

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 »

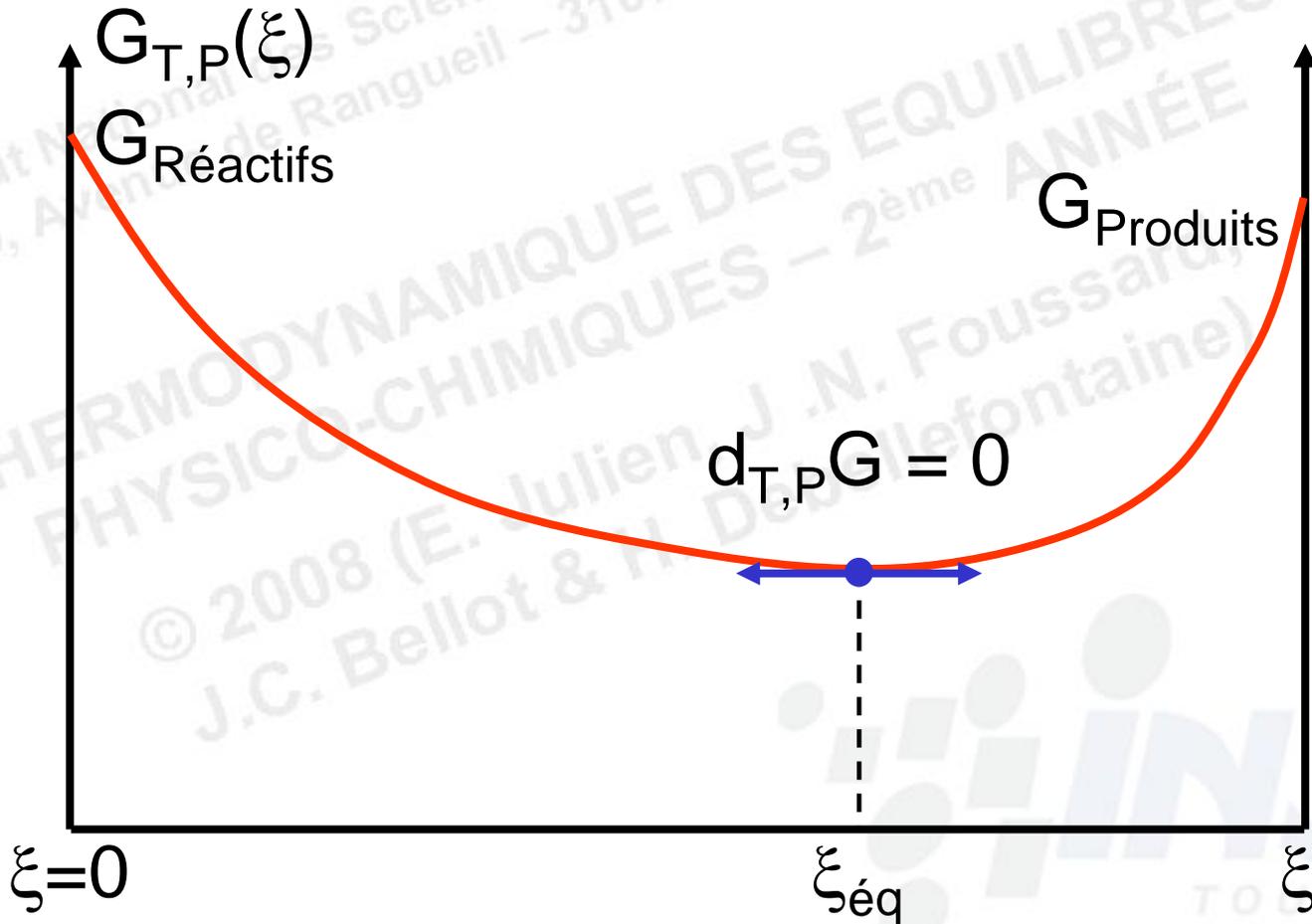
RÉACTIONS CHIMIQUES OU BIOCHIMIQUES

- ➡ 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

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

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

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

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

QUOTIENT RÉACTIONNEL

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

➡ Ecriture de $\Delta_r G_{T,P}(\xi)$

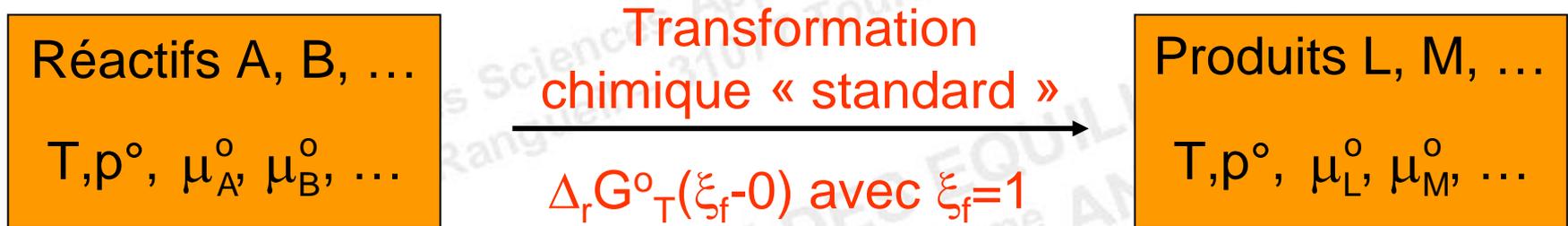
$$\Delta_r G_{T,P}(\xi) = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_{i=1}^n \nu_i \ln(a_i)$$

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

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

➡ **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 : $K_f(T)$

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

$K(T)$ 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 : $K_y(T,P)$

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

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

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 Φ_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 !

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



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

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

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° (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 ∞ 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^{vap} solvant 

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

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

➡ Activité :

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

$$(\text{FP}_i \Rightarrow [p^o \rightarrow P])$$

ÉCRITURE DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE

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

solutés
solvant

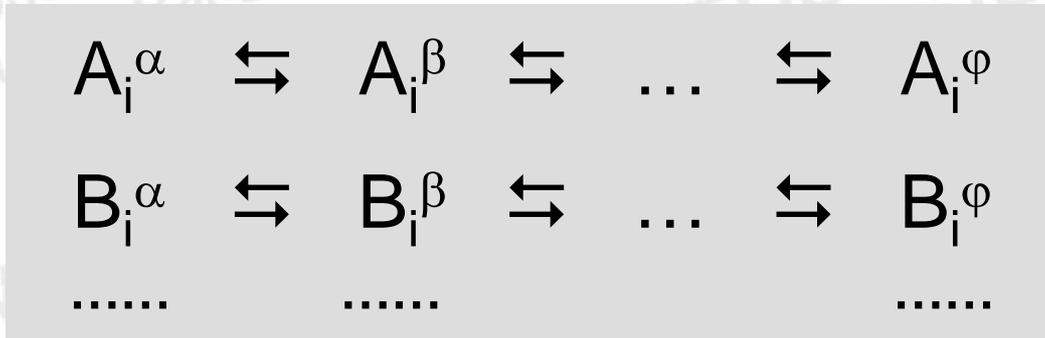


► Equilibre en solution diluée : $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$

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

3 – ÉQUILIBRES PHYSIQUES (CONSTANTES DE PARTAGE)

- Equilibre multi-constituants (C) et multi-phases (φ)



- 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°) 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

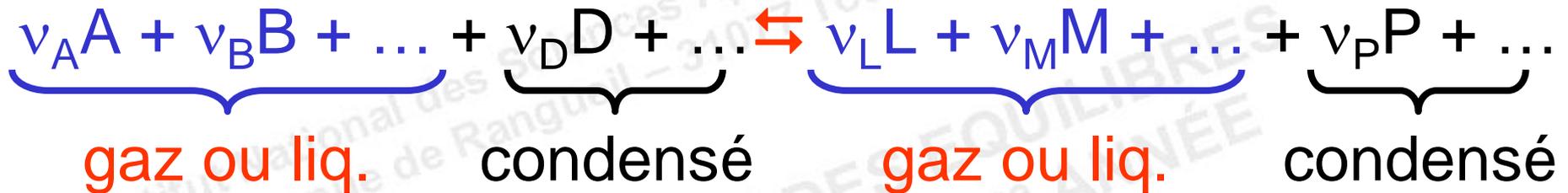
- ➡ Relation de Van't Hoff
- ➡ Remplacer $\Delta_r H^\circ_T$ par $\Delta H_i^*(T,P)$ soit L_i^*
passage d'une mole de $(\alpha \rightarrow \beta)$ à T et P !

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

4 – ÉQUILIBRES CHIMIQUES HÉTÉROGÈNES

- Équilibre(s) chimique(s) dans une phase (gazeuse ou liquide ...)
- Équilibre(s) physiques multi-phases (gaz \leftrightarrow liquide, gaz \leftrightarrow solide, solide \leftrightarrow 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 ≈ 1 !

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

$\Delta_r G^\circ_T$ 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)

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

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

► 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 ?

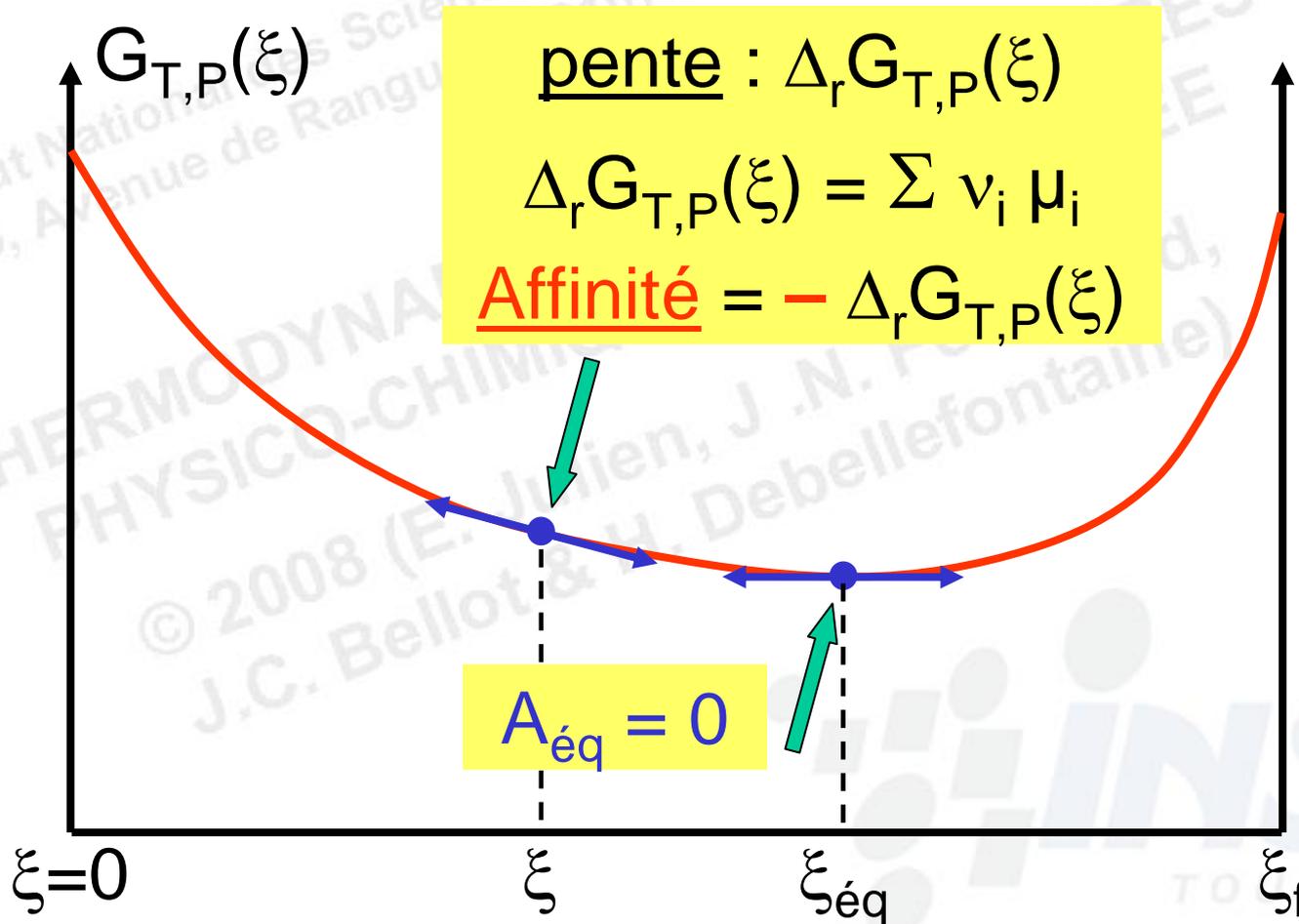
1 – LOI DE MODÉRATION DE LE CHATELIER

➡ 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 ξ

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

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

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

Pour $i \neq k$

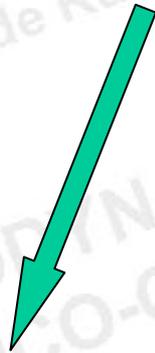
$$\left[\frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{n_i}{\left(\sum n_i \right)} \right) \right] = - \frac{n_i}{\left(\sum n_i \right)^2}$$

Pour $i = k$

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

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