



Partie 3. Application du second principe

3.4. Critère d'évolution d'un système chimique

Retour à l'enthalpie libre qui renseigne sur l'évolution ou non d'un système chimique. Le but de ce chapitre est de se doter d'un outil pratique permettant de répondre à la question :

Problématique

- Comment savoir si un système doit-il évoluer ?
- S'il n'est pas à l'équilibre chimique, dans quel sens de réaction évolue-t-il ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Quotient de réaction
- Affinité chimique
- Relation entre l'affinité chimique, la constante d'équilibre K° et le quotient de réaction Q_r .
- Critère d'évolution d'une transformation chimique.

→ Capacités minimales :

- Relier affinité chimique et création d'entropie lors d'une transformation d'un système phys-chim.
- Prévoir le sens d'évolution d'un système chim. dans un état donné à l'aide de l'affinité chimique.

1. Affinité chimique

- Définir l'affinité chimique. Dans quelle unité l'exprime-t-on ?
- Par application des deux principes de la thermodynamique, en précisant les hypothèses formulées, relier l'affinité chimique à la création d'entropie lors d'une transformation chimique (relation de de Donder).
- Est-il correct de qualifier une transformation chimique de réversible ?
- En déduire le critère d'évolution d'un système chimique.

2. Expression de l'affinité chimique

- Rappeler la forme générale du potentiel chimique d'un constituant.
- Montrer que $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$.
- En déduire l'expression de l'affinité chimique.

3. Forme pratique du critère d'évolution

- Montrer que la comparaison de Q_r et K° permet de déterminer si un système est censé ou non évoluer.
- En cas d'évolution, comment savoir dans quel sens le système chimique doit évoluer ?
- Pourquoi n'observe-t-on parfois aucune évolution du système alors que l'affinité chimique indique qu'une évolution est attendue ?

4. Quand un système s'arrête-t-il d'évoluer ?

- Définir l'avancement maximal, l'avancement à l'équilibre.
- Quand un système chimique s'arrête-t-il d'évoluer ?

Exo 1 :

On cherche à réaliser l'équilibre chimique associé à l'équation de réaction suivante : $N_2(g) + 3 H_2(g) = 2 NH_3(g)$

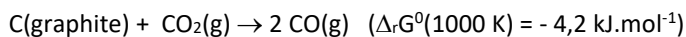
Le mélange initial est tel que : $p_{H_2,init} = 0,20$ bar, $p_{N_2,init} = 0,30$ bar et $p_{NH_3,init} = 0,50$ bar.

- a. Le système est-il initialement à l'équilibre chimique ? Si non, dans quel sens évolue-t-il ?
- b. En cas d'évolution, atteindra-t-il l'équilibre chimique ?

Donnée : $K^\circ(298\text{ K}) = 5,9 \cdot 10^5$

Exo 2 :

Soit la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction :



T et P sont maintenues constantes tout au long de la transformation : $T = 1000\text{ K}$ et $P = 1,0$ bar.

- a. Le mélange initial contient : $n(CO)_{init} = 0,80$ mol, $n(CO_2)_{init} = 0,20$ mol et $n(C)_{init} = 0,20$ mol. Y a-t-il équilibre chimique à l'état initial ? Si non, dans quel sens le système évolue-t-il ? Déterminer la composition du système à l'état final.
- b. Mêmes questions avec le mélange initial : $n(CO)_{init} = 0,20$ mol, $n(CO_2)_{init} = 0,80$ mol et $n(C)_{init} = 0,20$ mol