

## 16 — POTENTIEL ET ÉQUILIBRES CHIMIQUES

### 16.1 – Potentiel chimique

#### 16.1.1 – Propriétés du potentiel chimique

**Définitions** L'équilibre *monotherme et monobare* d'un système thermodynamique fermé est caractérisé par un minimum de la fonction enthalpie libre  $G = H - TS$ . Nous nous placerons ici dans ce cadre ; en particulier, la température  $T_0$  et la pression  $P_0$  des états d'équilibre sont supposés être ceux imposés par le réservoir d'entropie et de volume formé par l'atmosphère. Lorsque les seuls paramètres thermodynamiques décrivant le système sont  $P$  et  $T$ , on a vu que  $dG = -SdT + VdP$ .

Le système a de plus ici une *composition variable*, caractérisée par les quantités de matière  $n_i$  des constituants  $X_i$  ( $1 \leq i \leq N$ ). Chacun de ces constituants est éventuellement présent dans une des  $\varphi$  phases présentes (une phase est un sous-système à variation continue des propriétés physiques) ; on notera  $n_i^\psi$  la quantité de matière de  $X_i$  dans la phase  $\psi$ , et les  $N\varphi + 2$  *variables de Gibbs*  $(n_i^\psi, P, T)$  définissent le système donc :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \sum_{\psi=1}^{\varphi} \mu_i^\psi dn_i^\psi \quad \mu_i^\psi = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i^\psi} \right)_{T, P, n_j^\alpha \ (j, \alpha) \neq (i, \psi)} \quad (16.1)$$

définit le *potentiel chimique* de l'espèce  $X_i$  dans la phase  $\psi$  ; on a ici  $-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i^\psi}$  et  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i^\psi}$  comme pour un système fermé pour ces dérivées à  $n_i^\psi$  constants.

Les  $N\varphi$  potentiels chimiques sont ainsi des fonctions intensives (ayant l'unité d'une énergie par quantité de matière) qui ne dépendent donc que des paramètres intensifs qui décrivent *localement* les propriétés de la phase étudiée :

$$\mu_i^\psi = \mu_i^\psi (T, P, x_j^\psi \ (1 \leq j \leq N)) \quad x_j^\psi = \frac{n_j^\psi}{n^\psi} = \frac{n_j^\psi}{\sum_{k=1}^N n_k^\psi} \quad (16.2)$$

où on a défini la *fraction molaire*  $x_j^\psi$  de l'espèce  $X_j$  dans la phase  $\psi$ .

**Expression de l'enthalpie libre**  $G$  est une grandeur extensive proportionnelle à la quantité de matière) donc  $G(T, P, \lambda n_i^\psi) = \lambda G(T, P, n_i^\psi)$  pour tout  $\lambda$ . La dérivée de cette identité relativement à  $\lambda$  s'écrit  $G(T, P, n_i^\psi) = \sum_{i, \psi} \frac{\partial G}{\partial n_i^\psi} n_i^\psi$  (si on l'écrit pour  $\lambda = 1$ ), et :

$$G = \sum_{i=1}^N \sum_{\psi=1}^{\varphi} n_i^\psi \mu_i^\psi \quad (16.3)$$

et permet de nommer  $\mu_i^\psi$  *enthalpie libre molaire partielle* pour le composant  $X_i$  dans la phase  $\psi$ . Dans le cas particulier d'un constituant *pur dans sa phase*, on peut écrire (16.3) sous la forme  $G = n\mu$  : le potentiel chimique s'identifie à l'enthalpie libre molaire.

#### 16.1.2 – Expressions du potentiel chimique

**Mélange idéal de gaz parfaits** On parle de mélange idéal de gaz parfaits lorsque, partant de  $N$  gaz parfaits pris séparément sous la pression commune  $P$  et à la température  $T$  (avec les quantités de matière  $n_i$  et les volumes  $V_i = n_i RT/P$ ), l'opération de mélange conduit à un nouveau gaz parfait, comportant  $n = \sum_{i=1}^N n_i$  mole de gaz sous la pression  $P$  et la température  $T$ . On note alors  $x_i = n_i/n$  la fraction molaire de chacun des constituants du mélange, et :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = x_i P \quad (16.4)$$

est la *pression partielle* du gaz dans le mélange, qui occupe le volume  $V = \sum_{i=1}^N V_i$ .

En l'absence de toute variation de température, l'opération de mélange n'a pas fait varier l'énergie interne  $U$  et l'enthalpie  $H$  du système ; on a donc  $\Delta U = \Delta H = 0$  lors de l'opération de mixage. Par contre, cette transformation irréversible s'accompagne évidemment d'un accroissement de l'entropie  $S$  ; calculant l'entropie de chacun des constituants du gaz par la relation  $dS = \frac{P}{T} dV$  à température constante, il vient  $\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i} = n_i R \ln \frac{n}{n_i} > 0$ .

Ainsi, l'enthalpie libre du mélange vérifie  $G = \sum G_i + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{n_i}{n}$ , où on peut aussi écrire  $G_i = n_i g_i(P, T)$  en fonction de l'enthalpie libre molaire  $g_i$  du gaz  $X_i$ , pur. La dérivation de cette expression relativement à  $n_i$  fournit  $\frac{\partial G}{\partial n_i} = g_i(P, T) + RT \ln x_i$ , expression dont on verra plus loin la généralité.

**Potentiel chimique en phase vapeur** Remarquons alors qu'un gaz parfait pur est décrit par  $dg = -s dT + v dP$  ( $s$  entropie,  $v$  volume molaires); l'intégration à  $T$  fixé mène à  $g(P, T) = g(P^\circ, T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$  où on choisit la *pression de référence*  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  :

$$\mu_i^{\text{MIGP}} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i \quad a_i = x_i \frac{P}{P^\circ} = \frac{P_i}{P^\circ} \quad (16.5)$$

définissant ainsi l'*activité*  $a_i$  du gaz parfait  $X_i$  dans le mélange idéal de gaz parfait (MIGP), ainsi que l'*état de référence*, pour lequel  $a_i = 1$  et qui se trouve être le même gaz parfait, pur, à la température  $T$  et sous la pression de référence  $P^\circ$ .

**Potentiel chimique en solution idéale** Les *solutions idéales* sont les mélanges (liquides ou solides) vérifiant l'expression  $a_i = x_i = \frac{n_i}{n}$  (l'activité est la fraction molaire, avec le même comportement que dans le cas gazeux pour l'influence de la *concentration*, mais une influence différente de la pression bien sûr), l'état de référence étant le corps  $X_i$  pur à la pression  $P$  et à la température  $T$  (c'est la *loi de Raoult*) :

$$\mu_i^{\text{SI}} = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln a_i \quad a_i = x_i = \frac{n_i}{n} \quad (16.6)$$

mais on remarque que  $\left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial g_i}{\partial P}\right)_T = v_i$ ; le volume molaire d'une telle phase condensée étant en général faible, on pourra utiliser la relation  $\mu_i^\circ(P, T) \simeq \mu_i^\circ(P^\circ, T)$  pour les liquides et solides, et confondre l'état de référence à  $P$  et celui à  $P^\circ$ .

**Potentiel chimique en solution diluée** Une solution diluée est formée d'un solvant  $S$  majoritaire ( $x_S \simeq 1$ ) et d'un ou plusieurs solutés  $X_i$  présents en faibles quantités ( $x_i \ll 1$ ). L'environnement chimique du solvant étant presque celui d'un corps pur, on constate en général que la relation (16.6) s'applique au cas du solvant : de son point de vue, la solution est idéale et l'état de référence est, logiquement, le solvant pur. Il n'en va bien sûr pas de même des solutés, mais on peut déterminer le comportement de leur potentiel chimique en comparant (16.1) et la différentielle de (16.3) à  $P$  et  $T$  donnés, menant pour la solution étudiée à  $\sum n_i d\mu_i + n_S d\mu_S = 0$ , qu'on écrira encore  $\sum x_i d\mu_i + x_S d\mu_S = 0$ .

Remarquant alors que  $d\mu_S = RT \frac{dx_S}{x_S} = -\sum_i RT \frac{dx_i}{x_S}$ , on obtient la condition suffisante  $d\mu_i = RT \frac{dx_i}{x_i}$  qui s'intègre à  $P$  et  $T$  donnés selon la *loi de Henry*  $\mu_i \simeq \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln x_i$ ; toutefois, cette loi diffère de la loi de Raoult puisque l'état de référence de potentiel chimique  $\mu_i^\circ(P, T)$  correspond à la limite *formelle*  $x_i \rightarrow 1$  d'une relation qui n'a de valeur que

de façon approchée si  $x_i \ll 1$  : il s'agit d'une constante d'intégration mathématique et non pas d'un état physique réalisé.

On peut alors remarquer que  $x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{V} \frac{V}{n}$  où  $V$  et  $n$  sont quasiment constants pour une solution donnée; on utilise alors plutôt l'expression  $a_i = \frac{[X_i]}{C^\circ}$  pour l'activité d'un soluté en solution aqueuse diluée, où  $[X_i] = \frac{n_i}{V}$  est la concentration molaire volumique du soluté et  $C^\circ$  une concentration de référence fixée à  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par convention :

$$\mu_i^{\text{sol}} = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln a_i \quad a_i = \frac{[X_i]}{C^\circ} \quad (16.7)$$

et l'état de référence associé à cette convention est l'espèce dissoute infiniment diluée, extrapolée à la concentration molaire volumique de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Solides et liquides purs** On achève l'inventaire des formes physico-chimiques étudiées avec le cas des solides et liquides purs, pour lesquels l'état est par convention un état de référence ( $a_i = 1$ ) avec un potentiel chimique qui dépend peu de la pression (cf. ci-dessus). On résume l'ensemble de ce qui précède dans le tableau ci-après :

EXPRESSION $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ DU POTENTIEL CHIMIQUE		
Forme	État de référence	Activité
Gaz	Gaz parfait pur sous $P^\circ, T$	$x_i P / P^\circ = P_i / P^\circ$
Solution liquide idéale Solvant d'une solution diluée	Corps pur sous $P, T$	$x_i$
Solution solide idéale	( $\mu_i^\circ$ dépend peu de $P$ )	
Soluté en solution diluée	Soluté extrapolé à $C^\circ$	$[X_i] / C^\circ$
Solide ou liquide pur	Lui-même	1

Les modèles développés ici sont des cas limites idéaux; il existe des *solutions non idéales* et des *gaz non parfaits* pour lesquels on adoptera une expression modifiée de l'activité,  $a_{i,\text{réel}} = \gamma_i a_{i,\text{idéal}}$  en fonction du coefficient d'activité  $\gamma_i$ .

## 16.2 – Équilibres chimiques

### 16.2.1 - Affinité et équilibre chimique

**Avancement** Considérons une réaction chimique dont le bilan  $\sum_j \nu_j X_j \rightleftharpoons 0$ , les  $\nu_j$  étant les coefficients stœchiométriques algébriques ( $\nu_j < 0$  pour les réactifs,  $\nu_k > 0$  pour les produits). La conservation de la matière lors de la réaction s'exprime par la valeur unique de la grandeur  $dn_j / \nu_j$ , qui définit l'*avancement* de la réaction. En présence éventuellement de  $r$  réactions simultanées, on écrira :

$$dn_j = \sum_{k=1}^r \nu_j^k d\xi_k \quad (16.8)$$

où  $d\xi_k$  est l'avancement élémentaire de réaction N° k, et  $\nu_j^k$  est le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $X_j$  dans cette réaction.

**Affinité chimique** La relation (16.1) prend alors la forme particulière  $dG = -SdT + VdP + \sum_{j,k} \mu_j \nu_j^k d\xi_k$ , ce qui montre qu'on peut considérer l'enthalpie libre comme une fonction des avancements (et de T, P) avec pour dérivée :

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k}\right)_{T,P,\xi_l, l \neq k} = \mathcal{A}_k \quad \mathcal{A}_k = -\sum_j \nu_j^k \mu_j \quad (16.9)$$

l'affinité chimique de la réaction N° k.

**Équilibre chimique** Les avancements constituants r variables indépendantes, le minimum de G à T et P fixé impose pour condition d'équilibre l'annulation de toutes les dérivées ( $\mathcal{A}_k = 0 \forall k$ ); si l'un de ces avancements n'est pas nul, le système n'est pas à l'équilibre et son évolution isobare isotherme se fait selon  $dG = -\mathcal{A}_k d\xi_k < 0$ , donc le sens de variation de l'avancement est celui de l'affinité chimique associée.

#### ÉQUILIBRE ET ÉVOLUTION CHIMIQUE

Un système est à l'équilibre si toutes les affinités des réactions possibles sont nulles. Si une affinité chimique n'est pas nulle, la réaction évolue spontanément (à T et P fixés) dans le sens défini par le signe de  $\mathcal{A}$  (progression  $\rightarrow$  ou sens (1) si  $\mathcal{A} > 0$ , régression  $\leftarrow$  ou sens (2) si  $\mathcal{A} < 0$ ).

#### 16.2.2 - Constante thermodynamique d'équilibre

**Affinité standard et produit des activités** L'affinité chimique d'une réaction  $\mathcal{A} = -\sum \nu_i \mu_i$  peut s'écrire, compte tenu que  $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$  (en négligeant l'influence de la pression sur les potentiels standard), sous la forme  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln \Pi$  avec pour produit des activités la grandeur  $\Pi = \prod_i a_i^{\nu_i}$  tandis que l'affinité standard prend la forme

$\mathcal{A}^\circ(T) = -\sum \nu_i \mu_i^\circ(T)$ . La condition d'équilibre chimique peut alors s'écrire  $\mathcal{A} = 0$  donc  $\Pi = \Pi_{\text{éq}}$  avec pour valeur du produit  $\Pi$  à l'équilibre  $\Pi_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{\mathcal{A}^\circ(T)}{RT}\right)$ .

**Constante d'équilibre** La valeur du produit  $\Pi$  à l'équilibre ne dépendant que de T, on l'appelle *constante thermodynamique d'équilibre*  $K(T)$ , et on peut dès lors écrire :

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K(T)}{\Pi} \quad RT \ln K(T) = \mathcal{A}^\circ(T) \quad (16.10)$$

et, si  $\Pi > K(T)$ , la réaction évolue dans le sens  $\leftarrow$  (2) (si  $\Pi < K(T)$ , dans le sens  $\rightarrow$  (1)). On notera que la relation  $\Pi = K(T)$  définit une condition d'équilibre pour chaque réaction chimique, donc en général une équation pour chaque inconnue  $\xi$ , puisque les quantités de matière interviennent dans l'expression des activités.

**Rupture d'équilibre** Considérons le cas d'un réactif ( $\nu_i < 0$ ) qui est consommé au fur et à mesure de la réaction ( $\mathcal{A} > 0$  car  $\Pi < K$ ). S'il s'agit d'une espèce en solution ou en phase vapeur, son activité  $a_i$  est proportionnelle à la quantité de matière  $n_i$ . L'avancement de la réaction impose donc  $dn_i < 0$  donc  $da_i < 0$  et  $d\Pi > 0$ ; on s'approche donc de la condition d'équilibre qui arrêtera la réaction.

Il n'est pas possible de voir disparaître complètement ce réactif car  $n_i \rightarrow 0$  impose  $a_i \rightarrow 0$  donc  $\Pi \rightarrow +\infty$  et nécessairement alors  $\Pi > K$  : une espèce en solution ou en phase vapeur ne peut disparaître. Le même raisonnement s'applique bien sûr aux produits de la réaction si elle a lieu en sens inverse; par contre, une espèce *seule dans sa phase* pour laquelle  $a_i = 1$  quel que soit  $n_i$  peut disparaître sans que  $\Pi$  ne varie :

#### RUPTURE D'ÉQUILIBRES

Un équilibre chimique peut être rompu par la disparition d'une espèce limitante, seulement dans le cas où celle-ci est une forme pure, seule dans sa phase.

### 16.3 – Grandeurs standard

#### 16.3.1 - Réaction de référence

**Enthalpie libre standard et réaction de référence** Notant que  $-\mathcal{A}^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T)$ , qu'on peut écrire  $-\mathcal{A}^\circ = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| \mu_i^\circ(T) - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| \mu_i^\circ(T)$ . On peut donc définir la *réaction de référence* associée à la réaction chimique (vraie) étudiée de sorte que  $-\mathcal{A}^\circ(t)$  s'identifie à la variation de l'enthalpie libre G lors de la réaction de référence :

#### RÉACTION DE RÉFÉRENCE

À toute réaction chimique vraie, on associe une *réaction de référence* ayant le même bilan, dont les réactifs et produits sont pris dans les conditions standard (corps purs séparés sous 1 bar) en quantités stœchiométriques, l'ensemble étant mené à la même température T que la réaction vraie.

Notant d'un exposant  $\circ$  toutes les grandeurs relatives de réaction (indice r) relatives à la réaction de référence, on a :

$$\Delta_r G^\circ(T) = -\mathcal{A}^\circ(T) = -RT \ln K(T) \quad (16.11)$$

**Enthalpie libre et notations** On utilisait autrefois la notation  $\Delta_r G = -\mathcal{A}$ , maintenant abandonnée. On prendra aussi garde à ne pas confondre  $\Delta_r G^\circ$  (relatif à la réaction de référence, et dont le signe peut être quelconque puisqu'il dépend du choix conventionnel du sens d'écriture de la réaction) et  $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$ , associé à la réaction vraie, est toujours négatif si elle est menée à T et P constants.

**Enthalpie et entropie standard** Notant  $h_i^\circ(T)$  et  $s_i^\circ(T)$  les enthalpie et entropie molaire de l'espèce  $X_i$  prise dans les conditions standard et à la température T, on définit les enthalpie et entropie de réaction associées à la réaction de référence,  $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i h_i^\circ(T)$  et  $\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i s_i^\circ(T)$ ; on a bien sûr  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$  et la connaissance des  $h_i^\circ$  et  $s_i^\circ$  suffit donc à la détermination des équilibres chimiques.

### 16.3.2 - Tables de grandeurs thermodynamiques

**Enthalpie de formation** On choisit de fixer les origines (nécessairement arbitraires) des enthalpies pour les *corps simples stables*, c'est-à-dire les édifices moléculaires ne comportant qu'un seul type d'atome et formant l'espèce la plus stable à  $P^\circ$  et T : dans des conditions de température usuelle, c'est le cristal de graphite pour C, le gaz  $O_2$  pour l'oxygène, etc. Pour chacun de ces corps simples, on fixe  $H_f^\circ(T) = 0 \forall T$ .

On appelle alors *réaction de formation* d'une espèce chimique la réaction standard de formation de cette espèce à partir des corps simples stables qui le forment ; ainsi, la réaction de formation de  $Fe_3O_4$  a-t-elle pour bilan  $3Fe_s + 2O_{2,g} \rightarrow Fe_3O_{4,s}$ .

**Première loi de Hess** La conservation de la matière impose que toute réaction chimique puisse être écrite comme le bilan des réactions de formation des produits, diminuée du bilan des réactions de formation des réactifs ; on peut donc écrire le bilan enthalpique  $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{\text{produits}} |\nu_i| H_{f_i}^\circ(T) - \sum_{\text{réactifs}} |\nu_i| H_{f_i}^\circ(T)$ , ou première loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_{f_i}^\circ(T) \quad (16.12)$$

**Entropie standard et seconde loi de Hess** On n'a pas besoin de choisir une origine arbitraire pour les entropies, puisqu'on sait que  $S_i^\circ(T) \rightarrow 0$  si  $T \rightarrow 0$ ; on utilisera donc des tables de valeurs tabulées de l'entropie extrapolées à partir de cette limite théorique, et on les utilisera comme ci-dessus pour écrire la seconde loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_i^\circ(T) \quad (16.13)$$

avant d'en déduire  $\Delta_r G^\circ(T)$ , puis les caractéristiques de la réaction étudiée.

### 16.3.3 - Influence de la température

**Lois de Kirchhoff** Les tables thermodynamiques n'étant en général disponibles que pour une valeur particulière  $T'$  de la température, on doit procéder à une correction avant d'obtenir les grandeurs thermodynamiques à T. On utilise pour cela les définitions des capacités thermiques  $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  et  $\frac{c_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  pour chacun des constituants de la réaction, avant d'en déduire les deux lois de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i c_{p_i}^\circ(T) = \Delta_r c_p^\circ(T) \quad \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{c_{p_i}^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r c_p^\circ(T)}{T} \quad (16.14)$$

et on utilise aussi la forme intégrée de (16.14),  $\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T') + \int_{T'}^T \Delta_r c_p^\circ(T) dT$  et  $\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T') + \int_{T'}^T \frac{\Delta_r c_p^\circ(T)}{T} dT$ .

Les valeurs des capacités thermiques molaires  $c_{p_i}^\circ(T)$  des réactifs et produits dans leur état standard sont des données tabulées, souvent constantes. Faute d'information sur leurs valeurs ou pour simplifier les calculs, on fait souvent l'*approximation d'Ellingham* :

**APPROXIMATION D'ELLINGHAM**  
 Dans ce cadre, on néglige  $\Delta_r c_p^\circ(T)$  et les enthalpie et entropie de réaction sont des constantes  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ , de sorte que  $\Delta_r G^\circ(T)$  est une fonction affine de T.

**Signe de l'entropie standard** Puisque  $S_i^\circ(0) = 0$  et  $c_{p_i}^\circ(T) > 0$ , on en déduit que *toutes les entropies standard sont positives* ; toutefois, l'interprétation en termes de désordre moléculaire montre qu'en général l'entropie de phases gazeuses ( $\sim 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) est nettement supérieure à celle des phases condensées (quelques  $10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

**Relation de Gibbs-Helmholtz** L'identité  $dG = -SdT + PdV$  montre que  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$  donc  $\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} = -\Delta_r S^\circ$ , relation qui permet surtout de dériver le quotient  $\frac{\Delta_r G^\circ}{T}$  pour obtenir la *relation de Gibbs-Helmholtz* :

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta_r G^\circ}{T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (16.15)$$

## 16.4 – Déplacement des équilibres

### 16.4.1 - Principe de l'étude

**Perturbation et relaxation** Considérant un système thermodynamique à l'équilibre chimique ( $\mathcal{A} = 0$ ), un opérateur peut imposer une *perturbation* (modification des contraintes intensives ( $T, P$ ) ou un ajout ou un retrait de certaines espèces). Le système n'est alors plus à l'équilibre mais on peut prédire simplement le *sens de la relaxation* qui suit vers un nouvel équilibre en étudiant le signe de la nouvelle affinité après perturbation.

Dans ce qui suit, nous étudierons de *faibles perturbations* de l'équilibre et on se contentera donc d'étudier le signe de  $d\mathcal{A}$ ; de plus, on remarque que  $d\frac{\mathcal{A}}{T} = \frac{d\mathcal{A}}{T} - \frac{\mathcal{A}}{T^2}dT$  a le même signe que  $d\mathcal{A}$  à partir d'une situation d'équilibre où  $\mathcal{A} = 0$ .

**Expression générale** Le sens de la relaxation après perturbation est donc donné par le signe de  $d\frac{\mathcal{A}}{T}$ , où on a vu que  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$ ; on remarquera alors que  $\mathcal{A}^\circ = -\Delta_r G^\circ$  tandis que  $a_i = x_i P/P^\circ$  pour les espèces en phase gazeuse,  $a_i = [X_i]/C^\circ$  pour les espèces en solution aqueuse et en général on prendra  $a_i = 1$  dans tous les autres cas courants en chimie (solvants, espèces seules dans leur phase, etc). Il vient alors :

$$d\frac{\mathcal{A}}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}dT - R \left[ \sum_{\text{gaz}} \nu_i \frac{dx_i}{x_i} + \left( \sum_{\text{gaz}} \nu_i \right) \frac{dP}{P} + \sum_{\text{solutions}} \nu_i \frac{d[X_i]}{[X_i]} \right] \quad (16.16)$$

### 16.4.2 - Lois de Van't Hoff

**Réactions exothermiques ou endothermiques** Au cours d'une réaction chimique menée à température fixée (en contact avec le thermostat de température  $T$ ),  $\Delta H$  mesure le transfert thermique monobare reçu de la part de ce thermostat. Si  $\Delta H > 0$ , la réaction aurait naturellement tendance à faire *diminuer* la température du milieu réactionnel; on parle de réaction *endothermique*, et bien sûr de réaction exothermique dans le cas où  $\Delta H < 0$ .

D'autre part,  $H = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \frac{G}{T}$  avec  $G = \sum n_i \mu_i$  donc  $H = -\sum n_i \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \frac{\mu_i}{T}$  que l'on peut écrire  $H = -\sum n_i \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\mu_i^\circ}{T} + R \ln a_i\right)$ ; les activités des espèces étudiées ici étant toutes indépendantes de  $T$ , il vient  $H = \sum n_i h_i^\circ(T)$  où on a aussi  $n_i = n_{i0} + \nu_i \xi$  au cours d'une réaction unique. La variation d'enthalpie vaut donc  $\Delta H = \sum_i \nu_i h_i^\circ \Delta \xi$ , donc :

$$\Delta H = Q_p = \Delta \xi \Delta_r H^\circ \quad \Delta x = \xi_{\text{final}} - \xi_{\text{initial}} > 0 \quad (16.17)$$

#### CARACTÈRE THERMIQUE D'UNE RÉACTION

Une réaction est exothermique si  $\Delta_r H^\circ < 0$ , endothermique si  $\Delta_r H^\circ > 0$ .

**Effets de la température** Si on modifie seulement la température (à pressions et activités fixées), (16.16) montre que  $d\mathcal{A}$  a le même signe que  $\Delta_r H^\circ \times dT$ ; ainsi, une élévation de température d'une réaction exothermique déplacera-t-elle l'équilibre dans le sens  $\leftarrow$  (2), c'est-à-dire dans le sens endothermique; c'est aussi le sens qui produirait, en l'absence de thermostat, une diminution de température. Cette loi de modération se généralise à tous les couples de signes de  $dT$  et  $\Delta_r H^\circ$  :

#### LOI DE MODÉRATION DE VAN'T HOFF

Une variation de température entraîne un déplacement des équilibres chimiques dans le sens (endo- ou exothermique) qui modère cette variation.

**Lois de Van't Hoff** On peut donner une interprétation quantitative de la loi de Van't Hoff en recopiant (16.15) sous la forme :

$$\frac{d}{dT} \ln K(T) = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2} \quad (16.18)$$

montrant que, par exemple pour une réaction exothermique,  $K(T)$  est une fonction décroissante. La relation de Van't Hoff (16.18) permet de calculer exactement le nouvel état d'équilibre; on remarque en particulier pour certaines réactions l'existence d'une *température d'inversion*  $T_i$  pour laquelle  $K(T_i) = 1$ ; on considère en général que, si  $K \gg 1$ , la réaction est thermodynamiquement favorable, et défavorable si  $K \ll 1$ . La température d'inversion délimite donc des deux domaines de température.

### 16.4.3 - Loi de Le Châtelier

**Effets de la pression** Si on modifie seulement la pression (à température et activités fixées), (16.16) montre que  $d\mathcal{A}$  a le signe opposé à celui de  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} \times dP$ , où on a noté  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = \sum_{\text{gaz}} \nu_i$ : ce terme décrit la variation de quantité de matière des seuls gaz au cours de la réaction de référence; on peut donc dire qu'une réaction telle que  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} > 0$  crée plus de gaz qu'elle n'en consomme lors de son déroulement, et qu'elle tendrait donc à augmenter la pression (à volume et température fixées).

Une augmentation de pression avec  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} > 0$  se traduit par  $d\mathcal{A} < 0$ , donc par un déplacement dans le sens  $\leftarrow$  (2), qui diminue cette pression :

#### LOI DE MODÉRATION DE LE CHÂTELIER

Une variation de pression entraîne un déplacement des équilibres chimiques dans le sens (production ou consommation de gaz) qui modère cette variation.

**Réactions indifférentes à la pression** Les réactions pour lesquelles  $\Delta_r \nu_{\text{gaz}} = 0$  sont (pratiquement) indifférentes à la pression ; c'est bien sûr le cas des réactions qui ne présentent aucun gaz parmi leurs réactifs et produits, mais aussi des réactions qui consomment autant de gaz qu'elles en produisent. Dans un tel cas, on dira que la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

#### 16.4.4 - Lois de dilution

**Quantités sans influence sur l'équilibre** On a déjà signalé que la quantité des réactifs *seuls dans leur phase* n'a pas d'influence sur la valeur de l'affinité chimique ; on peut donc ajouter ou soustraire ces espèces sans aucune influence sur l'équilibre chimique.

**Loi d'Ostwald** Dans le cas d'une réaction menée en solution, la dilution (par un solvant inerte) augmente le volume  $V$  de la solution sans changer les quantités de matière des réactifs ; puisque  $[X_i] = \frac{n_i}{V}$ , la relation (16.16) prend la forme  $d\frac{A}{T} = R \left( \sum_{\text{solutions}} \nu_i \right) \frac{dV}{V}$  ; une augmentation de volume provoque donc une évolution dans le sens de  $\sum_{\text{solutions}} \nu_i$ . Si on considère l'exemple d'une réaction acido-basique  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ ,  $\sum_{\text{solutions}} \nu_i = +1$  et une dilution s'accompagne d'un déplacement dans le sens  $\rightarrow$  (1) qui, en produisant plus d'espèces en solution qu'il n'en consomme, limite cette dilution :

##### LOI DE DILUTION D'OSTWALD

La dilution par un solvant inerte s'accompagne, le cas échéant, d'un déplacement des équilibres en solution qui augmentent la quantité de matière des solutés.

**Ajout isochore d'espèces (effet d'espèce commune)** Considérons l'ajout isochore d'une espèce ( $d[X_i] = \frac{dn_i}{V}$  avec  $dn_i > 0$ ), réactif ou produit d'un équilibre chimique. On peut parler d'un ajout actif (réalisé par un opérateur) ou d'un apport de cette espèce par une autre réaction chimique (dont  $X_i$  est un des produits). Si l'espèce  $X_i$  est présente en phase liquide,  $a_i = n_i/VC^\circ$  donc  $d \ln a_i = \frac{dn_i}{n_i}$  ; si elle est présente en phase gazeuse,  $a_i = n_i RT/VP^\circ$  donc on a aussi  $d \ln a_i = \frac{dn_i}{n_i}$ . Le signe de  $dA$  est donc celui de  $-\nu_i$  : ainsi, l'ajout d'un produit fait régresser la réaction. Plus généralement :

##### EFFET D'ESPÈCE COMMUNE

L'ajout isochore et isotherme d'une espèce figurant au bilan d'une réaction, en phase liquide ou vapeur, s'accompagne d'un déplacement des équilibres qui consomment l'espèce ajoutée.

**Dilutions en phase gazeuse** Considérons maintenant, toujours en phase gazeuse, un ajout de gaz inerte (n'intervenant pas au bilan de l'équilibre) à volume constant, ce qui augmente bien sûr la pression totale mais pas les pressions partielles des réactifs et produits, puisque  $P_i = n_i RT/V$ . Cet ajout n'a donc *aucun effet* sur l'équilibre.

Par contre, la même dilution réalisée à pression constante (avec augmentation du volume  $V$ ) relève de la loi de Le Châtelier, et peut se traduire par un déplacement de l'équilibre.

**Ajouts isobares en phase gazeuse** Le dernier cas de déplacement d'équilibre est celui d'un ajout d'une espèce (réactif ou produit) en phase gazeuse à pression constante. On a alors  $x_j = \frac{n_j}{\sum_k n_k}$  donc l'ajout de l'espèce  $[X_i]$  modifie *toutes* les activités des espèces de la phase gazeuse, selon  $d \ln a_j = -\frac{dn_i}{n_{\text{total}}}$  si  $i \neq j$  et  $d \ln a_i = \frac{dn_i}{n_i} - \frac{dn_i}{n_{\text{total}}}$ .  $dA$  prend alors le signe de  $\left( \frac{\Delta_r \nu_{\text{gaz}}}{n_{\text{total}}} - \frac{\nu_i}{n_i} \right) dn_i$ . Si on considère la réaction de bilan  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  menée en phase gazeuse, un ajout isobare d'azote impose pour  $dA$  le signe de  $1 - 2x_{\text{N}_2}$  : si l'azote représente déjà plus de la moitié des gaz,  $dA < 0$ , et l'ajout d'azote produit encore plus d'azote ! C'est le contraire d'une loi de modération, par conjugaison d'un effet d'espèce commune (qui contribue à consommer l'azote) et d'un effet de dilution (qui contribue à le former).

Il est important de retenir que les ajouts isobares doivent être étudiés au cas par cas et ne suivent pas toujours une loi de modération.