



1 - ETUDE D'UN SYSTEME HETEROGENE.

① Calcul de variance:

- Espèces physico-chimiques présentes à l'équilibre : $ZnF_2(s), H_2O(g), HF(g), ZnO(s)$.
- Variables intensives retenues par décret l'état interne du système:
 $T, P, x_{ZnF_2}^s, x_{H_2O}^g, x_{HF}^g, x_{ZnO}^s \Rightarrow \boxed{X=6}$

Relations fixant et reliant les variables listées

Ⓐ Les quelconques

Relation de Gibbs-Waage : $K^o(T) = Q_r(P, x_i)$
 Relations entre fractions molaires au sein des phases

$x_{HF}^g + x_{H_2O}^g = 1$
$x_{ZnO}^s = 1$
$x_{ZnF_2}^s = 1$

$\Rightarrow Y=4 \Rightarrow \boxed{V=2}$

Ⓑ Mélange initial des réactifs en proportions stoechiométriques:

Tableau d'avancement $ZnF_2(s) + H_2O(g) = 2HF(g) + ZnO(s)$

$\xi=0$	n_0	n_0	0	0
ξ	$n_0 - \xi$	$n_0 - \xi$	2ξ	ξ

Les 2 réactifs n'appartiennent pas à la même phase. De même, par les 2 produits.

Cette particularisation du système ne conduit pas à l'écart de nouvelles relations entre les variables intensives.

$\Rightarrow Y=4$ et $\boxed{V=2}$

Dans les 2 cas, imposer la valeur de volume ne permet pas de contrôler l'état interne du système à l'équilibre chimique. D'autre part, en imposant la température, l'expérimentateur laisse en OBL au système : il ne peut donc pas y avoir unicité de l'état interne à l'équilibre chimique.

② Loi de Hess :

$$\Delta_r H^o = -\Delta_f H^o(ZnF_2, s) - \Delta_f H^o(H_2O, g) + 2\Delta_f H^o(HF, g) + \Delta_f H^o(ZnO, s)$$

$$= +764,4 + 241,8 - 2 \times 271,1 - 348,3$$

$\Delta_r H^o = 115,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Transformation endothermique.

Definition $\Delta_r S^o = -S_m^o(ZnF_2, s) - S_m^o(H_2O, g) + 2S_m^o(HF, g) + S_m^o(ZnO, s)$

$$= -73,7 - 188,8 + 2 \times 173,7 + 47,6$$

$\Delta_r S^o = 128,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: la réaction tend à augmenter le nombre de micro-états / cohérent avec l'augmentation du nombre d'entités à l'état gazeux.

③ Par définition, $K^o(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^o}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_r S^o}{R}\right)$

$$= \exp\left(-\frac{115,7 \cdot 10^3}{8,31 \times 873}\right) \times \exp\left(\frac{128,5}{8,31}\right)$$

$\boxed{K^o(873K) = 0,62}$

④ Tableau d'avancement

	$ZnF_2(s)$	$H_2O(g)$	$2HF(g)$	$ZnO(s)$	n_{gaz}
$\xi=0$	n_0	n_1	n_2	n_3	$n_1 + n_2$
ξ	$n_0 - \xi$	$n_1 - \xi$	$n_2 + 2\xi$	$n_3 + \xi$	$n_1 + n_2 + \xi$

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

or $Q_r = \frac{(a_{HF})^2 a_{ZnO}}{a_{ZnF_2} \cdot a_{H_2O}} = \frac{(n_{HF})^2}{n_{H_2O} \times n_{\text{gaz}}} \frac{P}{P^o}$

$\Delta_r G(T, P, \xi)_{\text{initial}} = RT \ln \left(\frac{(n_2)^2}{n_1 \times (n_1 + n_2)} \frac{P}{K^o P^o} \right)$

Ⓑ

$\Delta_r G(T, P, \xi) = RT \ln \left(\frac{(n_2 + 2\xi)^2}{(n_1 - \xi)(n_1 + n_2 + \xi)} \frac{P}{K^o P^o} \right)$

④ À l'équilibre chimique, $\Delta G = 0$

$$\Rightarrow K^{\circ}(T) = \frac{(n_2 + 2 \sum y_i)^2}{(n_1 - \sum y_i)(n_1 + n_2 + \sum y_i)} \frac{P}{P^{\circ}}$$

relation vérifiée par l'avancement.

⑤ Principalement à la perturbation : $K^{\circ}(T) = Q_r$.

① Si T augmente, $K^{\circ}(T)$ augmente car $\frac{d \ln K^{\circ}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} > 0$
 or Q_r reste constant (P et compo cte) (relation de Van't Hoff)

Après la perturbation, $K^{\circ}(T') > Q_r \Rightarrow$ évolution privée de la sens direct endothermique

Dans le cas présent, imposer T et P implique l'unicité de l'état initial à l'équilibre chimique.
 L'évolution de la sens direct consomme un réactif en phase condensée : après la perturbation, si ZnF_2 et en cas présent, alors il y a déplacement d'équilibre, mais, si sa quantité est insuffisante pour atteindre la nouvelle valeur de T_{eq} , alors il est totalement consommé et il y a rupture d'équilibre.

② Si T cte, $K^{\circ}(T)$ inchangée.

Si P augmente à composition constante, Q_r augmente $\left(Q_r = \frac{(n_{HF})^2}{n_{H_2O} \times n_{gaz}} \frac{P}{P^{\circ}} \right)$

Après perturbation, $Q_r' > K^{\circ}(T)$
 Evolution attendue dans le sens inverse (diminution de la quantité totale de gaz)

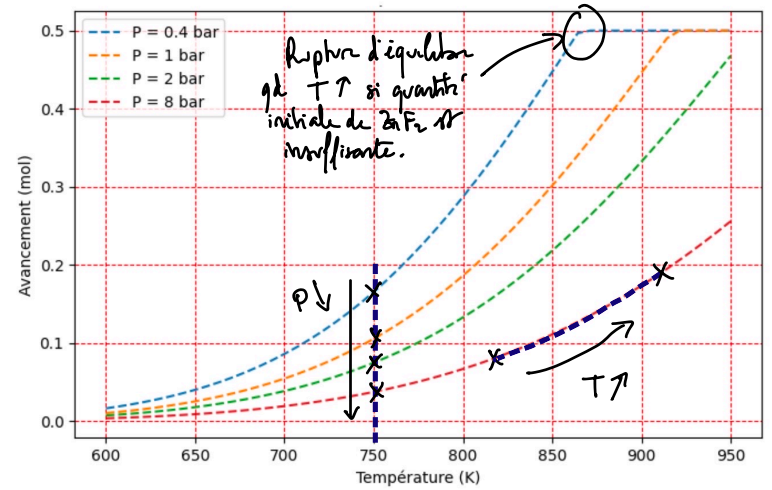
③ Si T cte, $K^{\circ}(T)$ inchangée.

Si P et de mais du diépoite est introduit (n_{gaz} augmente) donc Q_r diminue.

Après perturbation, $Q_r' < K^{\circ}(T)$
 Evolution attendue dans le sens direct

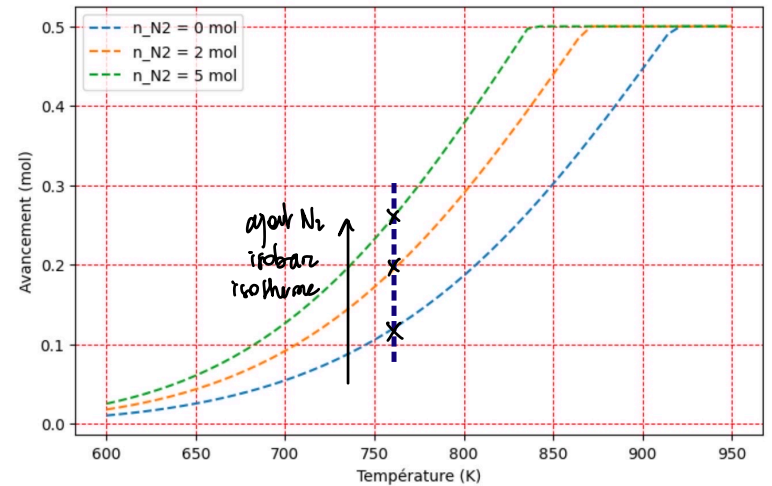
⑥

Fig 1



- * Pour une même valeur de température, l'avancement diminue quand la pression augmente : OK.
- * L'avancement final est également, à pression cte, une fonction croissante de la température : OK.

Fig 2



L'ajout isotherme et isobare de diépoite augmente l'avancement final OK

7) a)

	$ZnF_2(s)$	$H_2O(g)$	$2HF(g)$	$ZnO(s)$	n_{eq}
$\sum z=0$	n_0	n_1	0	0	n_1
\sum	$n_0 - \xi$	$n_1 - \xi$	2ξ	ξ	$n_1 + \xi$

Absence de produits à l'état initial : $Q_{rinit} = 0 < K^0$
Evolution attendue de la son direct

Avancement maximal $\xi_{max} = \min(n_0, n_1) = 0,5 \text{ mol}$.

Avancement à l'équilibre chimique

$$K^0(T) = \frac{(2\xi)^2}{(n_0 - \xi)(n_1 + \xi)} \frac{p}{p^0} \Rightarrow (n_1^2 - \xi^2) K^0(T) = 4\xi^2$$

$$= 1 \Rightarrow n_1^2 K^0(T) = (4 + K^0(T)) \xi^2$$

$\xi_{eq} > 0$ puisqu'il y a réaction dans le sens direct

$$\Rightarrow \xi_{eq} = n_1 \sqrt{\frac{K^0(T)}{4 + K^0(T)}}$$

$$\xi_{eq} = 0,37 \text{ mol}$$

Conclusion l'équilibre chimique peut être atteint : $\xi_f = \xi_{eq} = 0,37 \text{ mol}$

$n_{ZnF_2, f} = 0,13 \text{ mol}$	$n_{HF, f} = 0,74 \text{ mol}$
$n_{H_2O, f} = 0,63 \text{ mol}$	$n_{ZnO, f} = 0,37 \text{ mol}$

Les premiers finals s'obtiennent avec la relation de Dalton

$$n_{ZnF_2, f} = 1,37 \text{ mol} \Rightarrow x_{H_2O, f} = 0,46 \text{ et } x_{HF, f} = 0,54$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P_{H_2O, f} = 0,46 \text{ bar} \\ P_{HF, f} = 0,54 \text{ bar} \end{cases}$$

b) L'état final est à l'équilibre chimique : $\Delta G_{final} = 0$

c) $\Delta G = G_{final} - G_{initial}$

avec $G = \sum n_i \mu_i$.

Expressions des potentiels chimiques

$$\begin{cases} \mu_{ZnF_2, s} = \mu_{ZnF_2, s}^0 \\ \mu_{ZnO, s} = \mu_{ZnO, s}^0 \end{cases} \text{ car } P = P^0 \text{ et solide pur (} \xi \text{)}$$

$$\begin{cases} \mu_{HF, g} = \mu_{HF, g}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{HF}}{P^0} \right) \\ \mu_{H_2O, g} = \mu_{H_2O, g}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P^0} \right) \end{cases} \Delta \text{ Premier terme dépend de l'avancement.}$$

Dans tous les cas, les potentiels chimiques standard ne varient pas au cours de la transformation puisque $T = \text{cte}$.

Expression de l'enthalpie libre finale et initiale

$$G_{final} = n_{ZnF_2}^f \mu_{ZnF_2}^f + n_{H_2O}^f \mu_{H_2O}^f + n_{HF}^f \mu_{HF}^f + n_{ZnO}^f \mu_{ZnO}^f$$

$$= (n_0 - \xi) \mu_{ZnF_2}^f + (n_1 - \xi) \mu_{H_2O}^f + (2\xi) \mu_{HF}^f + (\xi) \mu_{ZnO}^f$$

$$= n_0 \mu_{ZnF_2}^f + n_1 \mu_{H_2O}^f + \xi \left(-\mu_{ZnF_2}^f - \mu_{H_2O}^f + 2\mu_{HF}^f + \mu_{ZnO}^f \right)$$

$$G_{final} = n_0 \mu_{ZnF_2}^0 + n_1 \left(\mu_{H_2O}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}^f}{P^0} \right) \right) \quad \Delta G^0 = 0 \text{ (eq. chimique)}$$

$$G_{init} = n_0 \mu_{ZnF_2}^i + n_1 \mu_{H_2O}^i$$

$$G_{init} = n_0 \mu_{ZnF_2}^0 + n_1 \left(\mu_{H_2O}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}^i}{P^0} \right) \right)$$

Expression de la variation

$$\Delta G = n_1 RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}^f}{P_{H_2O}^i} \right) = n_1 RT \ln(x_{H_2O, f})$$

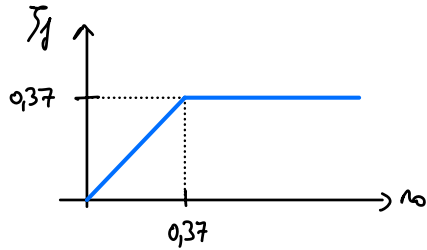
AN $\Delta G = 1 \times 8,31 \times 873 \times \ln(0,46) : \Delta G = -5,6 \text{ kJ}$

$\Delta G < 0$: cohérent par une réaction spontané d'un système fermé

Ⓐ On a montré que $\xi_{eq} = 0,37 \text{ mol}$ et $P = P^0$
 $T = 873 \text{ K}$.

Or, $\xi_f = \min(\xi_{max}, \xi_{eq}) = \min(n_0, \xi_{eq})$.

Dès lors, si $n_0 < \xi_{eq}$, alors $\xi_f = n_0$.
 si $n_0 \geq \xi_{eq}$, alors $\xi_f = \xi_{eq} = 0,37 \text{ mol}$



Ⓜ

	$ZnF_2(s) + H_2O(g) = 2HF(g) + ZnO(s)$				$H_2(g)$	n_{tot}
$\xi = 0$	n_0	n_1	0	0	n_4	$n_1 + n_4$
ξ	$n_0 - \xi$	$n_1 - \xi$	2ξ	ξ	n_4	$n_1 + n_4 + \xi$

Ⓛ absence de produits à l'état initial : $Q_r \text{ init} = 0 < K^0$
 Evolution attendue de de sens direct

Avancement maximal $\xi_{max} = \min(n_0, n_1) = 0,3 \text{ mol}$.

Avancement à l'équilibre chimique

$$K^0(T) = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_1 - \xi_{eq})(n_1 + n_4 + \xi_{eq})} \frac{P}{P^0} = \frac{4\xi_{eq}^2}{n_1 - \xi_{eq}} \frac{RT}{VP^0}$$

$$P = n_{tot} \frac{RT}{V} = (n_1 + n_4 + \xi_{eq}) \frac{RT}{V}$$

Ⓛ $P^0 = 1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$
 $V = 1.6 \times 10^{-2} \text{ m}^3$

Résolution : $\xi_{eq} = 0,14 \text{ mol}$

Conclusion l'équilibre chimique peut être atteint : $\xi_f = \xi_{eq} = 0,14 \text{ mol}$.

Ⓛ cette fois, $\xi_{max} = 0,3 \text{ mol}$

$\xi_{eq} = 0,14 \text{ mol}$: l'équation à résoudre est inchangée car la quantité de matière n_1 n'y intervient pas.

⇒ l'état final est le même qu'auparavant.

Ⓛ À T, V cte, l'ajout de diazote ne perturbe pas un système à l'équilibre chimique, alors qu'à T, P cte, cet ajout entraîne une évolution dans le sens direct.

Ⓛ la recherche de l'état final nécessite, comme fait précédemment, de comparer l'avancement maximal $\xi_{max} = \min(n_0, n_1)$

↳ $\xi_{eq} - \text{max} = \min(n_1[CO_2], n_1[CO])$

et l'avancement à l'équilibre chimique.

↳ solution de l'équation de Guldberg-Waage

① définir des fonctions calculant :
 $\neq K^0(T)$
 $\neq Q_r(P, \xi)$.

② définir une fonction "différence" dont on cherche la racine par déterminant ξ_{eq} .
 Fonction diff: $K^0(T) - Q_r(P, \xi)$.

③ comparer ξ_{max} et ξ_{eq} pour ajouter la valeur adéquate à la liste des avancements à l'état final.

```

1 #IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 import numpy as np
4 from scipy.optimize import newton
5
6 #SAISIE DES DONNEES
7 DrHo = 115.7e3 #Enthalpie std de réaction à 298 K en J/mol
8 DrSo = 128.5 #Entropie std de réaction à 298 K en J/K/mol
9 R = 8.31 #Cte d'état du gaz parfait en J/mol/K
10 P_std = 1 #Pression std en bar
11 P = 1 #Pression imposée en bar
12 ni = [.5 , 1 , 0 , 0] #Qt de matière initiales [n0,n1,n2,n3]
13
14
15 #CREATION DE LISTES
16 #Liste des températures à tester
17 Temp = np.linspace(600,950,100)
18
19 #Liste des valeurs finales de l'avancement
20 Ksi = []
21
22
23 #RECHERCHE DE L'ETAT FINAL
24
25 #Définition de fonctions
26 def K_std(T) : #Calcule valeur de K°(T)
27     DrGo = DrHo - T * DrSo
28     return np.exp(-DrGo/(R*T))
29
30 def Qr(ksi) : #Calcule valeur de Qr(P,ksi)
31     return 4*ksi**2 / (ni[1]-ksi) / (ni[1]+ni[2]+ksi) * P/P_std
32
33 #Boucle de calcul de ksi_eq pour chaque température
34 for T in Temp :
35     Qr_init = Qr(0) #Quotient réactionnel initial
36     ksi_max = min(ni[0],ni[1]) #Avancement maximal
37     ksi_min = -min(ni[2]/2 , ni[3]) #Avancement minimal
38
39     def GW(ksi) : #Différence entre K°(T) et Qr
40         return K_std(T) - Qr(ksi)
41
42     ksi_eq = newton(GW,0.4) #Détermine valeur de ksi_eq
43
44     if Qr_init < K_std(T) : #Évolution sens direct
45         ksi_f = min(ksi_max,ksi_eq)
46
47     elif Qr_init > K_std(T) : #Évolution sens inverse
48         ksi_f = max(ksi_min , ksi_eq)
49
50     Ksi.append(ksi_f)
51
52
53 #PROCEDURE DE TRACE
54 plt.figure(1,figsize=(8,5), dpi=100)
55 plt.plot(Temp , Ksi)
56 plt.xlabel('Température (K)')
57 plt.ylabel('Avancement final (mol)')
58 plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
59 plt.title(f"Avancement final en fonction de T pour ni = {ni} mol
60 et P = {P} bar")
61 plt.show()
62

```

12) Capacité thermique standard de réaction

$$\Delta_r C_p^\circ = -C_p^\circ(\text{ZnF}_2, \text{s}) - C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 2C_p^\circ(\text{HF}, \text{g}) + C_p^\circ(\text{ZnO}, \text{s})$$

considérée ici indépendante de T au vu des données.

Enthalpie standard de réaction

$$d\Delta_r H^\circ = \Delta_r C_p^\circ dT$$

Intégration : $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_{ref}) + \Delta_r C_p^\circ \times (T - T_{ref})$ avec $T_{ref} = 298\text{K}$.

Entropie standard de réaction

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

Intégration $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_{ref}) + \Delta_r C_p^\circ \times \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right)$.

13) D'après le 1^{er} principe de la thermodynamique appliqué au système chimique en évolution :

- adiabatique $\delta Q = 0$
 - isobare (sans travail chli) : $dH = \delta Q$
 - modélisé par une unique réaction.
- } $dH = 0$

$$dH = 0 = \underbrace{\Delta_r H^\circ d\xi}_{\text{decomposition de la}} + C_{p,\text{sys}} \cdot dT \Rightarrow dT = - \frac{\Delta_r H^\circ d\xi}{C_{p,\text{sys}}}$$

$H =$ fonction d'état

(décomposition de la
tranche élémentaire en 1
étape chimique isoT
et 1 étape physique non isoT

$$\Delta_r C_{p,\text{sys}}(\xi) = \sum_i n_i(\xi) C_{p,i}^\circ$$

à ne pas confondre avec $\Delta_r C_p^\circ$.

14) Outre les fonctions qui viennent d'être exprimées ($\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$), il faut définir :

L32: $C_p(\xi) = (n_0 - \xi)C_{p,m}^\circ(\text{ZnF}_2) + (n_1 - \xi)C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + (n_2 + 2\xi)C_{p,m}^\circ(\text{HF}) + (n_3 + \xi)C_{p,m}^\circ(\text{ZnO})$

L36: $G_w(\xi, T) = Q_r(\xi) - K^\circ(T)$

L49: $\text{new}_T = T + dT = T - \frac{\Delta_r H^\circ}{C_p(\xi)} d\xi$.

15) la transformation est endothermique

⇒ En évolution adiabatique, la température finale est inférieure à la température initiale. puisque l'évolution chimique prélève de l'énergie au milieu, sans qu'il n'y ait de compensation de la part du milieu extérieur.

D'autre part, on a montré, d'après la relation de Van't Hoff, qu'un abaissement de température à pression constante, entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens inverse.

⇒ l'avancement final est donc systématiquement plus faible dans le cas d'une évolution adiabatique, en comparaison avec une évolution isotherme.

Rq: le résultat du script est critique car il a été rédigé sans tenir compte des éventuels foyers de solides à haute température ...

Script 2

```
1 #IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
2 import numpy as np
3
4 #SAISIE DES DONNEES
5 DrHo_298 = 115.7e3 #Enthalpie std de réaction à 298 K en J/mol
6 DrSo_298 = 128.5 #Entropie std de réaction à 298 K en J/K/mol
7 R = 8.31 #Cte gaz parfait en J/mol/K
8 P_std = 1 #Pression std en bar
9 P = 1 #Pression imposée en bar
10 ni = [.5, 1, 0, 0] #Qt de matière introduites (mol)
11 T_init = 873 #Température initiale en K
12 dksi = 1e-4 #Incrément d'avancement méthode Euler en mol
13 Cpm = [65.6, 33.6, 29.1, 40.3] #Capa. therm. mol. en J/K/mol
14
15
16 #CALCUL DE GRANDEURS
17 DrCpo = -Cpm[0]-Cpm[1]+2*Cpm[2]+Cpm[3] #Capa. Therm. de réaction
18 ksi_max = min(ni[0], ni[1]) #Avancement maximal en mol
19
20
21 #DEFINITION DE FONCTIONS
22 def DrHo(T) : #Calcule enthalpie standard de réaction à température T
23     return DrHo_298 + DrCpo * (T-298)
24
25 def DrSo(T) : #Calcule entropie standard de réaction à température T
26     return DrSo_298 + DrCpo * np.log(T/298)
27
28 def Cp(ksi) : #Calcule capacité thermique selon composition
29     return (ni[0]-ksi)*Cpm[0] + (ni[1]-ksi)*Cpm[1] +
30     (ni[2]+2*ksi)*Cpm[2] + (ni[3]+ksi)*Cpm[3]
31
32 def GW(ksi,T) : #Compare Qr(ksi) et K°(T)
33     K = np.exp(-(DrHo(T) - T * DrSo(T)) / (R*T))
34     return 4*ksi**2 * P/P_std - K * ((ni[1]-ksi) * (ni[1]+ksi))
35
36
37 #PROCEDURE D'INTEGRATION
38 Ksi = [0] #Liste des valeurs successives d'avancement
39 Temp = [T_init] #Liste des valeurs successives de température
40
41 while Ksi[-1] < ksi_max :
42     ksi = Ksi[-1]
43     T = Temp[-1]
44
45     if GW(ksi,T) < 0 :
46         new_ksi = ksi - dksi * DrHo(T) / Cp(ksi)
47         new_T = T - DrH
48         Ksi.append(new_ksi)
49         Temp.append(new_T)
50
51     else :
52         break
53     Ksi.append(ksi)
54     Temp.append(T)
55
56 #AFFICHAGE FINAL
57 print(f"Avancement final : ksi_final = {Ksi[-1]} mol")
58 print(f"Température finale : T_finale = {Temp[-1]} K")
59
```

2 - APPROCHE THERMODYNAMIQUE D'UNE TRANSITION DE SPIN

① Cas idéal: $\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$ en négligeant l'influence de la pression sur le pot. chimique d'une phase cond.

② À l'équilibre du complexe "sans deux phases" modélisé par la R° BS = HS,

$$\mu_{BS} = \mu_{HS}$$

$$\mu_{BS}^\circ + RT \ln(1-x) = \mu_{HS}^\circ + RT \ln(x) \quad \text{car } x_{HS} + x_{BS} = 1.$$

$$\mu_{HS}^\circ - \mu_{BS}^\circ = RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) \Rightarrow \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$$

$$= \Delta_r G^\circ$$

↳ cela revient à écrire $K^\circ = Q_{eq}$
 $\exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT}\right) = \frac{a_{HS}}{a_{BS}} = \frac{x}{1-x}$

③ $x = 1-x$ pour $x = 0,5$ (équirépartition des 2 complexes)

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ - T_{1/2} \Delta_r S^\circ = 0 \Rightarrow T_{1/2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$$

$$\text{AN: } T_{1/2} = \frac{24 \cdot 10^3}{80} = 300 \text{ K.}$$

④ À bonne température par rapport à $T_{1/2}$, le complexe BS est majoritaire.

En effet, $\ln\left(\frac{1-x}{x}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ}{RT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$

$$\Rightarrow x = \left(1 + \exp\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} - \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)\right)^{-1}$$

↳ indépendant de T

$\Delta_r H^\circ > 0 \Rightarrow x$ est fonction croissante de T.
 \Rightarrow la proportion de complexe HS augmente avec T.

Rq Plus simplement, K° est une fonction croissante de T car la transformation est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) donc, une augmentation de T déplace l'équilibre dans le sens direct (formation de HS)

⑤ En reprenant l'équation issue de l'égalisation des potentiels chimiques :

$$\mu_{BS} = \mu_{HS}$$

$$\mu_{BS}^\circ + RT \ln(1-x) + \gamma x^2 = \mu_{HS}^\circ + RT \ln(x) + \gamma(1-x)^2$$

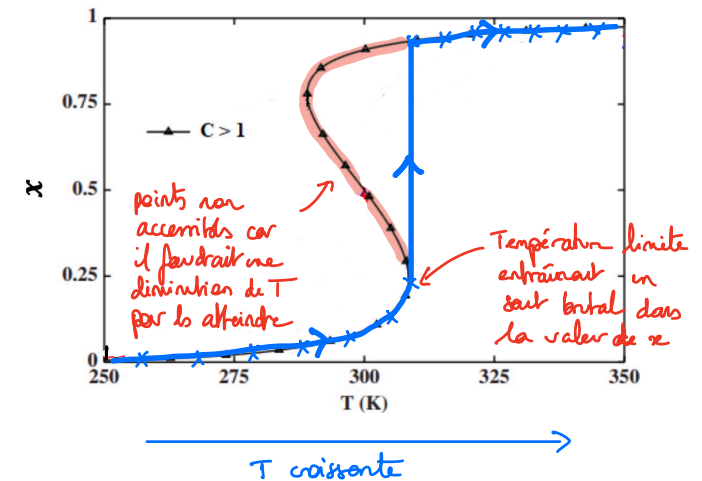
$$\mu_{HS}^\circ - \mu_{BS}^\circ = RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) + \gamma[x^2 - (1-x)^2]$$

$$\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = RT \ln\left(\frac{1-x}{x}\right) + \gamma(2x-1)$$

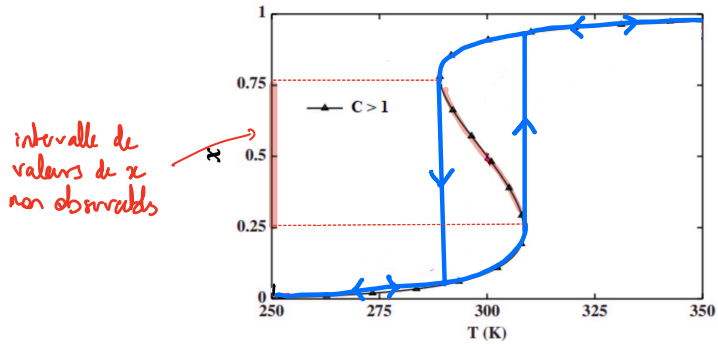
$$\Rightarrow T = \frac{\Delta_r H^\circ + \gamma(1-2x)}{\Delta_r S^\circ + R \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)}$$

On peut remarquer que l'expression de $T_{1/2}$ ne change pas puisque si $x = \frac{1}{2}$, alors $T_{1/2} = \frac{\Delta_r H^\circ + \gamma \cdot 0}{\Delta_r S^\circ + R \ln(1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$

⑥ Après avoir écrié le graphique de la figure 6 par se souvenir que la courbe associée au cas $C > 1$, il reste :



En raisonnant de façon analogue par une décroissance de T à partir de 300 K, on obtient la courbe représentée à la page suivante.



⑦ Le phénomène est nommé hystérese.

En modifiant la température, il est possible de faire basculer le système d'une configuration HS à BS (ou inversement), et par conséquent, de modifier les propriétés magnétiques du matériau. Ceci peut trouver des applications dans le stockage de données.

⑧ $G = n_{HS} \mu_{HS} + n_{BS} \mu_{BS}$
 $G_m = x \mu_{HS} + (1-x) \mu_{BS}$

division par $n_{tot} = n_{HS} + n_{BS}$
 expressions précédentes de pt. chim.

$$G_m = x \mu_{HS}^0 + (1-x) \mu_{BS}^0 + RT \ln(x^x \cdot (1-x)^{1-x}) + \gamma x(1-x)$$

À l'équilibre, G_m est minimale $\Rightarrow \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{T,P} = 0$

⑨ Dans les domaines 1 et 4, une seule valeur de x à l'équilibre existe. Cette valeur peut être atteinte : c'est une position d'équilibre stable.

Dans les domaines 2, 3 et 5, trois valeurs de x existent :

- l'une sur la branche inférieure
- l'autre sur la branche supérieure
- la dernière, intermédiaire, inatteignable \rightarrow instable.

Quand 2 valeurs sont possibles, on peut tout à fait concevoir qu'elles ne soient pas au même niveau d'énergie : l'une d'elle est qualifiée de métastable (un apport d'énergie peut + facilement faire sortir le système du puit du potentiel dans lequel il est).

Ceci conduit aux diagrammes schématisés suivants :



Les positions stables ou métastables dépendent de la T^0

