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 : *enthalpie libre G* 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

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

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 :

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

ou $\delta Q_{réversible} = TdS$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

On en déduit donc :

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

-PdV, travail élémentaire dû à des forces de pression

δW' , 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*** :

$$\boxed{dU = -P \cdot dV + T \cdot dS}$$

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

$$dF = dU - TdS - SdT$$

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

$$\text{d'où } \boxed{dF = -P \cdot dV - S \cdot dT}$$

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

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) :

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

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 :

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

potentiel chimique de l'espèce chimique i

donc

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

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*** :

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

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

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

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

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

$$\text{d'où } \boxed{dG = V \cdot dP - S \cdot dT}$$

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

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

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.

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 :

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

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 :

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

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

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

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 11 pages.