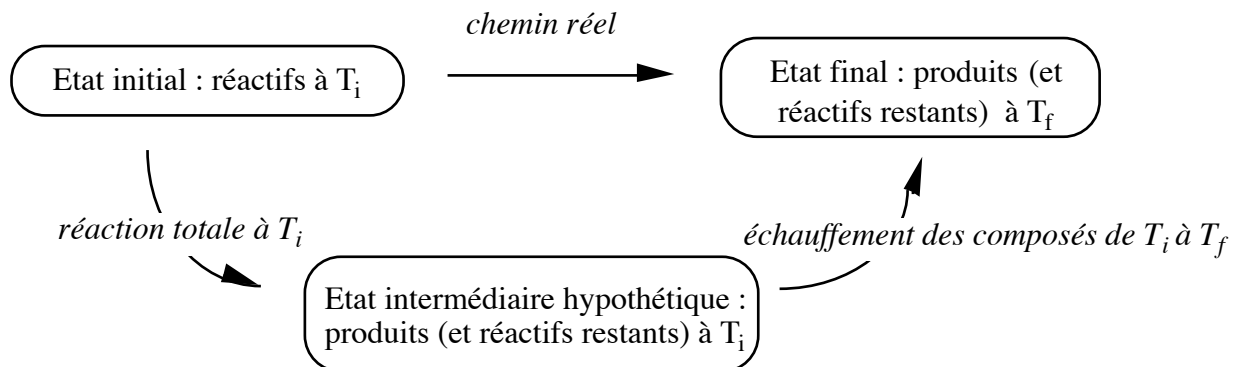
$$\text{D'où : } \Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{P^\circ}(T) dT$$

2.5. Température de flamme – Température d'explosion

Les réactions d'inflammation ou d'explosion sont des réactions très violentes et donc très rapides : on peut donc les considérer comme adiabatiques, c'est-à-dire que l'on peut négliger les échanges thermiques avec l'extérieur pendant la durée très courte de la réaction.

On considère que les transferts thermiques de la réaction (chaleurs de réaction) sont absorbés par les constituants (réactifs restants et produits formés) qui voient ainsi leur température s'élever.

Le schéma de principe permettant la détermination de la température du système en fin de réaction est le suivant (on se sert du fait que H ou U sont des fonctions d'état) :



Dans le cas de la **température de flamme**, on considère que la réaction se fait à **pression constante**.
On a alors : $\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p = 0$ (adiabatique).

$$\Delta H = (H_2 - H_i) + (H_i - H_1) \quad \text{avec (si } n \text{ est la quantité de matière mise en jeu) :}$$

$$(H_2 - H_i) = n \left[\sum_{\text{composés } i} \left(\int_{T_i}^{T_f} \nu_i C_{P_i}(T) dT \right) \right] + \text{éventuellement des termes dus à des changements de phase}$$

et $(H_i - H_1) = n \Delta_r H$ (puisque dans cette étape hypothétique, T et P restent constantes).

Dans le cas de la **température d'explosion**, on considère que la réaction se fait à **volume constant**.
On a alors : $\Delta U = U_2 - U_1 = Q_v = 0$ (adiabatique). De la même façon, on aura :

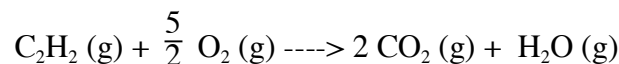
$$(U_2 - U_i) = n \left[\sum_{\text{composés } i} \left(\int_{T_i}^{T_f} \nu_i C_{V_i}(T) dT \right) \right] + \text{éventuellement des termes dus à des changements de phase}$$

et $(U_i - U_1) = n \Delta' U$ (puisque dans cette étape hypothétique, T et V restent constants), avec

$$\Delta' U = \Delta_r H - \left(\sum_{\text{composés } i} \nu_i \right) RT$$

Exemple :

Déterminer la température maximale théorique de la combustion isobare de C_2H_2 dans l'air selon la réaction :



en supposant que l'on parte des proportions stœchiométriques. On supposera la combustion suffisamment rapide pour qu'elle puisse être considérée comme adiabatique.

Données à 298 K : - enthalpie standard de la réaction $C_2H_2(g) + \frac{5}{2} O_2(g) \rightarrow 2 CO_2(g) + H_2O(l)$: $\Delta_r H^\circ = -402$ kJ.mol⁻¹.

- capacités calorifiques standard (J.K⁻¹.mol⁻¹) : $C_p(CO_2(g)) = 37,1$; $C_p(H_2O(g)) = 33,6$; $C_p(N_2(g)) = 30,0$; $C_p(H_2O(l)) = 75,47$.

- chaleur latente de vaporisation de l'eau à 373 K : 40,7 kJ.mol⁻¹.

Rép : $T_f = 1176$ K

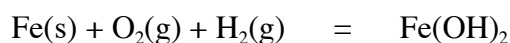
3. GRANDEURS STANDARDS DE FORMATION

3.1 Définition

Définition :

la grandeur standard de formation $\Delta_f Z^\circ$ d'une substance à la température T est la grandeur standard attachée à la réaction standard de formation de cette substance, c'est-à-dire à la réaction de formation de cette substance dans son état standard à partir de ses éléments sous forme de corps simples pris dans leur état standard de référence à la température considérée, le coefficient stœchiométrique de la substance étant pris égal à 1 dans l'équation bilan de la réaction.

Exemple : réaction standard de formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ à 298 K :



Ces réactions sont conventionnelles et souvent hypothétiques.

Par convention :

la grandeur standard de formation d'un corps pur simple dans son état standard de référence sont nulles à toute température.

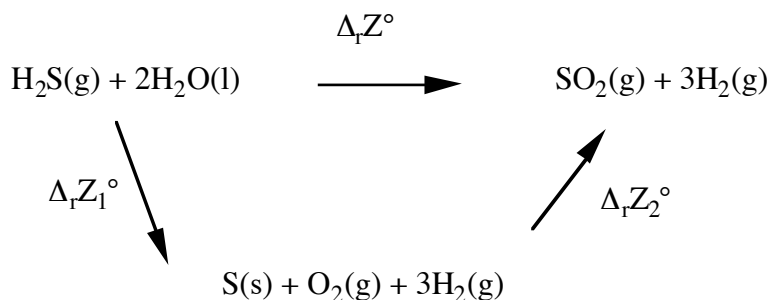
Ainsi, $\Delta_f Z^\circ(\text{Br}_2(\text{l}), 298\text{K}) = 0$ mais $\Delta_f Z^\circ(\text{Br}_2(\text{g}), 298\text{K}) \neq 0$.

On peut rappeler la définition d'un **état standard de référence d'un élément chimique à la température T** : c'est l'état à T sous P° du corps simple dans l'état physique le plus stable à cette température.

3.2 Expression des grandeurs de réaction en fonction des grandeurs de formation

On utilise le fait que H, S et G sont des fonctions d'état d'un système pour constituer un cycle hypothétique de réactions où interviennent les corps simples dans leur état standard de référence.

Exemple :



On a donc : $\Delta_r Z^\circ = \Delta_f Z_1^\circ + \Delta_f Z_2^\circ = -\Delta_f Z^\circ(\text{H}_2\text{S}) - 2\Delta_f Z^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) + \Delta_f Z^\circ(\text{SO}_2)$.

Le résultat, ici démontré est tout a fait général et connu sous le nom de *loi de Hess*, à savoir :

$$\Delta_r Z^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f Z^\circ$$

4. GRANDEURS ATTACHEES A DES REACTIONS PARTICULIERES

4.1. Enthalpie standard d'ionisation

L'enthalpie standard d'ionisation d'un atome M est l'enthalpie standard de réaction de la réaction produisant une mole d'ion M^+ gazeux à partir d'une mole de M gazeux.



4.2. Enthalpie standard d'attachement électronique

L'enthalpie standard d'attachement électronique d'un atome M est l'enthalpie standard de réaction de la réaction produisant une mole d'ion M^- gazeux à partir d'une mole de M gazeux.



4.3. Enthalpie standard de dissociation

L'enthalpie standard de dissociation d'une liaison A-B est l'enthalpie de réaction de la réaction produisant une mole de A gazeux et une mole de B gazeux à partir d'une mole de A-B gazeux.



A et B sont des atomes ou des groupes d'atomes.

4.4. Energie de liaison

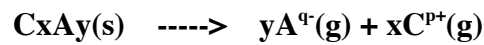
Quand, dans une molécule, il y a plusieurs liaisons A-B identiques, leurs enthalpies de dissociation successives ne sont pas toutes rigoureusement identiques. D'une molécule à l'autre elles sont également différentes. On définit l'énergie de liaison A-B comme la valeur moyenne de l'enthalpie standard de dissociation de la liaison A-B, calculée sur un grand nombre de composés possédant cette liaison A-B.

4.5. Enthalpie standard d'atomisation

L'enthalpie standard d'atomisation d'une molécule est l'enthalpie standard de la réaction au cours de laquelle cette molécule gazeuse est décomposée en ses atomes gazeux.

4.6. Energie réticulaire

L'énergie réticulaire d'un solide ionique C_xA_y est l'enthalpie standard de la réaction au cours de laquelle une mole de ce solide est décomposée en ses ions gazeux.



5. ENTROPIE STANDARD DE REACTION

5.1. Définition

Pour une équation bilan donnée, l'entropie de réaction est définie par :

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i s_i(T, P, \xi) \text{ et s'exprime en } \mathbf{J.K^{-1}.mol^{-1}}$$

avec $s_i(T, P, \xi)$ entropie molaire partielle du constituant i dans le mélange.

L'entropie standard de réaction d'un système caractérise un système dans lequel tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i s_i^\circ(T)$$

$\Delta_r S^\circ(T)$ ne dépend que de T et de l'écriture de l'équation-bilan.

Remarque : le **signe de $\Delta_r S$** est prévisible. D'après l'interprétation microscopique de l'entropie en terme de désordre, on peut prévoir que $\Delta_r S$ sera du signe de $\sum_{i \text{ gaz}} \nu_i$.

On confond **entropies molaires S_{im}°** et entropies molaires partielles (mélanges considérés comme idéaux). Ce sont les valeurs des entropies molaires que l'on retrouve dans les tables de données thermodynamiques.

5.2. Entropie standard absolue

Si on se place dans l'état standard du corps pur ($P = P^\circ = 1 \text{ bar}$), on a : $dS^\circ = C_p^\circ \frac{dT}{T}$.

Selon le principe 0 de la thermodynamique, $S(T=0) = 0$ pour tout corps pur. Donc, en appelant $C_{p(s)}^\circ$, $C_{p(l)}^\circ$ et $C_{p(g)}^\circ$ les capacités thermiques molaires respectives du solide, du liquide et du gaz, en appelant L_f et L_v les chaleurs latentes molaires de fusion et de vaporisation sous 1 bar et T_f et T_v les températures de fusion et de vaporisation, on obtient l'expression de l'entropie standard absolue du corps pur à toute température :

$$S^\circ(T) = \int_0^{T_f} \frac{C_p^{(s)\circ}}{T} dT + \frac{L_f^\circ}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} \frac{C_p^{(l)\circ}}{T} dT + \frac{L_v^\circ}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{C_p^{(g)\circ}}{T} dT$$

5.3. Influence de la température

$$\frac{d(\Delta_r S^\circ(T))}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\sum_i \nu_i s_i^\circ(T) \right) = \sum_i \nu_i \frac{ds_i^\circ(T)}{dT}$$

Or à pression constante (égale à la pression standard), $\frac{ds_i^\circ(T)}{dT} = \frac{C_{pi}^\circ(T)}{T}$.

On obtient donc finalement :

$$\boxed{\frac{d(\Delta_r S^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}}$$

Connaissant la valeur de $\Delta_r S^\circ$ à la température T_1 on pourra déduire $\Delta_r S^\circ$ à la température T_2 en intégrant l'expression précédente : $\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT$.

6. ENTHALPIE LIBRE DE REACTION

6.1. Potentiel chimique d'un constituant dans une phase

6.1.1. Définition

Comme nous l'avons vu en physique, la fonction G est « fonction naturelle » des paramètres T et P .

Dans un système chimique où les quantités de matière dans les différents constituants varient, on a :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i g_i dn_i \quad (1)$$

où g_i est l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i dans le mélange, où, comme nous l'avons déjà plusieurs fois évoqué, l'enthalpie libre molaire du constituant i (mélange idéal).

En chimie, cette grandeur est aussi appelée *potentiel chimique* et notée μ_i .

On a donc :

$$\boxed{\mu_i = g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

6.1.2. Relation de Gibbs-Duheim

G étant une grandeur extensive, on a (relation d'Euler) : $G = \sum_i n_i \mu_i$. En différenciant cette expression et en la comparant à (1), on obtient :

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

qui constitue la relation de Gibbs-Duheim.

6.2. Expression du potentiel chimique d'un corps pur

De $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$, on tire (puisque dG est une différentielle totale exacte) :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = v_{mi} = V_{mi} \quad \text{volume molaire partiel du constituant } i.$$

6.2.1. Cas d'un gaz parfait pur

Dans ce cas, $V_m = \frac{RT}{P}$. On obtient (cf cours de physique) : $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

6.2.2. Cas d'un liquide ou d'un solide

Par analogie avec les gaz, on écrira pour tout corps condensé :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m dP = \mu^\circ(T) + RT \ln a$$

en appelant $\mu^\circ(T)$: potentiel chimique standard du corps condensé pur sous $P^\circ = 1\text{bar}$ et à la température T et a son *activité chimique*.

Pour des systèmes faiblement compressibles, $V_m \approx \text{cte}$ d'où : $RT \ln a = \int_{P^\circ}^P V_m dP \approx V_m (P - P^\circ)$ qui s'avère être négligeable face à $\mu^\circ(T)$.

On a donc, en pratique, pour **un solide ou un liquide** seul dans sa phase : $a = 1$ et donc aussi :

$$\mu(T, P) \approx \mu^\circ(T).$$

6.2.3. Cas d'un constituant dans une solution idéale

Lorsque les solutions sont suffisamment diluées, on a :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^\circ}$$

où C_i est la concentration molaire du constituant i et C° la concentration standard (1 mol.L^{-1}). Cela revient à dire que l'activité chimique du constituant i dans la solution est sa concentration molaire.

Remarque : lorsque les solutions ne sont pas suffisamment diluées, la relation $a_i = f(C_i)$ est plus compliquée.

6.3. Remarque : équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

On considère un système fermé constitué de n moles d'un corps pur sous 2 phases α et β à T et P donnés.

On a, si ce système est hors équilibre : $dG = \mu_\alpha(T,P)dn_\alpha + \mu_\beta(T,P)dn_\beta = (\mu_\alpha(T,P) - \mu_\beta(T,P))dn_\alpha$ puisque $dn_\alpha = -dn_\beta$.

G constituant un potentiel thermodynamique pour les transformations isothermes et isobares, on a donc au cours de la transformation : $(\mu_\alpha(T,P) - \mu_\beta(T,P))dn_\alpha \leq 0$.

On en déduit :

Le système évolue donc en transférant de la matière dans la phase de potentiel chimique le moins élevé.

La condition d'équilibre d'un corps pur présent sous diverses phases est l'égalité des potentiels chimiques sous ces différentes phases.

6.4. Définition de $\Delta_r G$

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

$$\text{Pour les grandeurs standards : } \Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T).$$

La différentielle de G s'écrit donc aussi :

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

6.5. Influence de la température

$$\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d\mu_i^\circ(T)}{dT} = - \sum_i \nu_i S_i^\circ(T)$$

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

6.6. Déterminations de $\Delta_r G^\circ(T)$

6.6.1. $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont connues

$G = H - TS$, donc $G^\circ(T) = H^\circ(T) - TS^\circ(T)$. En dérivant cette expression par rapport à ξ à T constant, on obtient : $\left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T - T \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_T$ d'où :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$$

6.6.2. $\Delta_r G^\circ(T_0)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ sont connues

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

6.6.3. $\Delta_r G^\circ(T_0)$ et $\Delta_r H^\circ(T)$ sont connues

La relation de Gibbs-Helmholtz nous donne :

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p, \xi} \quad \text{dont on tire : } -\frac{H^\circ(T, \xi)}{T^2} = \left(\frac{\partial \left[\frac{G^\circ(T)}{T} \right]}{\partial T} \right)_{\xi}$$

à T constant, on obtient :

$$-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2} = \frac{d}{dT} \left[\frac{1}{T} \Delta_r G^\circ(T) \right]$$

Connaissant la valeur de $\Delta_r G^\circ$ pour une température ainsi que $\Delta_r H^\circ(T)$, on peut en déduire, par intégration de l'égalité précédente, la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à toute autre température.