


# PRINCIPAUX RESULTATS CONCERNANT L'EQUILIBRE CHIMIQUE

## 1. LE POTENTIEL CHIMIQUE

- ❖  $\mu_i(T, P, \xi) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i(T, P, \xi))$ .
  - ❖ Pour un constituant solide ou liquide seul dans sa phase  $a_i = 1$ .
  - ❖ Pour un gaz  $a_i = \frac{P_i}{P^0}$ , où  $P^0$  est la pression standard prise par convention égale à 1 bar.  
Dans le mélange gazeux :  $P_i = x_i P$ , où  $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total, gaz}}}$ .
- 

A priori la quantité totale de matière gazeuse varie en cours de réaction : elle est alors fonction de  $\xi$ .
- ❖ Dans une solution,  $a_{\text{Solvant}} = 1$ ,  $a_{\text{Soluté}} = \frac{c_i}{c^0}$ , où  $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  par convention.
  - ❖ L'enthalpie libre du système s'exprime en fonction des potentiels chimiques des constituants :  $G(T, P, \xi) = \sum_i n_i \mu_i(T, P, \xi)$ .

## 2. GRANDEURS DE REACTION ET GRANDEURS STANDARD DE REACTION

- ❖  $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i(T, P, \xi)$  est l'enthalpie libre de réaction.
- ❖  $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i H_{m, i}(T, P, \xi)$  est l'enthalpie de réaction.
- ❖  $\Delta_f H^0(T)$  est l'enthalpie standard de formation d'un corps composé.
- ❖  $\Delta_r H^0(T)$  est l'enthalpie standard de réaction.  
Dans nos hypothèses,  $\Delta_r H \approx \Delta_r H^0(T)$  pour toute réaction.  
Ainsi pour une réaction chimique monobare et monotherme,  
$$\Delta H = H(\xi_2) - H(\xi_1) = \Delta_r H^0(T) (\xi_2 - \xi_1)$$
- ❖ La loi de HESS s'écrit :  $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$ .
- ❖  $\Delta_r S^0(T)$  est l'entropie standard de réaction.  $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$ , où  $S_i^0$  est l'entropie molaire standard du constituant  $i$ .
- ❖ Les  $\Delta_f H^0$ , les  $S^0$  sont données par les tables thermodynamiques, généralement à 298K.
- ❖  $\Delta_r G^0(T)$  est l'enthalpie libre standard de réaction.  $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$ .
- ❖  $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$

### 3. LOI D'ACTION DE MASSE

- ❖ L'enthalpie libre de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G^O + RT \ln Q_r, \text{ où } Q_r \text{ est le quotient de réaction :}$$

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}(T, P, \xi).$$

Le signe de  $\Delta_r G$  indique le sens d'évolution de la réaction.

- ❖ A l'équilibre  $\Delta_r G = 0$  :  $Q(T, P, \xi_{\text{éq}}) = K^O(T)$  et  $K^O(T) = \exp(-\Delta_r G^O/RT)$ .
- ❖ L'enthalpie libre de réaction s'écrit alors  $\Delta_r G = RT \ln \left( \frac{Q(T,P,\xi)}{K^O(T)} \right)$ . Pour avoir le signe de  $\Delta_r G$  il suffit de comparer  $K^O$  et  $Q$ .

### 4. EVOLUTION DES GRANDEURS STANDARD EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

- ❖ L'hypothèse d'ELLINGHAM consiste à supposer que les enthalpies standard et entropies standard de réaction sont indépendantes de la température dans tout intervalle de température où n'intervient aucun changement d'état.

L'enthalpie libre standard de réaction est alors une fonction linéaire de la température.

- ❖ Lorsque l'un des constituants change d'état il faut faire intervenir les enthalpies de changement d'état (ou de transition de phase) ainsi que les entropies de changement d'état sous  $P^O$ . L'entropie standard de changement d'état s'écrit :  $\frac{\Delta_r H^O(T_{\text{transition}})}{T_{\text{transition}}}$ .
- ❖ La loi de Van't Hoff donne l'évolution de la constante d'équilibre en fonction de la température :  $\frac{d(\ln K^O)}{dT} = \frac{\Delta_r H^O(T)}{RT^2}$

### 5. DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE

- ❖ Le nombre de paramètres intensifs indépendants, appelé variance, est le nombre de degrés de liberté du système ; ils sont choisis parmi la température, la pression et la composition ( $x_i, P_i, C_i$ , etc.) ; cf. polycopié « Thermochimie – Variance ».
- ❖ Influence de T : Loi de modération de Van't Hoff.  
Une augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.
- ❖ Influence de P : Loi de modération de Le Châtelier.  
Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une consommation des espèces gazeuses (soit dans le sens où  $\sum_i \nu_{i,\text{gaz}} < 0$ ).
- ❖ Influence de la composition : Il faut étudier pour chaque cas le signe de  $dQ$  ou de  $dQ/Q$  lors de l'ajout d'un constituant.
  - ✓ Si  $Q$  devient supérieur à  $K^O$  pour la température étudiée,  $\Delta_r G$  devient positif et l'équilibre est déplacé dans le sens (2) indirect.
  - ✓ Si  $Q$  devient inférieur à  $K^O$  pour la température étudiée,  $\Delta_r G$  devient négatif et l'équilibre est déplacé dans le sens (1) direct.