



Chapitre III : Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de la réaction chimique : Enthalpie libre de réaction et affinité chimique

Plan :

I- Enthalpie libre de réaction et affinité chimique	2
1- Rappels : <i>enthalpie libre G</i>	2
2- Affinité chimique ou enthalpie libre de réaction d'une réaction chimique	4
3- Constante d'équilibre et quotient de réaction	7
II- Evolution spontanée d'un équilibre chimique	11
1- Enoncé du critère d'évolution	11
2- Etude du signe de l'affinité et sens d'évolution	11
3- Etude du quotient de réaction	11

Chapitre III :

Application du second principe de la thermodynamique à l'étude de la réaction chimique

Enthalpie libre de réaction et affinité chimique

Le but de ce chapitre de cours est d'appliquer le *premier et second principe de la thermodynamique* à l'étude d'un système dans lequel a lieu une transformation chimique. On étudie alors les variations de l'*énergie libre* ou *fonction de Helmholtz* F dans le cas d'une transformation ayant lieu à température T et volume V constants pour prévoir le sens d'évolution de la transformation chimique. Dans le cas où la transformation a lieu à température T et pression P constantes, on étudie alors les variations de l'*enthalpie libre* ou *fonction de Gibbs* G pour prévoir le sens d'évolution de la transformation chimique. On montre dans ce cas que le signe de l'*enthalpie libre de réaction* $\Delta_r G$ ou de l'*affinité chimique* A permet de prévoir le sens d'évolution de la transformation chimique ayant lieu à température T et pression P constantes. Par la suite, on se placera dans ces conditions

Dans la suite du cours de thermodynamique, on étudiera l'influence des paramètres physiques intensifs tels que la température T , la pression P , ou chimiques tels que les fractions molaires des espèces chimiques A_i sur un état d'équilibre chimique.

I- Enthalpie libre de réaction et affinité chimique

1- Rappels : *enthalpie libre* G

a- Définitions

On définit l'*énergie libre* ou *fonction de Helmholtz* F d'un système d'énergie interne U et d'entropie S à la température T selon :

$$F = U - T.S$$

On définit l'*enthalpie libre* ou *énergie de Gibbs* G d'un système d'enthalpie H et d'entropie S à la température T par :

$$G = H - T.S$$

b- Variations élémentaires d'énergie libre F et d'enthalpie libre G

On déduit l'expression de la variation élémentaire de l'*énergie libre* F de celle de l'*énergie interne* U et du *premier et second principe de la thermodynamique*. On suppose que la *transformation* est *réversible*, le système étant au repos dans un référentiel donné et fermé :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Premier principe de la thermodynamique

D'après le *second principe de la thermodynamique*, la variation d'entropie élémentaire dS d'une transformation *réversible* s'exprime alors :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{réversible}}}{T}$$

ou
$$\delta Q_{\text{réversible}} = TdS$$

On en déduit donc :

$$dU = -P \cdot dV + \delta W' + T \cdot dS$$

$-PdV$, travail élémentaire dû à des forces de pression

$\delta W'$, travail élémentaire « utile » autre que celui exercé par des forces de pression

Remarque :

Ce travail « utile » peut être par exemple :

- un travail électrique par exemple libéré par une cellule galvanique ou pile ;
- ou un travail électrique par exemple fourni à une cellule d'électrolyse

Si le travail élémentaire « utile » est nul, $\delta W' = 0$, pour un travail autre que des forces de pression, l'expression de la variation d'énergie interne devient dans le cas d'une **transformation réversible** :

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

Donc la variation élémentaire de l'**énergie libre** ou **fonction de Helmholtz F** a alors pour expression dans le cas d'une **transformation réversible** :

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$\text{soit } dF = -P \cdot dV + \delta W' - S \cdot dT$$

$$d'où \quad dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

$$\text{si } \delta W' = 0$$

On montre ainsi que l'énergie libre ou fonction de Helmholtz F dépend de V, T et des quantités de matière n_i (fonction extensive) :

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_i \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V, T, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

Remarque :

On définit le potentiel chimique μ_i comme étant la dérivée partielle de l'énergie libre F par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i, à volume V, température T et quantité de matière de constituant j différent de i constants :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{V, T, n_{j \neq i}}$$

potentiel chimique de l'espèce chimique i
donc

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

Pour la variation élémentaire de l'**enthalpie libre** ou **fonction de Gibbs G**, on part de celle de l'enthalpie H pour une **transformation réversible** :

$$dH = V \cdot dP + \delta W' + T \cdot dS$$

$$\text{et } dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

si $\delta W' = 0$, travail élémentaire « utile » nul pour un travail autre que des forces de pression ;

$$\text{donc } dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{soit } dG = V \cdot dP + \delta W' - S \cdot dT$$

$$d'où \quad dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

$$\text{si } \delta W' = 0$$

(travail autre que celui exercé par des forces de pression)

On montre alors que l'**enthalpie libre** ou **fonction de Gibbs** G dépend de P , T et des quantités de matière n_i (fonction extensive) :

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i}} \cdot dn_i$$

Remarque :

On définit le potentiel chimique μ_i comme étant la dérivée partielle de l'énergie libre F par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i , à pression P , température T et quantité de matière de constituant j différent de i constantes :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i}}$$

potentiel chimique de l'espèce chimique i
donc

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

2- Affinité chimique ou enthalpie libre de réaction d'une réaction chimique

a- Définition

L'**affinité chimique** A est l'opposé de l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$, soit :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad \text{ou} \quad A = -\Delta_r G = - \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$$

pour une transformation chimique d'équation :

$$\sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$$

avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique positif pour A_i produit et négatif pour A_i réactif

Il est possible également de définir l'**affinité chimique** à partir de l'**énergie interne** ou des autres fonctions d'état, **enthalpie** H ou **énergie libre** F selon :

$$A = - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V, S} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, S} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{V, T}$$

car par exemple :

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \left(\sum_i \nu_i \cdot \mu_i \right) \cdot d\xi \quad \text{ou} \quad dU = T \cdot dS - P \cdot dV - A \cdot d\xi$$

Il en va de même pour les autres fonctions d'état.

b- Critère d'évolution

On démontre (voir ci-après), en appliquant le **premier et second principe de la thermodynamique**, qu'en l'absence de travail « utile », la variation d'**enthalpie libre** dG à T et P fixée est négative ou nulle :

$$dG_{T, P} = \Delta_r G \cdot d\xi = -T \cdot \delta S_{\text{créée}} \leq 0$$

$$\text{soit } dG_{T, P} = -A \cdot d\xi \leq 0$$

$$\text{ou } A \cdot d\xi \geq 0 \quad \text{à } T \text{ et } P \text{ fixées (1)}$$