

L 88 Titre : Lois de déplacements des équilibres; exemples.

Présentée par : Coline Gilbert

Correcteur : Jean-François Olivieri

Date : 21/01/2021

Compte-rendu leçon correcteur

Le compte-rendu est construit comme tel :

1. Rappels : introduction du sujet, des principaux éléments et définitions qui doivent être incluses dans la leçon,
2. Notions : rappel de toutes les notions découlant des principaux éléments introduits dans la leçon. Les exemples phares et expériences à avoir en tête pour aborder sereinement la leçon et la séance de question. Ce n'est pas une correction de la leçon, mais plutôt un *glossaire de schéma* et de *mots-clés*.
3. Avis sur le plan proposé : comporte la correction de la leçon, c'est-à-dire une modification des exemples, de la structure, etc si cela semble nécessaire/
4. Discussion sur des points spécifiques de la leçon : le contenu de cette section est lié aux discussions réalisées avec les étudiants.

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon est extrêmement bien balisée dans le sens où elle est formellement au programme de CPGE. Sa construction peut donc s'appuyer largement sur les attentes niveau L2 du programme de CPGE. Le cœur de la leçon est le **principe de Le Chatelier**, formulé en 1884, qui stipule :

« Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet. », adapté de *Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques*, Comptes-rendus de l'Académie des sciences, 99, 1884, 786-789 [\[lien\]](#)

Ce principe est une *loi thermodynamique unificatrice* permettant de comprendre qualitativement l'effet d'une perturbation extérieure sur la réponse du système. Elle permet d'unifier les évolutions prédites par des lois formulées auparavant :

- Le principe de van't Hoff (T): A pression constant, l'augmentation (resp. diminution) de la température déplace l'équilibre chimique dans le sens de l'endothermicité (resp. exothermicité),
- La **loi** de Le Chatelier (P): A température constante, l'augmentation (resp. diminution) de pression déplace l'équilibre chimique dans le sens de la diminution de la quantité totale de constituants,
- Conséquence de la loi d'action des masses de Guldberg et Waage (1864, c_i): A pression et température constante, l'ajout d'un réactif (resp. d'un produit) déplace l'équilibre dans le sens direct (resp. indirect).

Comme possible de voir sur le compte-rendu écrit par Le Chatelier, son approche est *purement déductive*: il fait référence à des observations empiriques ! Il faudra attendre la deuxième moitié du XXI^e siècle et une formalisation propre de la thermodynamique pour que le principe de Le Chatelier soit démontré par Prigogine (PN 1977) et Dufay.

Ces trois composantes (T , P , $\{c_i\}$) sont les principales d'intérêt pour un chimiste, mais on pourrait étendre ce principe aux effets électriques, aux effets d'interfaces, ...

Ces lois doivent être absolument présentées tout au long de la leçon au travers d'un *procédé industriel*, si possible unique, qui servira de fil rouge au discours :

- le procédé Haber-Bosch (1918),
- le procédé Ostwald (1902),
- le procédé de contact (1831).

où l'on peut facilement trouver des données thermodynamiques.

On s'attend à ce que vous soyez capable de reconnaître les *principes de modération* qui sont vu dès la première année par les étudiants sous d'autres appellations. Par exemple, la *loi de dilution d'Ostwald* (1888) qui dit :

« l'augmentation de la dilution d'un électrolyte a pour effet d'augmenter sa dissociation »

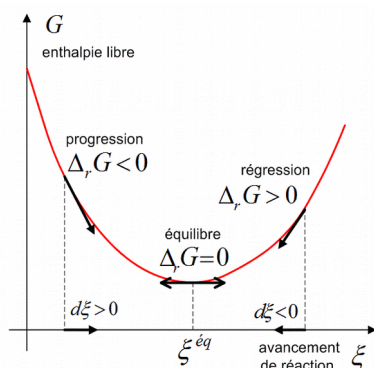
, loi généralement appliquée dans le cadre de la *dissociation d'un acide faible*.

Les *ressources historiques* foisonnent sur le sujet, une *introduction* de ce type est relativement *simple* à mettre en place.

Note : attention à bien distinguer la **loi** / le **principe** de Le Chatelier, les gens tatillons apprécient que l'on distingue proprement les deux définitions. La distinction entre **rupture** / **déplacement d'équilibre** sera importante aux yeux du jury.

Liste des notions : Cette section a pour objectif d'apporter une discussion générale pour les agrégatifs afin de définir quels sont les *concepts-clés* à utiliser et les grands schémas et représentations à connaître. Les exemples industriels ne sont pas réintroduits, vous pouvez consulter le cours de chimie industrielle pour en trouver les principales discussions. Plusieurs exemples, moins conventionnels mais en lien avec cette leçon sont donnés vous permettant de discuter avec le jury et d'*orienter la discussion* !

- **Introduire le sens de l'évolution spontanée :** Le schéma ci-dessous est la clef de voûte de cette leçon.



Evolution d'un système chimique à P, T fixé [tiré de wikipédia, [affinité chimique](#)]

Un système *thermodynamique* se comporte comme un *pendule*, lorsqu'on le perturbe, le système s'écarte de sa *position d'équilibre* puis relaxe pour tendre vers sa position d'équilibre ξ_{eq} . La *connaissance de la pente* nous renseigne sur le sens de l'évolution du système. Au bilan, on ne fait que regarder un développement limité de l'énergie libre le long de(s) la coordonnée(s) perturbée(s) sa position d'équilibre :

$$G(\xi + \delta\xi_e) = G(\xi_e) + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T}}_{\text{évolution } \Delta_r G(\xi_e)} (\xi_e) \delta\xi + \underbrace{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{P,T}}_{\text{stabilité}} (\xi_e) \frac{\delta\xi^2}{2} + \dots$$

avec P, T fixé ici. La *dérivée première* nous informe sur l'évolution du système et est la composante étudiée au niveau L2. La dérivée seconde vous informe sur la courbure de cette fonction et permet de savoir si l'on est dans un équilibre (méta)stable ou instable. On sait que le système est à l'équilibre stable lorsque deux conditions sont remplies (c'est-à-dire se rappeler de l'équilibre stable du pendule) :

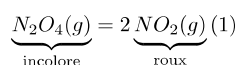
$$\Delta_r G(\xi_e) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) (\xi_e) = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right) (\xi_e) > 0$$

Rq : La dérivée seconde n'est pas étudiée dans le programme de CPGE. Mais il faut avoir conscience que l'équilibre thermodynamique et les questions de déplacement d'équilibre ne sont *rien de plus que trouver des minimums*, comme en *mécanique avec l'énergie mécanique*, de *fonction thermodynamiques*. Le principe de modération permet d'interpréter si on est à *gauche* ou à *droite* du minimum en fonction du signe de la dérivée première.

- **Effet d'une modification de la température**

1. **Expériences introductives** [EENO2] : Un lien vidéo [\[url\]](#)



L'interprétation est relativement simple. On a 4 paramètres (P, T, $x_{N_2O_4}$, x_{NO_2}), 1 équilibre et 1 équation de conservation. La pression est fixée en bloquant le piston. L'utilisateur n'a plus qu'à modifier la température pour fixer un état d'équilibre et comparer les équilibres pour deux températures distincts.

Pour dimériser NO_2 , il faut former une liaison entre deux molécules laquelle est exothermique. On a donc :

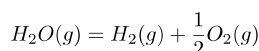


2. **Loi d'évolution : Loi de van't Hoff**

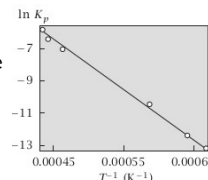
$$\left(\frac{\partial \ln K_r}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Graphe de van't Hoff ($\ln K = f(T^{-1})$) : dismutation de l'eau en phase gazeuse (MDF, Fig 13.5),

3. **Quelques exemples clefs** : La loi de van't est largement employée en classe préparatoire. N'importe quelle étude sur une combustion, une transition allotropique et autre permet d'en avoir une utilisation. Une analyse thermique de la dismutation de l'eau en phase gazeuse peut-être présentée :



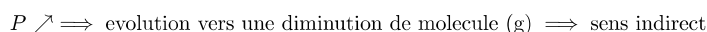
Cette réaction constituant un enjeu dans le développement de procédé de synthèse de dihydrogène. La réaction de dismutation est exothermique, une diminution de la température la fera évoluer dans le sens direct. Un calcul de l'enthalpie de réaction par la loi de Hess permet de vérifier son sens d'évolution.



- **Effet d'une modification de la pressions**

1. **Expériences introductives** [EENO2] : Un lien vidéo [\[url\]](#). Même expérience avec le dioxyde d'azote.

L'interprétation est relativement simple en faisant un bilan du nombre de molécule gazeuse.



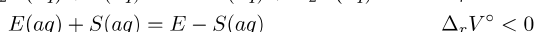
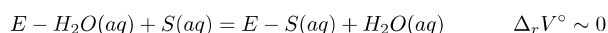
2. **Loi d'évolution** : On peut écrire une loi d'une forme analogue à la loi de van't Hoff pour la température.

$$\left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial P}\right)_{T,\xi} = -\frac{\Delta_r V}{RT} \approx -\frac{\Delta_r V^\circ}{RT} \text{ (incompressibilité)}$$

où Q_r est le quotient réaction et $\Delta_r V^\circ = \sum_i \nu_i V_{m,i}^\circ$ où $\nu_i > 0$ (produits) ou < 0 (réactifs)

3. **Quelques exemples d'utilisation** : L'utilisation de la pression n'a de sens que si l'état réactif et produit implique un changement dans les volumes. En phase gazeuse, l'évolution est bien dictée nombre de molécules mais ces mesures par évolution de pression jouent un rôle considérable en phase condensée aussi, notamment dans les *études de solvation des composés chimiques*.

- ex, complexe enzyme-substrat (ex 13.7 [MDF])



La connaissance de la différence de volume entre l'état réactif et produit peut permettre de savoir si le substrat prend la place d'une molécule d'eau. Ceci permet de savoir si le site actif est solvato ou non.

- ex, comment un cation est solvato par l'eau ? On peut alors remonter par des mesures de pression pour remonter au volume molaire du cation en phase liquide, lequel est comparé à celui du cation en phase gaz (expérience de pensée) :

$$M^{z+}(aq) = M^{z+}(g) \quad \Delta_r V^\circ = V_m^\circ(g) - V_m^\circ(aq)$$

Dans la famille des alcalins, la tendance suivante est observée [ressource inaccessible à l'agrégé, tiré de *metal ions in solution*, Burgess, Tab 7.10] :

M ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
$\Delta_r V [cm^3 \cdot mol]$	-2.4	-3.0	+7.3	+12.3	+19.7

L'évolution du volume molaire est corrélée positivement avec l'augmentation de nombre quantique principal. *Plus un ion est gros, moins sa densité de charge est grande, donc moins sa solvation est efficace.*

On peut faire la même chose avec la charge au sein d'une période :

M ^{z+}	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
$\Delta_r V [cm^3 \cdot mol]$	-3.0	-23.9	-57.3

L'évolution du volume molaire est corrélée négativement avec l'augmentation de la charge formelle. *Plus un ion est chargé, plus les molécules d'eau le solvateront (le potentiel électrostatique du cation est plus intense).*

Bilan : Plus la densité de charge d'un ion est grande (z grand, r petit), plus la solvation est efficace

Rq : Cette expérience n'est pas faisable à l'agrégé mais vous pouvez faire le lien avec les mesures par méthode conductimétrie du rayon hydrodynamique des ions alcalins : CPE, exp 7.1.2 Solvation relative des cations alcalins, laquelle est réalisable en milieu universitaire.

- **Description des états de transition (pour aller plus loin):** Même si on n'est pas dans le cadre de la thermodynamique au sens strict attendu à l'agrégation, les idées précédentes sont largement employées dans l'étude des états de transition. Ceci permet d'interpréter si un état de transition passe par un état cyclique / contraint. Dans le cadre de la théorie du complexe activé, on peut écrire une relation simple, similaire à celle de la thermodynamique :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta_r V^\ddagger}{RT}$$

Le signe de $\Delta_r V^\ddagger$ nous renseigne si l'état de transition a un volume plus grand ou plus petit que les réactifs. En général, ces sont plus fiables que les mesures d'entropies de transition dans la détermination des états contraints.

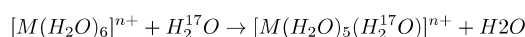
Étude des cyclo-additions : La réaction de Diels-Alder passe par un état de transition contraint à 6 centres. Les études à température ambiante donnent :

$$\Delta_r V^\ddagger = -35 cm^3 mol^{-1}$$

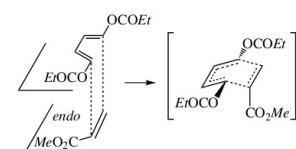
[valeur tirée du cours *Chimie Organique Avancé* donné par Evans].

La formation d'un état de transition cyclique s'accompagne d'une diminution du volume d'activation

Étude des mécanismes en chimie inorganique : Ces études permettent de savoir si on passe par état de transition dissociatif ($\Delta_r V^\ddagger < 0$) ou associatif ($\Delta_r V^\ddagger > 0$). Un exemple possible est l'étude des réactions d'échanges d'eau au sein des aquacomplexes [tiré de Housecroft, Chp25, Table 25.4] par RMN ¹⁷O :



Les montrent que les métaux de 2nd et 3^e période ont tendance à avoir un mécanisme plutôt associatif, comportement qui peut facilement se relativiser avec l'évolution du rayon atomique et le caractère diffus des orbitales.



Etat de transition dans une réaction de DA [tiré du TTU, Chp. 13, Fig 13.60]

Metal ion	High-spin d ⁿ configuration	$\Delta_r V^\ddagger / cm^3 mol^{-1}$
V ²⁺	d ³	-4.1
Mn ²⁺	d ⁵	-5.4
Fe ²⁺	d ⁶	+3.7
Co ²⁺	d ⁷	+6.1
Ni ²⁺	d ⁸	+7.2
Ti ³⁺	d ¹	-12.1
V ³⁺	d ²	-8.9
Cr ³⁺	d ³	-9.6
Fe ³⁺	d ⁵	-5.4

Evolution du volume d'activation dans les réactions d'échange.

- Effet d'une modification de la composition :

1. **Expériences introductives** [CPE, exp 2.1] : La dissociation d'un acide faible est une bonne expérience introductive. Une étude possible est la mesure de la dissociation de l'acide acétique pour différentes dilutions par conductimétrie ou pH-métrie.

Une façon simple d'introduire théoriquement l'idée est décrire ceci :

$$\begin{array}{ccccccc} AH & = & A^- & + & H^+ & & \\ t = 0 & \beta c_0 & - & - & - & & \\ t = \infty & \beta c_0(1 - \alpha) & & \beta c_0 \alpha & & \beta c_0 \alpha & \end{array}$$

α est le pourcentage de dissociation de l'acide, β (entre 0 et 1) est le facteur de dilution de la solution mère.

La contrainte à l'équilibre est donnée par la loi d'action des masses :

$$K_r^\circ = \beta c_0 \underbrace{\frac{\alpha^2}{1 - \alpha}}_{f(\alpha)} = cste$$

Si β diminue, cela implique que $f(\alpha)$ doit augmenter. Or f est une fonction croissante et monotone de α , le système doit donc dissocier son acide pour respecter la contrainte de l'équilibre. On peut bien sûr faire le raisonnement avec Q_r vs K_r ou A vs 0 .

2. **Loi d'évolution** : On n'a pas réellement de forme analytique simple puisque c'est au cas par cas. La mise hors-équilibre pouvant être due à une dilution (ajout d'une espèce inerte), à l'ajout d'un réactif, à l'ajout d'un produit, ... L'étude du signe de l'affinité chimique reste la meilleure des options.

3. **Quelques exemples d'utilisation** :

- **Estérification de Fischer (appareil de Dean-Stark)** : cf leçon de l'agrégative, qui en a fait une bonne introduction.

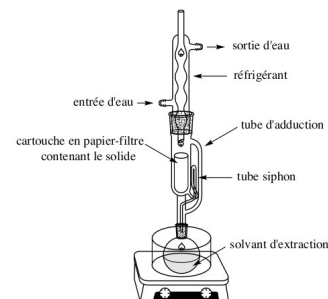
- **Cétolisation (appareil de Soxhlet)** :
Réaction de cétolisation est fortement en faveur de la forme cétone.

Rendement typique
cétolisation en l'absence de
Soxhlet [TTU, Chp12, Fig
12.31]



La cétone est l'unique molécule évaporée dans le Soxhlet. Le Soxhlet, contenant la cartouche de baryum (donneur de potasse), ne contient pas de cétole. On a alors formation d'un peu plus de cétole à chaque itération puisque l'équilibre est en faveur de la formation. Lorsque le Soxhlet est plein, son contenu enrichi en cétole est siphonné directement dans le milieu réactionnel.

On enrichit cycle après cycle le milieu en cétole.



Soxhlet [TTU, Chp12, Fig 12.32]

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Le plan est tout à fait approprié à cette leçon niveau L2 et peut être conservé en l'état.

Pré-requis:

- Enthalpie libre, constante d'équilibre,
- Avancement d'une réaction, variable de de Donder,
- Paramètres intensifs/extensifs,
- Variance, règle de Gibbs,
- Définition de l'affinité chimique,
- Approximation d'Ellingham.

I/ Comment peut évoluer un équilibre ?

1. Position du problème
2. [Je n'ai plus le titre]
3. Sens du déplacement d'équilibre

II/ Paramètres qui déplacent l'équilibre

1. Influence de la température
2. Influence de la pression
3. Variation de la composition

Le plan choisi est adéquat et il me semble extrêmement difficile d'en avoir un différent. La leçon en l'état me semble extrêmement bien construite, tant du point de vue des exemples et de sa construction pédagogique. Les nombreux exemples de la vie quotidienne apportent une réelle plus-value à cette leçon.

L'unique discussion possible est sur la pertinence de l'utilisation du procédé Haber-Bosch devant le jury de l'agrégation. Si la leçon est maintenue en l'état, il faut s'attendre à un jury accoutumé à ce procédé (le premier enseigné en général) et en parfaite maîtrise de son sujet. L'idéal serait d'employer le procédé Ostwald ou de contact, dont l'obtention des données ne serait pas plus difficile, et qui offrirait une discussion de la même qualité. Cela permettrait d'offrir un peu de « renouvellement » tout en restant dans les clous du concours.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Les commentaires ci-dessous sont en lien avec la leçon ou liés aux questions/discussions réalisées avec les étudiants pendant la séance de question. Hors contexte, ils n'ont aucun sens :) !

- **Relations de Gibbs-Helmholtz** : La relation associant (G, H) est la meilleure manière de remonter à la relation de van't Hoff. L'utilisation directe de la définition de $G (= H - TS)$ vous oblige à passer par l'approximation d'Ellingham, qui n'est nécessaire que pour l'interprétation la variation de $K_r^\circ(T)$ sur une plage de température donnée ! On peut résumer le raisonnement rigoureux comme suit :

1. De la transformée de Legendre à la relation de Gibbs-Helmholtz associée :

$$G = H - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P T \implies \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

2. Transformation de Gibbs et théorème de Schwartz :

$$\Delta_r \bullet = \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \bullet \right)_{T,P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

3. Evolution de la constante de réaction dans les conditions standard (P est fixée) et définition de l'enthalpie libre de réaction dans les conditions de réaction.

$$P = P^\circ \Rightarrow \frac{d\frac{\Delta_r G^\circ}{T}}{dT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = RT \ln K_r^\circ(T) \Rightarrow \frac{d \ln K_r^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

L'approximation d'Ellingham n'intervient qu'au dernier stade, c'est à dire dans la simplification de l'évolution en température, en supposant que :

$$\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(T_1) \approx \Delta_r H^\circ(T_2)$$

Il en suit :

$$\ln \frac{K_r^\circ(T_2)}{K_r^\circ(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ(T')}{RT'^2} dT' \approx \frac{\Delta_r H^\circ(T_1)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Dans cette leçon, il faut admettre la relation (1) pour se concentrer sur la partie qui nous intéresse. Attention, il y a une erreur récurrente dans de nombreux livres. Il existe des relations de Gibbs-Helmholtz. Pour être exact, il y a autant de relation que de paire de fonction d'état liée par une transformée (directe ou inverse) de Legendre. On peut dresser un tableau rapide et peu exhaustif pour s'en convaincre :

Fonction d'état 1	Fonction d'état 2	Transformée de Legendre	Relation de Gibbs-Helmholtz
U	F	F = U - TS	$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,\{n_i\}} = -\frac{U}{T^2}$
H	G	G = H - TS	$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\{n_i\}} = -\frac{H}{T^2}$
F	G	G = F - PV	$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\{n_i\}} = -\frac{F}{P^2}$
G	F	F = G + PV	$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,\{n_i\}} = -\frac{G}{V^2}$

inspiré de *Thermodynamique*, B. Diu, Hermann

Note : Ces relations sont plus importantes que vous ne le pensez, il y a quelque chose d'extrêmement important contenu dedans : le lien entre le second principe et les fonctions U, H. N'est-ce pas étonnant que la relation de van't Hoff donne une évolution alors qu'elle contient une fonction d'état associée au premier principe ? A méditer ...

- **Approximation des phases condensées incompressibles et indilatables :**

La grandeur mesurant l'effet de la pression sur le volume d'un échantillon est la *compressibilité isotherme* :

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad [Pa^{-1}] \text{ (pour un CP)}$$

Quelques ordres de grandeurs permettent de comparer une phase condensée à un gaz parfait pour se convaincre :

Système	$\beta_T [Pa^{-1}]$
Gaz Parfait (25 °C)	$\sim 10^{-5}$
Eau (25 °C)	$5 \cdot 10^{-10}$

Il semble invraisemblable d'introduire ça de cette manière à un élève de niveau L2. Les coefficients de réponse comme celui écrit ci-dessous sont liés au dérivées secondes des fonctions d'états. Pour montrer que l'effet est négligeable, on peut faire une petite manipulation simple que tout étudiant de seconde année est censée pouvoir faire :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m(P') dP' + RT \ln(a_i(T, x_i))$$

$$= \mu^\circ(T) + RT \ln \left(a_i(T, x_i) e^{\frac{1}{RT} \int_{P^\circ}^P V_m(P') dP'} \right)$$

Il suffit que la compressibilité du milieu est suffisamment faible pour que le terme exponentiel soit proche de 1. Si on suppose qu'on est dans un mélange relativement proche de l'eau, et que son volume molaire change peu avec la pression :

$$V_m \approx V_m^*(H_2O(l), 25^\circ C) \approx 18 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot mol^{-1}$$

Inévitablement, on voit que pour que l'activité change de 1 millièmme sous l'effet de la pression à 25°C, il faudrait appliquer une pression au moins deux fois plus grande :

$$\Delta P \approx \frac{RT}{V_m^*} \ln(1.001) \approx 1.4 \text{ bar}$$

La pression est donc rarement un moyen de modifier le potentiel chimique d'une phase condensée. Attention, parfois on a besoin de modifier la pression, mais on monte souvent à des pressions très grandes devant la pression atmosphérique, par exemple en osmométrie différentielle.

- **Règle de Gibbs**

La règle de Gibbs permet le calcul de la variance, elle est couramment formulée comme suit :

$$v = 2 + C + R - \phi$$

C : nombre d'espèce chimique présente dans le système, R : nombre d'équilibre chimique, ϕ : le nombre de phase.

Les réformes conduites en 2013-2014 dans les cycles CPGE ont mis fin à son emploi. Elle reste malgré tout largement employée en faculté. Devant le jury de l'agrégation, son utilisation s'accompagnera inévitablement des questions ou démarches suivantes :

1. Justifier l'emploi de ce formalisme plutôt qu'un décompte des degrés de libertés,
2. Être capable de refaire le calcul de variance avec un formalisme type CPGE.

Il faut pouvoir faire des décomptes propres.

- **Affinité chimique**

L'affinité chimique est un concept inventé par de Donder dans les années 50. Elle est définie différemment des autres grandeurs de réactions. Cette grandeur est formellement associée à un équilibre donné, peu importe l'ensemble thermodynamique dans lequel il est étudié :

$$\nu_0 C_0 + \dots + \nu_N C_N = 0 \quad A = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

Puisque le potentiel chimique est définie par rapport à n'importe quel fonction d'état :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \dots = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

On a irrémédiablement l'affinité chimique comme une grandeur unifiant les différentes grandeurs de réaction :

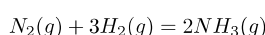
$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r U = -\Delta_r H = -\Delta_r F = -\Delta_r G \\ &= - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V, S} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{V, T} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, S} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P, T} \end{aligned}$$

Il faut avoir conscience de ceci afin de ne pas rattacher cette grandeur au fait qu'il est mieux pour un étudiant avoir une grandeur positive pour une évolution spontanée dans le sens direct (le -1 n'est pas censé être une difficulté en cycle universitaire ...).

- **Écrire l'évolution chimique**

Une difficulté rencontrée souvent par les étudiants est de savoir dans quel sens regarder l'évolution de Q_r par rapport à $K_r^\circ(T)$ (étrange mais bon ...). La première solution consiste à regarder l'évolution du numérateur (produits) et du dénominateur (réactifs) de Q afin de montrer dans quel sens doit évoluer le système pour rétablir la valeur d'équilibre de Q_r , qui est $K_r^\circ(T)$.

Prenons l'exemple du procédé Haber-Bosch et de son évolution par rapport à la pression :



La façon usuelle d'interpréter la loi de Le Chatelier est d'écrire le coefficient de réaction :

$$Q_r = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

Si on augmente P à nombre de particule constant, alors on a :

$$P \nearrow \implies Q_r \searrow \implies A > 0$$

le système évolue dans le sens direct.

Une façon plus formelle qui peut parfois aider dans le cas où le raisonnement présente une difficulté est de dériver, cela permet d'éviter une comparaison entre Q_r et $K_r^\circ(T)$. Exemple :

$$A = RT \ln \frac{K_r^\circ(T)}{Q_r} \implies \frac{dA}{dP} = -RT \frac{d \ln Q_r}{dP}$$

La dérivée logarithmique de Q_r est relativement simple à traiter :

$$dA = 2RT d \ln P$$

Une augmentation de la pression conduit à une augmentation de l'affinité chimique (on passe de 0 = équilibre à > 0 = hors-équilibre). On a donc une évolution du système dans le sens direct.

Bibliographie :

- **Sites**

<https://www.lelementarium.fr/> : principales données industrielles par élément chimique ;

<https://www.societechimiquedefrance.fr/ressources.html?lang=fr> : des fiches techniques pour contextualiser les synthèses d'intérêts ;

<http://www.wiredchemist.com/chemistry/data> : de nombreuses données physico-chimiques expérimentales,

<https://cccbdb.nist.gov/> : trouver les enthalpies de formation, des entropies molaires calculées (DFT, etc) et expérimentales.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Affinité_chimique : il faut reconnaître que la page wikipédia sur l'affinité chimique est extrêmement bien faite, bien documentée et bien référencée.

- **Ressources**

La prévision de l'évolution d'un système chimique, Alain Dumon, Février 2021, AC n°459: Introduction historique aux concepts d'évolution chimique, PC/PC* Chimie Tout-en-un / autre livre de CPGE : Trame générale de l'approche niveau L2,

Cours de chimie, Tome 2, J. Bottin & J.-C. Mallet : les principaux procédés industriels de chimie générale y sont largement décrits.

[MDF] *Molecular Driving Forces*, K. A. Dill & S. Bromberg, Chp. 13 Chemical Equilibria.

Usuel de chimie général et minérale, M. Bernard & F. Busnot : de nombreuses données de chimie générale y sont rassemblées, ce qui peut compléter les données manquantes.

[EENO2] *Étude de l'équilibre entre $\text{NO}_2(\text{g})$ et $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$* , Johann Jézéquel, Hélène Monin-Soyer