# C Chapitre 3 : L'équilibre chimique

20/10/2011

## 1 Affinité chimique

### 1.1 Définitions

Soit un système de composition variable caractérisé soit par $T, P, n_1, \ldots, n_N$ soit par $T, P, \xi$ évoluant suivant l'équation suivente : $\sum_{i=1}^{N} \nu_i A_i = 0$.

$$\nu_1 A_1 + \ldots + \nu_m A_m \underset{\text{indirect}(2)}{\overset{\text{direct}(1)}{\underset{\longleftarrow}{\overset{\longrightarrow}{=}}}} \nu_{m+1} A_{p+1} + \ldots + \nu_N A_n$$

$\xi$ augmente i.e. $d\xi > 0$ : évolution dans le sens (1).
$\xi$ diminue i.e. $d\xi < 0$ : évolution dans le sens (2).
On appelle affinité chimique du système :

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

### 1.2 Évolution du système

Si $\mathcal{A} = 0$, $d\xi = 0$ donc système à l'équilibre.
Si $\mathcal{A} > 0$, $d\xi > 0$ donc évolution dans le sens (1).
Si $\mathcal{A} < 0$, $d\xi < 0$ donc évolution dans le sens (2).

## 2 Quotient de réaction - Constante d'équilibre

### 2.1 Définition

Pour le système, on définit le quotient réactionnel comme suit :

$$Q = \prod_{i=1}^{N} a_i^{\nu_i}$$

D'où :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0(T) - RT\ln(Q)$$

### 2.2 Constante d'équilibre

La constante d'équilibre $K$ du système est la valeur particulière de $Q$ à l'équilibre : $Q_{eq} = Q$. On alors :

$$\Delta_r G^0 + RT\ln(K) = 0 \qquad K(T) = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}}$$

### 2.3 Évolution

Si $Q < K$, évolution dans le sens (1).
Si $Q > K$, évolution dans le sens (2).
Si $Q = K$, système à l'équilibre.

$$K(T) = \prod_{i=1}^{N} a_{i,eq}^{\nu_i} \text{ : loi d'action de masse}$$

### 2.4 Température d'inversion

On appelle température d'inversion $T_i$ de l'équilibre la température (si elle existe) telle que $\Delta_r G^0(T_i) = 0$ i.e. $K(T_i) = 1$.

### 2.5 Loi de Van't Hoff

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

## 3 Lien avec la création d'entropie

Relation quantitative de création d'entropie (lorsque $\xi$ varie de $d\xi$) :

$$\delta S^c = \frac{\mathcal{A} d\xi}{T}$$

## 4 Application

### 4.1 Système gazeux

Soit un système composé uniquement de gaz modélisés par des gaz parfaits. $a_i = \dfrac{P_i}{P^0} = \dfrac{x_i P}{P^0}$

$$K(T) = \left(\frac{P}{P^0}\right)^{\sum_{i=1}^{N} \nu_i} \prod_{i=1}^{N} x_{i,eq}^{\nu_i}$$

### 4.2 Solutions acqueuses

Soit un système composé uniquement de solutés dans un sovant.

$$K(T) = \prod_{i \in \text{ soluté}} c_{i,eq}^{\nu_i}$$

### 4.3 Équilibre hétérogène

Système comportant des phases condensées ou une solution acqueuse et des gaz. Implicitement, on considère que les espèces condendées sont seules dans leurs phases. D'où

$$K(T) = \prod_{i \in \text{ gaz}} \left(\frac{P_i}{P^0}\right)^{\nu_i} \prod_{j \in \text{ soluté}} x_j^{\nu_j}$$

Ou encore s'il y a équilibre ce qui suppose la présence de toutes les phases :

$$K(T) = \prod_{i \in \text{ gaz}} \left(\frac{P_i}{P^0}\right)^{\nu_i} \prod_{j \in \text{ soluté}} \left(\frac{c_i}{c^0}\right)^{\nu_j}$$