

# CHAPITRE V : LES ÉQUILIBRES PHYSICO-CHIMIQUES

*« Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération. »*

*LAVOISIER « Traité élémentaire de chimie »*

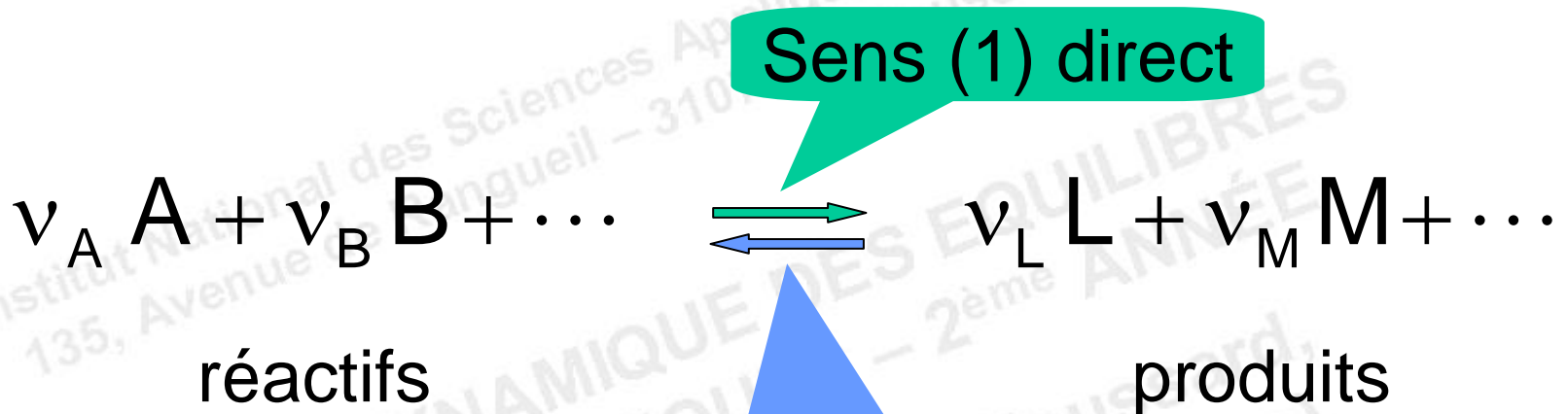
# RÉACTIONS CHIMIQUES OU BIOCHIMIQUES

- Aspect cinétique : vitesse des transformations
- Aspect thermodynamique : réaction totale, équilibrée, impossible...
- Aspect réacteur : bilan des réactifs et des produits (entrée, sortie, réaction, accumulation)
- Métier d'ingénieur : combiner ces divers aspects, choisir le meilleur réacteur et le dimensionner.

# I – LA LOI D'ACTION DE MASSE

- Systèmes chimiques thermoélastiques fermés
- État d'équilibre mécanique et thermique avec l'extérieur  $T = T_e$  et  $P = P_e$
- Étude des variables chimiques uniquement

# 1 – NOTION D'ÉTAT D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE



# Sens (2) inverse

Écriture « classique » : tous les  $v_x$  sont positifs

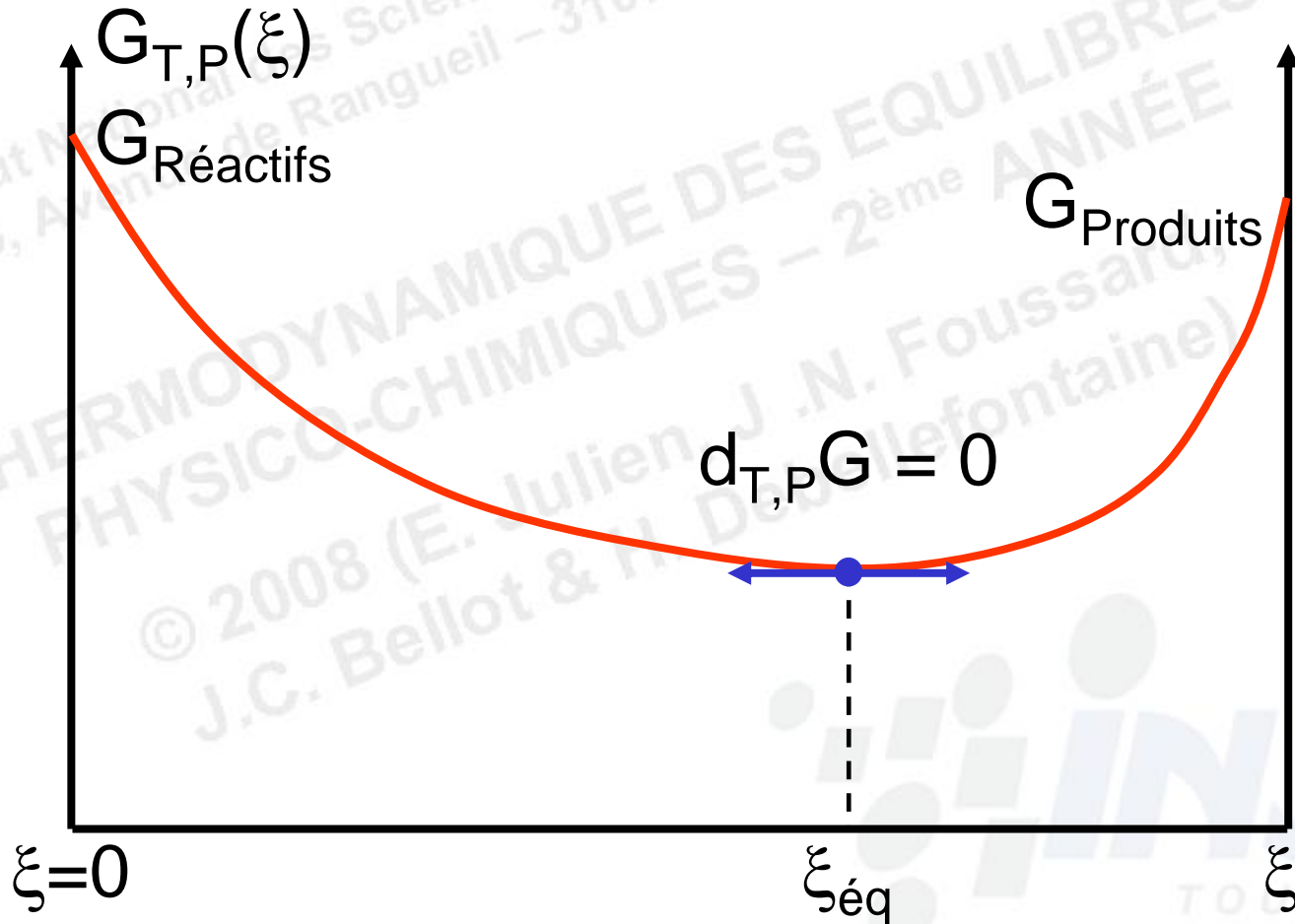
## Écriture algébrique :

$$\sum_{i=1}^n v_i X_i = 0$$

$< 0$  si réactif

$> 0$  si produit

# VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE PENDANT UNE RÉACTION CHIMIQUE



# VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE ET RÉACTION CHIMIQUE

- ➡ Évolution spontanée d'un système à T et P : augmentation d'entropie
- ➡ Pas de travail  $W_U$  ou  $W_F$  (voir I-5-15)

$$d_{T,P}G \leq 0 \quad \text{soit} \quad d_{T,P}G = \Delta_r G_{T,P}(\xi) d\xi \leq 0$$

- ➡  $\Delta_r G_{T,P}(\xi) < 0$  : av. spontané sens direct ( $d\xi > 0$ )
- ➡  $\Delta_r G_{T,P}(\xi) > 0$  : av. spontané sens inverse ( $d\xi < 0$ )
- ➡  $\Delta_r G_{T,P}(\xi) = 0$  : pas d'évolution, état d'équilibre chimique

## 2 – ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION

- Notion de grandeur de réaction (voir II-2-5) appliquée à l'enthalpie libre

$$\Delta_r G_{T,P}(\xi) = \sum_{i=1}^n \nu_i \bar{g}_i = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G_{T,P}(\xi) = (\nu_L \mu_L + \nu_M \mu_M + \dots) - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \dots)$$

- Grandeur locale (élément différentiel) valable pour une valeur donnée de l'avancement !

# QUOTIENT RÉACTIONNEL

➡ Potentiel chimique :  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

➡ Ecriture de  $\Delta_r G_{T,P}(\xi)$

$$\Delta_r G_{T,P}(\xi) = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^n \nu_i \ln(a_i)$$

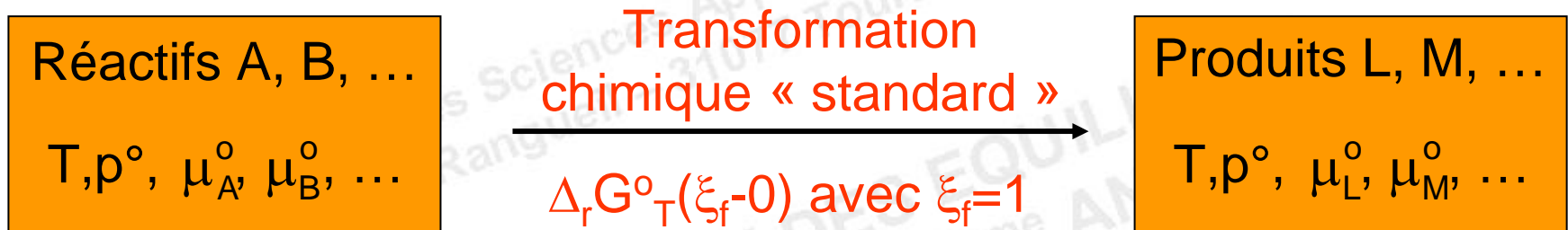
$$\Delta_r G_{T,P}(\xi) = \Delta_r G_T^0 + RT \times \ln \left( \frac{(a_L)^{\nu_L} (a_M)^{\nu_M} (...)}{(a_A)^{\nu_A} (a_B)^{\nu_B} (...)} \right)_{\xi}$$

$$\Delta_r G_{T,P}(\xi) = \Delta_r G_T^0 + RT \times \ln [Q(\xi)]$$

➡ **Quotient réactionnel  $Q(\xi)$**  : grandeur locale valable pour une valeur donnée de l'avancement !



# ENTHALPIE LIBRE STANDARD



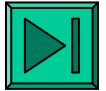
- ➡ États de référence pour chaque réactif et chaque produit : composé pur sous  $p^\circ = 1$  bar
- ➡  $\Delta_r G^\circ_T$  : grandeur standard indépendante de  $P$  et correspondant à une réaction supposée totale ( $\xi_f = 1$ ). Aisément calculable (tables) !

### 3 – LOI DE GULDBERG ET WAAGE (OU LOI D'ACTION DE MASSE)

- Équilibre et réversibilité d'une évolution autour du point d'équilibre :

$$d_{T,P}G = \Delta_r G_{T,P}(\xi_{\text{éq}}) d\xi = 0$$

$$d\xi \neq 0 \Rightarrow \Delta_r G_{T,P}(\xi_{\text{éq}}) = 0$$



- Valeur particulière du quotient  $Q(\xi)$  à l'équilibre

$$Q(\xi_{\text{éq}}) = K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\circ}{RT}\right) = \left(\frac{a_L^{v_L} \cdot a_M^{v_M} \cdots}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdots}\right)_{\text{éq}}$$

Equilibre

- Constante d'équilibre, fonction de T seulement

## 4 – LA LOI DE VAN'T HOFF

- ➡ Rappel de la relation de Gibbs-Helmoltz  
(voir II-3-8 et II-3-4)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} \quad \text{avec} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

- ➡ Soit :

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

# LA LOI DE VAN'T HOFF

## ➡ Influence de T sur K(T)

$$\frac{d(\ln K(T))}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta_r G_T^\circ}{T}\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

➡  $\Delta_r H_T^\circ$  = enthalpie standard correspondant à une réaction supposée totale ( $\xi_f = 1$ ). Cf. tables !

➡ Expression intégrée (expliciter  $\Delta_r H_T^\circ$ )

$$\ln\left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)}\right) = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}\right) dT$$

## 5 – CALCUL DES CONSTANTES D'ÉQUILIBRE

- 1) Ecrire la réaction chimique ! (convention IUPAC).  
Préciser le sens direct et le sens inverse !
- 2) Relever  $\Delta_f H^\circ_i$  et  $S^\circ_{f,i}$  à 25°C de tous les composés.  
Déterminer  $\Delta_r H^\circ_{25^\circ\text{C}}$ ,  $\Delta_r S^\circ_{25^\circ\text{C}}$  et  $\Delta_r G^\circ_{25^\circ\text{C}}$
- 3) Déterminer  $K(298\text{ K})$
- 4) Relever  $C_{P,i}(T)$  de tous les composés.  
Loi de Kirchhoff :  $\Delta_r H^\circ_T = f(T)$
- 5) Loi de Van't Hoff.  
Déterminer  $K(T)$

## II – APPLICATION AUX DIVERS ÉQUILIBRES

- ➡ Équilibre homogène en phase gazeuse
- ➡ Équilibre homogène en phase liquide
- ➡ Équilibre hétérogène (plusieurs phases)
- ➡ Plusieurs équilibres simultanés

# 1 – ÉQUILIBRES CHIMIQUES HOMOGÈNES EN PHASE GAZEUSE

- Etats de référence : constituants purs, état gaz parfait sous  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  (cf. calcul  $\Delta_r G^\circ_T$ )
- Constante d'équilibre écrite en fugacités :  $K_f(T)$

$$K(T) = K_f(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{p^\circ} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = \left( \frac{\left( \frac{f_L}{p^\circ} \right)^{v_L} \left( \frac{f_M}{p^\circ} \right)^{v_M} \cdots}{\left( \frac{f_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left( \frac{f_B}{p^\circ} \right)^{v_B} \cdots} \right)_{\text{éq}}$$

**$K(T)$  adimensionnelle !**



# CAS DES GAZ PARFAITS

- ➡ Comportement idéal
- ➡ Constante écrite en pressions partielles :  $K_P(T)$

$$K(T) = K_P(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = \left( \frac{\left( \frac{p_L}{p^\circ} \right)^{v_L} \left( \frac{p_M}{p^\circ} \right)^{v_M} \dots}{\left( \frac{p_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left( \frac{p_B}{p^\circ} \right)^{v_B} \dots} \right)_{\text{éq}}$$

$$f_i = p_i$$

$$\Delta v_G = (v_L + v_M + \dots) - (v_A + v_B + \dots)$$



# EXPRESSIONS DÉRIVÉES DANS LE CAS DES GAZ PARFAITS

➡ Constante écrite en fractions molaires :  $K_y(T,P)$

$$f_i = p_i = y_i / 1 \text{ P}$$

$$K_P(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{p_i}{p^o} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = \left( \frac{P}{p^o} \right)^{\Delta v_G} \left( \frac{y_L^{v_L} y_M^{v_M} \dots}{y_A^{v_A} y_B^{v_B} \dots} \right)_{\text{éq}} = \left( \frac{P}{p^o} \right)^{\Delta v_G} K_y(T,P)$$

Dépend de T et de P  
Attention à la  
dimension !

# EXPRESSIONS DÉRIVÉES DANS LE CAS DES GAZ PARFAITS

Dépend de T et de P  
Attention à la  
dimension !

➡ Constante écrite en concentrations :  $K_C(T,P)$

$$f_i = p_i = n_i RT/V = c_i RT$$

$$K_P(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = \left( \frac{RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v_G} \left( \frac{c_L^{v_L} c_M^{v_M} \dots}{c_A^{v_A} c_B^{v_B} \dots} \right)_{\text{éq}} = \left( \frac{RT}{p^\circ} \right)^{\Delta v_G} K_C(T,P)$$

# CAS DES GAZ RÉELS

➡ Coefficients de fugacité  $\Phi_i$

$$f_i = \Phi_i p_i = \Phi_i y_i / 1 P$$

➡ Termes correctifs !

$$K_f(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{p^o} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = K_P \left( \frac{\Phi_L^{v_L} \Phi_M^{v_M} \dots}{\Phi_A^{v_A} \Phi_B^{v_B} \dots} \right)_{\text{éq}} = K_P K_\Phi$$

## 2 – ÉQUILIBRES CHIMIQUES HOMOGÈNES EN PHASE CONDENSÉE

- ➡ Enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ_T$  calculée à  $p^\circ = 1$  bar
- ➡ États de référence utilisés (Lewis Randall ou Henry) habituellement différents de  $p^\circ = 1$  bar
- ➡ Il faut s'y ramener !

$$K(T) = K_f(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i}$$



$$\Delta_r G^\circ_T \Leftrightarrow p^\circ = 1 \text{ bar}$$

$$p^\circ = 1 \text{ bar}$$

# SOLUTION NON DILUÉE : ÉTATS DE RÉFÉRENCE CONSTITUANTS PURS (LEWIS RANDALL)

- ➡ Références : composés purs ( $x_i^{\text{Réf}} = 1$ ) à P  
 $\Rightarrow f_i^{\text{Réf}} = f_i^*$  (voir II-4-5)

$$f_i = \gamma_i (x_i/1) f_i^*$$

- ➡ Facteurs de Poynting :  
Relier  $f_i^\circ$  (à  $p^\circ = 1$  bar) et  $f_i^*$  (à P)

$$f_i^* = f_i^\circ \left\{ \exp \left[ \frac{V_i^*}{RT} (P - p^\circ) \right] \right\} = f_i^\circ \times FP_i$$

# ÉCRITURE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

$$K_f(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{f_i^o} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{f_i^*} \right)_{\text{éq}}^{v_i} \times \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i^*}{f_i^o} \right)_{\text{éq}}^{v_i}$$

$$K_f(T) = \prod_{i=1}^n \gamma^{v_i} \times \prod_{i=1}^n x^{v_i} \times \exp \left[ \left( \frac{\sum_{i=1}^n v_i v_i^*}{RT} \right) (P - p^o) \right]$$

► Facteurs de Poynting :  $FP_i \approx 1$  si  $P$  faible ou modéré

# SOLUTION DILUÉE : CAS DU SOLVANT

## Exemple type : solution aqueuse

- ➡ Référence solvant : pur ( $x_S^{\text{Réf}} = 1$ ) à  $P \Rightarrow f_S^{\text{Réf}} = f_S^*$   
Effet de la pression  $\Rightarrow f_S^* = f_S^\circ FP_S$  ( $FP_S \Rightarrow [p^\circ \rightarrow P]$ )
- ➡ Fugacité du solvant :  $f_S = \gamma_S (x_S/1) f_S^\circ FP_S$   
Activité du solvant :  $a_S = \gamma_S (x_S/1) FP_S$   
(avec  $\gamma_S \rightarrow 1$  quand  $x_S \rightarrow 1$ )
- ➡ L'activité du solvant  $a_S \rightarrow 1$  quand la solution est diluée (à pression faible ou modérée)

# SOLUTION DILUÉE : ÉTATS DE RÉFÉRENCE DES SOLUTÉS À DILUTION INFINIE (HENRY)

➡ Références solutés : (voir II-4-8) comportement dilution  $\infty$  extrapolé à ( $c^{\text{Réf}} = 1 \text{ mol/L}$ )  $\Rightarrow f_i^{\text{Réf}} = H_i^c c^{\text{Réf}}$

➡ Effet de la pression :  $H_i^c$  défini à  $P^{\text{vap}}$  solvant



$$\Rightarrow f_i^o = H_i^c c^{\text{Réf}} FP_i \quad (FP_i \Rightarrow [P^{\text{vap}} \rightarrow p^o])$$

$$\Rightarrow f_i = \gamma_i^c c_i H_i^c FP_i \quad (FP_i \Rightarrow [P^{\text{vap}} \rightarrow P])$$

➡ Activité :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o} = \gamma_i^c \frac{c_i}{c^{\text{Réf}}} FP_i$$

$$(FP_i \Rightarrow [p^o \rightarrow P])$$



# ÉCRITURE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

$$K_f(T) = \prod_{i=1}^n \left( \frac{f_i}{f_i^o} \right)_{\text{éq}}^{v_i} = \prod_{i=2}^n \underbrace{(\gamma_i^c)^{v_i}}_{\text{solutés}} \cdot \prod_{i=2}^n \left( \frac{c_i \cdot FP_i}{c^{\text{Réf}}} \right)^{v_i} \cdot \underbrace{(\gamma_s)^{v_s} \cdot \left( \frac{x_s \cdot FP_s}{1} \right)^{v_s}}_{\text{solvant}}$$

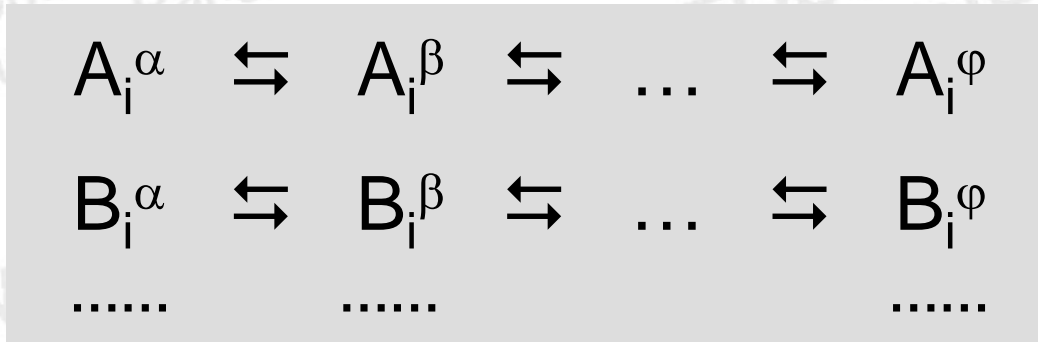


► Equilibre en solution diluée :  $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$

$$K_A(T) = \frac{(a_{\text{H}_3\text{O}^+})(a_{\text{A}^-})}{(a_{\text{AH}})(a_{\text{H}_2\text{O}})} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{A}^-)}{(\text{AH}) \times 1} = \frac{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}^c \gamma_{\text{A}^-}^c}{\gamma_{\text{AH}}^c c^{\text{Réf}}} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

### 3 – ÉQUILIBRES PHYSIQUES (CONSTANTES DE PARTAGE)

- Equilibre multi-constituants (C) et multi-phases ( $\varphi$ )



- C ( $\varphi - 1$ ) relations : constantes d'équilibre  $K^{\alpha \rightarrow \beta}(T, P)$
- Equilibre d'un constituant : même fugacité
- Mais une fugacité de référence par phase, donc des activités différentes !

# ÉQUILIBRE MULTI – PHASES MULTI – CONSTITUANTS

- États de références : composé pur à T et P (pas  $p^\circ$ ) dans l'état physique de la phase correspondante
- Remplacer  $\Delta_r G^\circ_T$  par  $\Delta G_i^*(T,P)$  :  
passage d'une mole de  $(\alpha \rightarrow \beta)$  à T et P !

$$K_i^{\alpha \rightarrow \beta}(T,P) = \left( \frac{a_{i(T,P,x_\beta)}^\beta}{a_{i(T,P,x_\alpha)}^\alpha} \right)_{\text{éq}} = \left( \frac{f_i^{\alpha,\text{Réf}}}{f_i^{\beta,\text{Réf}}} \right)$$

$$K_i^{\alpha \rightarrow \beta}(T,P) = \exp \left( - \frac{\Delta G_i^*(T,P)}{RT} \right)$$

Dépend  
de T, P

# ÉQUILIBRE MULTI – PHASES MULTI – CONSTITUANTS (SUITE)

## Effet de la température

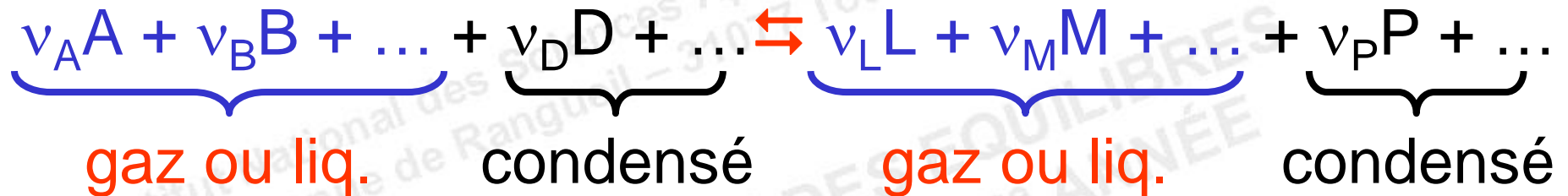
- ➡ Relation de Van't Hoff
- ➡ Remplacer  $\Delta_r H^\circ_T$  par  $\Delta H_i^*_{(T,P)}$  soit  $L_i^*$   
passage d'une mole de  $(\alpha \rightarrow \beta)$  à T et P !

$$\frac{d \left( \ln K_i^{\alpha \rightarrow \beta}(T, P) \right)}{dT} = \frac{L_i^{*(\alpha \rightarrow \beta)}}{RT^2}$$

## 4 – ÉQUILIBRES CHIMIQUES HÉTÉROGÈNES

- Équilibre(s) chimique(s) dans une phase (gazeuse ou liquide ...)
- Équilibre(s) physiques multi-phases (gaz  $\rightleftharpoons$  liquide, gaz  $\rightleftharpoons$  solide, solide  $\rightleftharpoons$  liquide)
- Faire une étude simultanée !
- ✗ Exposé limité au cas des phases condensées pures (et sans réaction dans la phase)
- ✗ Exposé limité aux pressions faibles ou modérées (FP = 1)

# ÉCRITURE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE



➡ L'activité de chaque phase condensée est  $\approx 1$  !

$$K_f(T) = \prod_{i=1}^n (a_i)_{\text{éq}}^{v_i} = \frac{\left( \frac{f_L}{p^\circ} \right)^{v_L} \left( \frac{f_M}{p^\circ} \right)^{v_M} \dots}{\left( \frac{f_A}{p^\circ} \right)^{v_A} \left( \frac{f_B}{p^\circ} \right)^{v_B} \dots}_{\text{éq}} \times \left( \frac{(1)^{v_P} \dots}{(1)^{v_D} \dots} \right)$$

$\Delta_r G^\circ_T$  calculé avec tous les réactifs et produits

## EXEMPLE



■ Gaz parfait et 2 phases solides purs

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

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_f H^\circ_{T, \text{CO}_2} + \Delta_f H^\circ_{T, \text{CaO}} - \Delta_f H^\circ_{T, \text{CaCO}_3}$$

$$K_P(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ_T}{RT}\right)$$

$$K_P(T) = \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{p^\circ}\right)_{\text{éq}}$$

## 5 – LA RÈGLE DES PHASES APPLIQUÉE AUX ÉQUILIBRES CHIMIQUES

- ➡ Généralisation de la règle écrite pour les équilibres physiques (voir II-3-17) :  $(v = C + 2 - \varphi)$
  - ➡ Les constantes d'équilibre des réactions chimiques imposent des contraintes supplémentaires
- « r » réactions chimiques équilibrées indépendantes

$$v = (C - r) + 2 - \varphi$$



# LES RELATIONS COMPLÉMENTAIRES

- ➡ La façon dont l'équilibre est mis en place ajoute des contraintes supplémentaires de proportions des réactifs et/ou produits (proportions stœchio.)
- ➡ Réactions athermiques ( $\Delta_r H^\circ_T = 0$  pour tout T)
- ➡ Réactions sans variation du nb de mole gazeuses et gaz parfaits : P sans influence

« s » relations particulières complémentaires

$$v = (C - r - s) + 2 - \varphi$$

## 6 – LES ÉQUILIBRES CHIMIQUES SIMULTANÉS



➡ Gaz parfait (1 phase)

$$K_{P1}(T) = \left( \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_6}}{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot p^0} \right)_{\text{éq}}$$

$$K_{P2}(T) = \left( \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \cdot p^0} \right)_{\text{éq}}$$

➡ La pression partielle  $P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$  d'un constituant est unique donc identique pour les 2 équilibres

# III – LOIS DE DÉPLACEMENT D'UN ÉQUILIBRE CHIMIQUE

- Modification d'au moins un paramètre d'un système en équilibre ...
- Evolution du système vers un nouvel état :
  - ✓ Nouvel état d'équilibre ?
  - ✓ Quel nouvel état d'équilibre ?

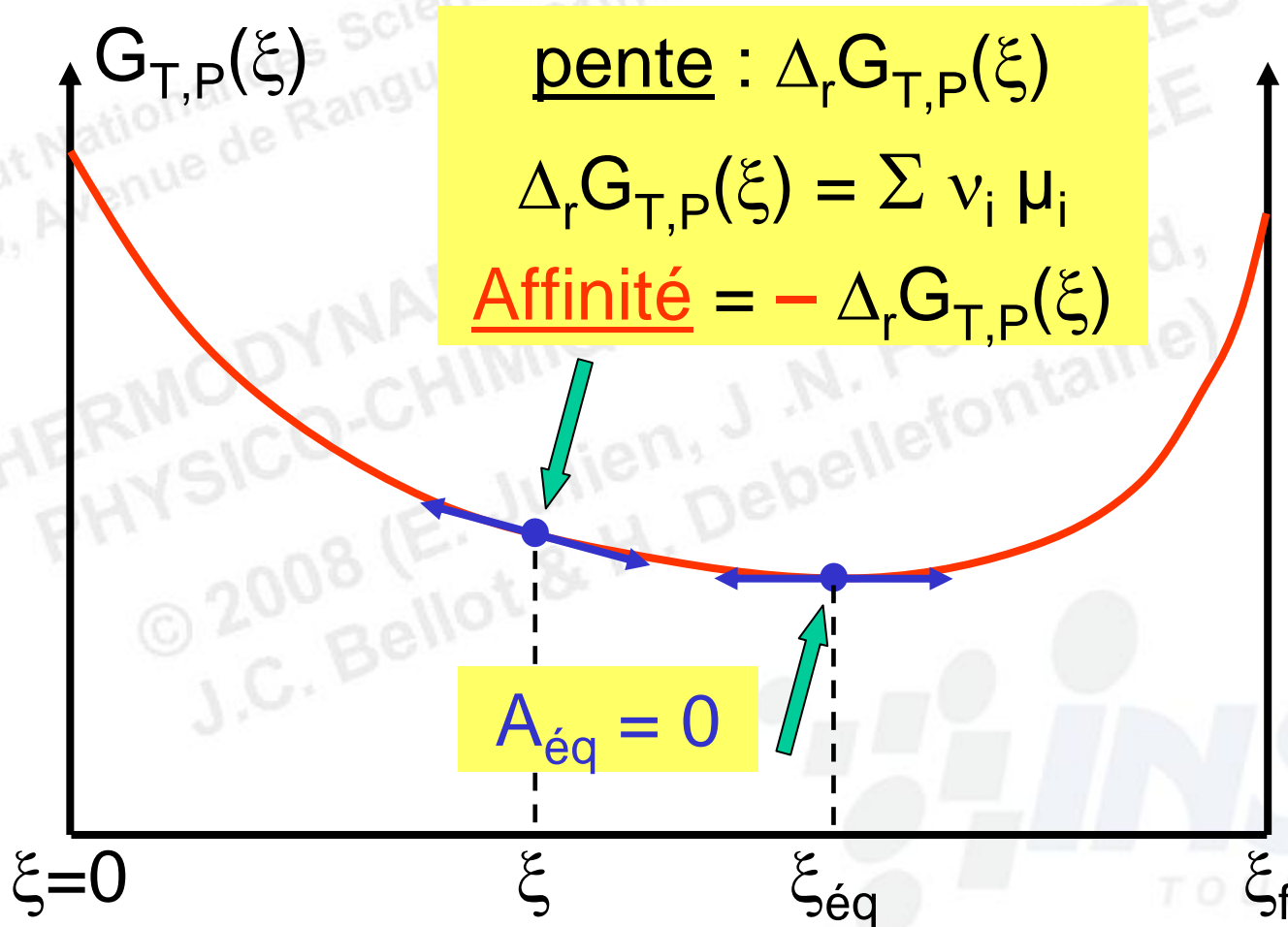
# 1 – LOI DE MODÉRATION DE LE CHATELIER

## ➡ Expression qualitative

La modification d'un facteur de l'équilibre tend à déplacer celui-ci dans le sens qui s'oppose à l'action de ce facteur

- ➡ Evolution dans le sens endothermique quand on chauffe (consommation de la chaleur fournie)
- ➡ Evolution vers la diminution du nombre de moles gazeuses quand on augmente la pression

## 2 – ÉQUATION GÉNÉRALE DU DÉPLACEMENT ET AFFINITÉ D'UNE RÉACTION



# EXPRESSION GÉNÉRALE DE L'AFFINITÉ

Influence  
de T

$$A = - \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i$$

Influence  
de P

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^n \nu_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} d\xi + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_{i,e}$$

Influence de  
l'avancement  $\xi$

Influence d'une  
alimentation

# ÉTUDE DE L'AFFINITÉ AUTOUR DE L'ÉQUILIBRE

➡ Effet de T (voir page II-3-4)

$$A = - \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - \sum_{i=1}^n \nu_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \bar{s}_i = \frac{1}{T} \cdot \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \bar{h}_i = \frac{\Delta_r H_{T,P}}{T}$$

➡ Effet de P (voir page II-3-4)

$$\left( \frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T, n_i} = - \sum_{i=1}^n \nu_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = - \sum_{i=1}^n \nu_i \cdot \bar{v}_i = - \Delta_r V_{T,P}$$

# ÉTUDE DE L'AFFINITÉ AUTOUR DE L'ÉQUILIBRE (SUITE)

➡ Effet de la réaction

$$\text{Stabilité} \Leftrightarrow \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$



$$\partial n_i = \nu_i \partial \xi$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = - \sum_{i=1}^n \nu_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \xi} \right)_{T,P} = - \left[ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i \right) \right]_{T,P} = \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$



# ÉTUDE DE L'AFFINITÉ AUTOUR DE L'ÉQUILIBRE (FIN)

- ➡ Condition de stabilité de l'équilibre (voir II-5-2)

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$$

- ➡ Effet quantitatif des diverses variables

$$dA = \frac{\Delta_r H_{T,P}}{T} dT - \Delta_r V_{T,P} dP + \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_{i,e}$$

# RAPPEL SUR LES DÉRIVÉES PARTIELLES

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \times \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \times \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$$

### 3 – APPLICATION AUX SYSTÈMES FERMÉS

#### Déplacement isobare

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_P = \left( - \frac{\Delta_r H_{T,P}}{T} \right) / \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- ➡ Sachant que  $\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$
- ➡ Evolution dans le sens endothermique quand on augmente T (consomme la chaleur fournie)

# APPLICATION AUX SYSTÈMES FERMÉS

## Déplacement isotherme

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_T = \frac{(\Delta_r V_{T,P})}{\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P}}$$

- ➡ Sachant que  $\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} < 0$
- ➡ Evolution vers la diminution du volume (donc du nb de moles gazeuses) quand on augmente P

## 4 – APPLICATION AUX SYSTÈMES OUVERTS

### Étude à T et P constant

- Système homogène dont le comportement est idéal ( $a_i = x_i$ )
- Ajout ( $\pm$ ) d'un seul constituant (k) dans un système fermé en équilibre

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} \cdot d\xi + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_{i,e} = 0$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P} \cdot d\xi + \left( \frac{\partial A}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} \cdot dn_{k,e} = 0$$

# CAS D'UN CONSTITUANT ACTIF

➡ Loi du déplacement

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = \left( - \frac{\partial A}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} \quad \bigg/ \quad \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = -RT \left( \sum n_i \right) \sum_{i=1}^n \frac{\nu_i}{n_i} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{n_i}{(\sum n_i)} \right) \right]$$

Pour  $i \neq k$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{n_i}{(\sum n_i)} \right) \right] = - \frac{n_i}{(\sum n_i)^2}$$

Pour  $i = k$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \frac{n_i}{(\sum n_i)} \right) \right] = - \frac{(\sum n_i) - n_k}{(\sum n_i)^2}$$

## CAS D'UN CONSTITUANT ACTIF (SUITE)

► Le signe de  $\left( \Delta v - \frac{v_k}{x_k} \right)$  conditionne le déplacement



$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = \frac{RT \left( \frac{v_k}{x_k} - \Delta v \right)}{(\sum n_i) \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)}$$

$< 0$  : Introduction  $\Rightarrow$  sens inverse

$> 0$  : Introduction  $\Rightarrow$  sens direct

# CAS D'UN CONSTITUANT INERTE

➡ Loi du déplacement  
( $v_k = 0$ )

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_j} = - \frac{(RT \Delta v)}{(\sum n_i) \left( \frac{\partial A}{\partial \xi} \right)}$$

$$\Delta v < 0$$

Introduction d'un inerte  $\Rightarrow$  sens inverse

$$\Delta v > 0$$

Introduction d'un inerte  $\Rightarrow$  sens direct