
ESSENTIEL TH 04

Lorsqu'on souhaite effectuer l'étude thermodynamique d'un équilibre chimique, les quantités de matière ne sont pas le paramètre de composition le plus pertinent, puisqu'elles varient en étant reliées par l'avancement ξ . Plutôt que d'exprimer G en fonction des variables T , P et n_i , on souhaite donc utiliser T , P et ξ . On obtient alors :

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

avec $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$, et on peut montrer que :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Le critère d'évolution spontanée devient $\Delta_r G d\xi < 0$. On utilise parfois l'affinité chimique \mathcal{A} , telle que $\mathcal{A} = -\Delta_r G$. Le critère d'évolution est alors $\mathcal{A} d\xi > 0$.

On peut montrer que :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

avec $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ l'enthalpie libre standard de réaction. Elle s'exprime en fonction de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$ ($S_{m,i}^\circ$ est l'entropie molaire standard de l'espèce, grandeur tabulée) selon :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

On note $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ et on l'appelle quotient réactionnel. Ainsi :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G^\circ - RT \ln(Q_r)$$

A l'équilibre $\mathcal{A} = 0$ et on note $K^\circ = Q_{r,\text{éq}}$. On en déduit :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

et :

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right)$$

Si un système initialement à l'équilibre est modifié de manière à ce que le quotient réactionnel Q_r varie, le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre car l'affinité chimique \mathcal{A} n'est plus nulle. On parle de déplacement d'équilibre. Si Q_r devient inférieur (resp. supérieur) à K° , le critère d'évolution $\mathcal{A} d\xi > 0$ implique que l'équilibre est déplacé dans le sens direct (resp. inverse).

Les équilibres peuvent également être déplacés par modification de la température, car la valeur de la constante d'équilibre K° dépend de T (et seulement de T) selon la relation de Van't Hoff :

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