Évolution d'un système chimique – Équilibre

T1 – Thermochimie – Chapitre 4

I. Affinité chimique $\mathcal{A}$

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\underbrace{\Delta_r G^0}_{=-RT\ln K^0} - RT\ln Q_r = RT\ln\frac{K^0(T)}{Q_r}$$ avec $$Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$$ Quotient réactionnel

II. Evolution spontanée

1. Sens d'évolution

- $\mathcal{A} > 0 \Rightarrow \xi > 0 \Rightarrow$ sens direct
- $\mathcal{A} < 0 \Rightarrow \xi < 0 \Rightarrow$ sens indirect
- $\mathcal{A} = 0 \Rightarrow$ équilibre

2. Condition d'évolution spontanée

Evolution spontanée $\Leftrightarrow dG = \Delta_r G\, d\xi < 0 \Leftrightarrow \underbrace{\mathcal{A}\, d\xi > 0}_{\text{Relation de De Donder}}$

III. Equilibre chimique

1. Définition

Un système est à l'équilibre si ses paramètres descriptions n'évoluent pas dans le temps.

Système à l'équilibre $\Leftrightarrow G$ minimal $\Leftrightarrow \mathcal{A} = 0$

2. Constante d'équilibre

$$K_a^0(T) = Q_{r,e} = e^{-\frac{\Delta_r G_a^0(T)}{RT}} = \prod a_{i,e}^{\nu_i}$$

$$a(1) = b\,(2) + c\,(3) \Rightarrow [K_1^0(T)]^a = [K_2^0(T)]^b + [K_3^0(T)]^c$$

3. Relation de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln K_a^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H_a^0(T)}{RT^2} \Leftrightarrow \ln\left(K_a^0(T_2)\right) = \ln\left(K_a^0(T_1)\right) + \int_{T_1}^{T_2}\frac{\Delta_r H_a^0(T)}{RT^2}dT$$

IV. Utilisation de $K^0(T)$

1. ξ_e

Equation de degré n. La bonne solution respecte :

- $\mathcal{A}_{ini} > 0 \Rightarrow \xi_e > 0$
- $\mathcal{A}_{ini} < 0 \Rightarrow \xi_e < 0$
- $|\xi_e| < |\xi_{max}|$

2. Sens d'évolution

- $Q_{r,ini} < K^0 \Rightarrow$ sens direct
- $Q_{r,ini} > K^0 \Rightarrow$ sens indirect
- $Q_{r,ini} = K^0 \Rightarrow$ pas d'évolution

3. Réactions simultanées

A l'équilibre, tous les $Q_{r_i} = K_i^0(T)$

V. Remarques

1. Température d'inversion T_i

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0$$

On aura un meilleur rendement pour $\Delta_r G^0(T) \ll 0$, et un mauvais rendement pour $\Delta_r G^0(T) \gg 0$.

2. Réactions totales et impossibles

Les réactions sans solide ne peuvent pas être vraiment totales (on dit qu'elles sont quantitatives) ni vraiment impossibles.