

## Equilibres Chimiques

↳ Pour une réaction spontanée, l'enthalpie libre  $G$  du système diminue. Ceci nous impose une étude de l'avancement  $\xi$ .

On sait que :  $G = \sum n_i \mu_i$ , avec  $\mu_i$  dépendant de  $\xi$  en  $P_n$ . Donc l'étude directe de  $\xi$  à partir de  $G$  est un peu fastidieuse. Pour cela, on introduit la notion de Affinité chimique :  $A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ .

On a donc :

$$dG = -S dT + V dP - A d\xi$$

→ De l'expression  $dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i$

On en déduit que :  $\sum \mu_i dn_i = -A d\xi$ .

Or,  $dn_i = \nu_i d\xi$ .

$$\text{D'où : } \boxed{A = - \sum \nu_i \mu_i = - \Delta_r G}$$

↳ Par le premier et le deuxième principe de la thermodynamique, on obtient :

$$dG = -S dT + V dP + \sum w'_i - T \sum SSc$$

avec la relation  $G = H - TS$ .

On en déduit que dans le cas où  $w'_i = 0$ .

$$\boxed{A d\xi = T \sum SSc \geq 0}$$

↳ L'affinité chimique qui décrit l'évolution du système, provient de l'entropie de création.

⇒ donc :  $A = 0 \Rightarrow$  équilibre.

$A \geq 0 \Rightarrow$  évolution dans le sens direct.

$A \leq 0 \Rightarrow$  évolution dans le sens indirect.



$$A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

## • Comment Calculer l'affinité chimique $A$ ?

→ Par la formule  $A = -\sum \nu_i \mu_i$  et la formule,

$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$ , on obtient que,

$$A = A^\circ - R \cdot T \cdot \ln(Q_r)$$

avec  $Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$

↳ à l'équilibre,  $A^\circ = R \cdot T \cdot \ln(Q_{r,eq})$

on note  $K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \prod a_{i,eq}^{\nu_i}$   
Loi d'action des masses

↳ On en déduit la relation,  $K^\circ(T) = \exp\left(\frac{A^\circ}{R \cdot T}\right)$ .

or,  $A^\circ = -\sum \nu_i \mu_i^\circ = -\Delta_r G^\circ(T)$ .

D'où,

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{R \cdot T}\right)$$

## • Effets de la température

↳ à partir de la relation d'Ellingham:  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$ .

On obtient,

$$\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2}$$

↳ si  $\Delta_r H^\circ = 0 \Rightarrow$   ~~$K^\circ(T)$~~   $K^\circ(T) = K^\circ$  ne dépend plus de la température.

• Effets de la pression: quand on a des espèces gazeuses, on peut changer l'affinité chimique en changeant la pression (en général, quand  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 0$ , la pression n'est plus un facteur d'équilibre).

On a:  $K^\circ \propto (p^\circ)^{\Delta_r \nu_{\text{gaz}}}$ .

Donc à travers  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}}$  on peut connaître l'influence de la température sur  $K^\circ$  pression.