

# **LC 15 : Évolution et équilibre chimique**

## **(MP)**

**Mathias Péault**

# **Pré-requis :**

## **Thermodynamique MPSI**

- 1er et 2ème principe**
- Grandeurs de réaction**
- Constante d'équilibre, Quotient de réaction**
- Conductimétrie**



## II. Interprétation thermodynamique

### 1) Position du problème

On considère une réaction chimique que l'on note :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0$$

$A_i$  : les  $N$  espèces en jeu et

$\nu_i$  : les coefficients stœchiométriques algébriques

En chimie, on travaille à  $T$  et  $P$  constantes !

la grandeur thermodynamique adaptée est  $G(T,P,n_i)$

$$dG = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{autres}} dn_i$$

On peut écrire le bilan molaire  $\rightarrow n_i = n_{io} + \nu_i \xi$



$$dG = \sum_{i=1}^N \nu_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{autres}} d\xi$$

Où l'on fait intervenir le potentiel chimique:  $dG = \sum_{i=1}^N \nu_i \boxed{\mu_i} d\xi$

Et l'enthalpie libre de réaction:  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i$

Le potentiel chimique s'exprime :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i$$

Avec  $\mu_i^o(T)$  : le potentiel chimique de référence, à l'état standard et à la température T.

Et  $a_i$  : l'activité chimique du constituant  $A_i$



Ce qui permet de redéfinir l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + \sum_{i=1}^N \nu_i RT \ln a_i = \Delta_r G^o + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

Où l'on reconnaît le quotient de réaction,  $Q_r$



$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q_r$$

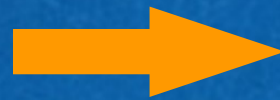
# II. Interprétation thermodynamique

## 2) Critère d'évolution spontanée

Pour un système chimique fermé, et considérant une transformation irréversible :

On part de la définition fondamentale de l'enthalpie libre :

$$G = U + PV - TS$$



$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = \delta W + \delta Q + PdV - TdS = -PdV + (TdS - T\delta S_{cr}) + PdV - TdS$$

$$dG = -T\delta S_{cr} = \Delta_r G d\xi$$

$< 0$

G décroît spontanément !