

Cours II : Thermodynamique des systèmes chimiques

3 Affinité chimique : évolution et équilibre chimique

3.1 Affinité chimique

3.1.1 Définition

Soit un système fermé au sein duquel se déroule la réaction chimique formée de constituants B_i

d'équation-bilan $\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0$.

Définition :

L'affinité chimique \mathcal{A} d'un système, siège d'une réaction chimique vaut, lorsque l'avancement de la réaction est égal à ξ :

$$\mathcal{A}(T, P) = - \left(\frac{\partial G(T, P, \xi)}{\partial \xi} \right)_{T, P} = - \sum_i \nu_i \mu_i(T, P) = -\Delta_r G(T, P) \quad (1)$$

Avec : \mathcal{A} = Affinité chimique en J.mol^{-1}

L'affinité chimique standard $\mathcal{A}^\circ(T)$ est la valeur de l'affinité lorsque tous les constituants, réactifs et produits, sont dans leur état standard. Elle ne dépend que de T .

$$\mathcal{A}^\circ(T) = -\Delta_r G^\circ(T) = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad (2)$$

3.1.2 Lien avec la production d'entropie par la réaction

Soit un système fermé, subissant une évolution infiniment lente (les échanges de chaleur et de travail entre le système et l'extérieur sont réversibles), le système et le milieu extérieur sont alors en équilibre thermique ($T=T_e$) et mécanique ($P=P_e$). La seule cause d'évolution irréversible du système est alors la transformation physico-chimique dont il est le siège (évolution spontanée du système). On néglige tout travail autre que celui des forces de pression.

D'après 2.1.2, l'évolution monotherme et monobare se traduit par :

$$dG = -T_e \delta S_i \quad \text{avec} \quad dG = \Delta_r G d\xi = -\mathcal{A} d\xi$$

L'évolution de la réaction **produit de l'entropie** (accroît le « désordre » microscopique), on obtient :

$$-\Delta_r G d\xi = \mathcal{A} d\xi = T \delta S_i$$

3.1.3 Critère thermodynamique d'évolution spontanée d'un système

La création d'entropie est positive : $\delta S_i > 0$

La **condition d'évolution spontanée** du système s'écrit :

$$-\Delta_r G d\xi = \mathcal{A} d\xi > 0 \quad (3)$$

Remarque :

Le système dont l'affinité chimique est positive tend à évoluer dans le sens où l'avancement croît ($d\xi > 0$), c'est-à-dire dans le sens direct $\xrightarrow{1}$.

Inversement, si l'affinité chimique est négative, le système tend à évoluer dans le sens inverse $\xleftarrow{2}$.

3.1.4 Expression de l'affinité chimique en fonction du quotient réactionnel

En 2.4.2, on a établi : $\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$

On peut alors réécrire l'affinité en (1) sous la forme :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \mu_i^0 - RT \sum_i \nu_i \ln a_i$$

Dans le second terme, on fait apparaître un quotient réactionnel, Q :

$$\sum_i \nu_i \ln a_i = \sum_i (\ln a_i)^{\nu_i} = \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = \ln(Q)$$

On remarque de plus que : $-\sum_i \nu_i \mu_i^0 = \mathcal{A}^0(T) = -\Delta_r G^0(T)$

On peut donc finalement réécrire l'affinité sous la forme :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q \quad \text{avec} \quad Q = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (4)$$

Avec : Q = Quotient réactionnel (sans dimension)

3.2 Conditions d'équilibre chimique**3.2.1 Condition d'équilibre chimique**

Le système évolue tant que le critère $\mathcal{A}.d\xi > 0$ peut être satisfait. Il cesse d'évoluer :

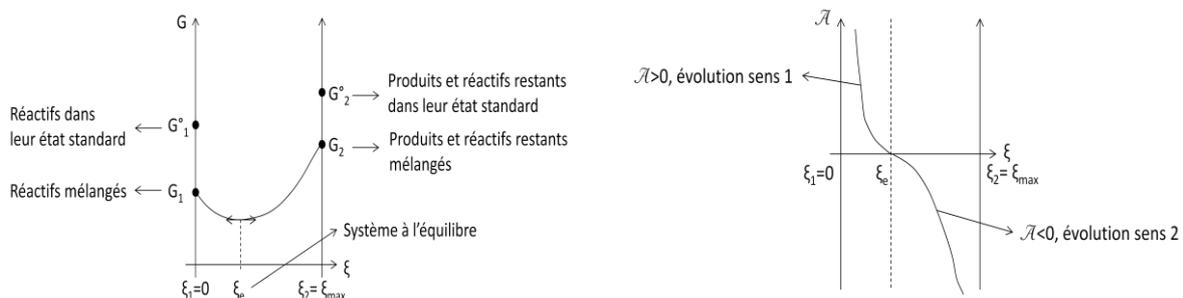
- si \mathcal{A} s'annule ; le système est alors en équilibre physique et en équilibre chimique
- si ξ atteint l'une de ses bornes ; le réactif limitant ayant été entièrement consommé, le système est en équilibre physique seulement.

Lorsqu'un système, siège d'une réaction chimique, est en **équilibre chimique**, son affinité chimique pour cette réaction est nulle (il en est de même pour l'enthalpie libre de la réaction) :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = 0 \quad (5)$$

Remarque :

Graphiquement, on peut représenter l'évolution d'un système subissant une réaction chimique sous la forme :



3.2.2 Constante d'équilibre thermodynamique

A l'équilibre, l'affinité chimique et l'enthalpie libre de réaction sont nulles :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\Delta_r G^0 - RT \ln Q_{eq} = 0$$

Définition :

La valeur du quotient réactionnel à l'équilibre à la température T est la **constante d'équilibre thermodynamique** $K^0(T)$. Elle ne dépend que de cette température. On obtient alors la **loi d'action de masse** ou **relation de Guldberg et Waage** :

$$K^0(T) = Q_{eq}(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{v_i} \quad (6)$$

Avec : K^0 = Constante d'équilibre thermodynamique (sans dimension)

3.2.3 Expression de l'affinité chimique en fonction de Q et $K^0(T)$

A l'équilibre, on a : $\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\Delta_r G^0 - RT \ln K^0(T) = 0$

Donc, par définition :

$$\Delta_r G^0 = -\mathcal{A}^0 = -RT \ln K^0(T) \quad (7)$$

On appelle **température d'inversion**, la température T_i telle que $K^0(T_i) = 1$, soit :

$$\mathcal{A}^0(T_i) = -\Delta_r G^0(T_i) = 0$$

Hors équilibre, en utilisant (4) et (7), on obtient : $\mathcal{A} = -\Delta_r G = RT \ln K^0(T) - RT \ln Q$

On peut donc exprimer l'affinité en fonction de Q et K^0 sous la forme :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q} \quad (8)$$

Exercice : 3.4.1, 3.4.2

3.2.4 Diverses expressions de K^0

3.2.4.1 Système homogène gazeux

En supposant les gaz parfaits, d'après 2.4.2, l'activité se met sous la forme : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$

Il en résulte pour un système homogène gazeux :

$$K^0(T) = \prod_i \left(\frac{P_{i,eq}}{P^0} \right)^{v_i} \quad (9)$$

Il est souvent intéressant d'exprimer les pressions partielles en fonction des quantités de matière :

$$P_i = \frac{n_i}{n} P$$

Il en résulte pour un système homogène gazeux :

$$K^0(T) = \prod_i (n_{i,eq})^{v_i} \cdot \left(\frac{P}{n \cdot P^0} \right)^{\sum_i v_i} \quad (10)$$

On peut enfin exprimer la constante d'équilibre en fonction des fractions molaires : $P_i = x_i P$

Il en résulte pour un système homogène gazeux :

$$K^0(T) = \prod_i (x_{i,eq})^{v_i} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\sum_i v_i} \quad (11)$$

Exemple :

Soit la réaction d'équation-bilan :

$$2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)} \Rightarrow K^0(T) = \frac{P_{SO_3}^2 P^0}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{n_{SO_3}^2}{n_{SO_2}^2 n_{O_2}} \cdot \frac{n P^0}{P} = \frac{x_{SO_3}^2}{x_{SO_2}^2 x_{O_2}} \cdot \frac{P^0}{P}$$

Exercice : 3.4.3, 3.4.4

3.2.4.2 Systèmes gazeux en présence de phases condensées pures

On a vu en 2.4.3 que l'activité d'un corps pur condensé a une activité égale à 1, elle n'apparaît donc pas dans l'expression de $K^0(T)$.

Exemple :

Soit la réaction d'équation-bilan :

$$FeO_{(cr)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Fe_{(cr)} + CO_{2(g)} \Rightarrow K^0(T) = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

3.2.4.3 Mélange condensé idéal

On a vu en 2.4.4 que l'activité d'un constituant solide (ou liquide) dans un mélange idéal est égale à sa fraction molaire, donc :

$$K^0(T) = \prod_i (x_{i,eq})^{v_i} \quad (12)$$

3.2.4.4 Solution aqueuse diluée idéale

On a vu en 2.4.4 que l'activité du solvant tendait vers 1 et celle des solutés s'exprimait en fonction de leur concentration molaire : $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

Il en résulte pour la constante d'équilibre :

$$K^0(T) = \prod_i \left(\frac{c_{i,eq}}{c^0} \right)^{v_i} \quad (13)$$

Exemple :

Soit la réaction d'équation-bilan :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \Rightarrow K^0(T) = \frac{[CH_3COO^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq} \cdot c^0}$$

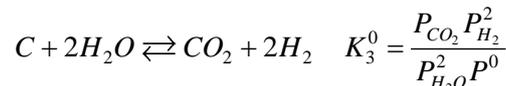
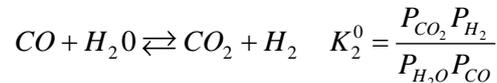
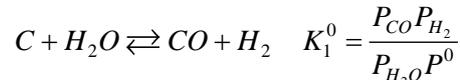
On remarque qu'on retrouve la même formule que pour la constante d'acidité.

Exercice : 3.4.5

3.2.5 Relation entre constantes d'équilibre

Exemple :

Soit un système siège de plusieurs réactions chimiques dont les équations-bilans sont linéairement dépendantes :



On remarque que les trois réactions sont liées par : (3) = (1) + (2) et que $K_3^0 = K_1^0 \cdot K_2^0$.

On peut retrouver ces résultats à part des expressions de l'enthalpie libre de réaction. L'enthalpie libre étant une grandeur extensive :

$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0$$

Or, d'après (7) : $-RT \ln K_3^0 = -RT \ln K_1^0 - RT \ln K_2^0 \Rightarrow K_3^0 = K_1^0 K_2^0$

Soit un système (3) combinaison des équations-bilans des équilibres (1) et (2) :

$$(3) = q \times (1) + r \times (2) \Rightarrow K_3^0 = (K_1^0)^q (K_2^0)^r$$

3.2.6 Variation de la constante d'équilibre avec la température

D'après la relation (7) et la relation de Gibbs-Helmholtz en 2.6.3, on obtient :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-RT \ln K^0(T)}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

Ceci conduit à la **relation isobare de Van't Hoff** :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} \quad (14)$$

Remarque :

Lorsque l'enthalpie standard de réaction peut être considérée comme constante, on peut intégrer (15) pour connaître la constante d'équilibre à la température T_2 , la connaissant à la température T_1 ou pour déterminer l'enthalpie standard de réaction à partir des données des constantes d'équilibre :

$$\ln K^0(T_2) - \ln K^0(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Exercice : 3.4.6

3.3 Lois de déplacement des équilibres

3.3.1 Méthode d'étude

En 1888, Le Châtelier énonce le **principe de modération** permettant de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique, suite à une perturbation :

« Une modification de l'une des variables intensives qui définit l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification. »

Remarque :

Ainsi, si l'on considère un système à l'état initial (E.I.) dans un premier état d'équilibre : $\mathcal{A}_{E.I.} = 0$

On provoque une perturbation élémentaire se traduisant par une variation d'affinité $d\mathcal{A}$ conduisant à la nouvelle affinité du système : $\mathcal{A}' = \mathcal{A}_{E.I.} + d\mathcal{A} = d\mathcal{A}$

Le sens de déplacement se traduira par (3) : $d\mathcal{A}.d\xi \geq 0$

Donc : - si $d\mathcal{A} > 0$, évolution dans le sens 1

- si $d\mathcal{A} < 0$, évolution dans le sens 2

- si $d\mathcal{A} = 0$, le système est encore à l'équilibre

Une fois l'évolution effectuée, le système retourne à un nouvel état d'équilibre (E.F.) dans lequel son affinité chimique est nulle : $\mathcal{A}_{E.F.} = 0$

En utilisant le quotient réactionnel, on retrouve : $\mathcal{A}_{E.I.} = RT \ln \frac{Q}{K^0} = 0$ car $Q = K^0$

La perturbation modifie Q sans toucher à K^0 . On a alors :

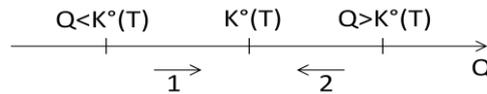
- si $Q < K^0$, $\mathcal{A} > 0$, évolution dans le sens 1

- si $Q > K^0$, $\mathcal{A} < 0$, évolution dans le sens 2

- si $Q = K^0$, le système est encore à l'équilibre

On retrouve la règle énoncée en première année donnant le sens de relaxation d'un système :

« Q évolue vers K »

Définition :

On parle de **déplacement de l'équilibre** initial, s'il correspond au même système physico-chimique. Si l'un des constituants apparaît ou disparaît, il y a **rupture d'équilibre**.

3.3.2 Influence de la température à pression constante

En utilisant la relation isobare de Van't Hoff, on déduit de (14) : $\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$

Donc, pour $dT > 0$:

- si $\Delta_r H^0 > 0$, K^0 est une fonction croissante de la température, évolution dans le sens 1

- si $\Delta_r H^0 < 0$, K^0 est une fonction décroissante de la température, évolution dans le sens 2

Loi de Van't Hoff : si la température augmente, il y a déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique à pression constante.

Exercice : 3.4.7

3.3.3 Influence de la pression à température constante

On considère un équilibre homogène gazeux. On obtient l'expression de l'affinité suivante :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i P}{n P^0} \right)^{v_{i,gaz}} = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln P^{\sum_i v_{i,gaz}} - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{n P^0} \right)^{v_{i,gaz}}$$

En différenciant par rapport à la pression :

$$d\mathcal{A} = -RT \left(\sum_i \nu_{i,gaz} \right) d \ln P = -RT \left(\sum_i \nu_{i,gaz} \right) \frac{dP}{P}$$

Le sens de déplacement se traduira par (3) :

$$d\mathcal{A}.d\xi \geq 0 \Rightarrow \left(\sum_i \nu_{i,gaz} \right).dP.d\xi \leq 0 \Leftrightarrow \Delta_r n_{gaz}.dP.d\xi \leq 0$$

Donc, pour $dP > 0$:

- si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, $d\xi < 0$, évolution dans le sens 2
- si $\Delta_r n_{gaz} < 0$, $d\xi > 0$, évolution dans le sens 1

Loi de Le Châtelier : Si la pression augmente, il y a déplacement dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse à température constante.

Exercice : 3.4.8

A retenir et savoir faire :

- Connaître le lien entre affinité chimique et enthalpie libre
- Connaître les expressions liant l'affinité chimique, l'enthalpie libre standard de réaction le quotient réactionnel Q et la constante d'équilibre $K^\circ(T)$
- Connaître la relation de Guldberg et Waage (ou loi d'action des masses)
- Connaître la relation de Van't Hoff
- Connaître les conditions d'équilibre et d'évolution d'équilibre
- Retenir la distinction entre déplacement et rupture d'équilibre
- Connaître l'influence de la température à pression constante (loi de Van't Hoff)
- Connaître l'influence de la pression à température constante (loi de Le Châtelier)