

THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS REVERSIBLES, RENVERSABLES ET IRREVERSIBLES

THERMODYNAMIC OF REVERSIBLE, INVERTIBLE AND IRREVERSIBLE REACTIONS

Gelu BURCEANU,^{* a} Jean François LE MARÉCHAL,^b
Lavinia ONEL^a et Militina BURCEANU^c

^aUniversité « Al. I. Cuza » Iasi, Faculté de Chimie, Département de Chimie Physique et Théorique,
11 Bd. Carol I, 700506 Iași, Roumanie

^bEcole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée France, 69364 Lyon Cedex 07, France

^cUniversité Technique « Gh. Asachi » Iași, Faculté de Chimie Industrielle,
71A Bd. D. Mangeron, 700050 Iași, Roumanie

Received February 14, 2007

Dans ce travail on fait une distinction nette entre les réactions réversibles et renversables, aussi, entre les réactions renversables et irréversibles. On a considéré que la différence entre l'énergie de Gibbs à l'état d'équilibre, G_{eq} , et à l'état initial, G_i , des réactif, c-à-d $\Delta G = G_{eq} - G_i$ peut être utilisé comme une grandeur thermodynamique qui indique si l'état initial se trouve dans le voisinage de l'état de l'équilibre ou, au contraire, loin d'équilibre. Si la différence est petite, à savoir $\Delta G = G_{eq} - G_i \cong -RT$, alors les réactions sont réversibles. Si la différence a une grande valeur négative, $\Delta G = G_{eq} - G_i \ll -RT$, alors les réactions sont irréversibles.

In this work we make a net distinction between reversible and invertible reactions and, also, between those which are invertible and irreversible. We found that the difference between Gibbs energy at equilibrium state, G_{eq} , and at the initial state, G_i , of the reactants, that is $\Delta G = G_{eq} - G_i$, can be considered a thermodynamic quantity which shows if the initial state is in the neighborhood of the equilibrium or, on the contrary, far from equilibrium. If the difference is small, i.e., $\Delta G = G_{eq} - G_i \cong -RT$, then the reactions are

reversible. If the difference has a high negative value, $\Delta G = G_{eq} - G_i \ll -RT$, the reactions are irreversible.

INTRODUCTION

Les systèmes isolés possèdent une énergie interne constante et un volume constant. Dans tels systèmes, à l'état d'équilibre, les processus physiques et chimiques dont ils sont le siège, sont totalement réversibles parce que celles-ci sont des fluctuations des grandeurs physiques autour des valeurs qui caractérisent l'état d'équilibre. Par exemple, une surface qui partage virtuellement un système gazeux à l'équilibre est telle qu'autant de molécules la traversent dans un sens et dans un autre pendant un temps donné. Ce processus est réversible et les nombres de molécules de chaque partie du système fluctuent autour de valeurs

moyennes qui caractérisent l'état d'équilibre. Ces processus se soumettent au principe de la réversibilité microscopique. En accord avec ce principe les processus moléculaires à l'équilibre ou au voisinage de l'équilibre se déroulent avec des vitesses égales, respectivement comparables dans le sens direct et inverse.¹⁻⁷

De nombreux systèmes chimiques peuvent évoluer dans les sens directe et inverse comme plusieurs des réactions organiques: estérification, isomérisation etc., même pendant que les réactions chimiques évoluent vers l'état d'équilibre. Ces réactions sont réversibles parce qu'elles se déroulent naturel, simultanément dans les mêmes conditions énergétiques et le même milieu de réaction.

* Auteur pour correspondance: gelub@uaic.ro

Il y a des réactions, comme celles qui se réalisent dans le cas des accumulateurs, où la réaction directe est spontanée, pendant que la réaction inverse nécessite un apport extérieur d'énergie. Ces réactions, directe et inverse, sont qualifiées de renversables, et non de réversibles. Celles-ci ne se réalisent pas à la fois parce que les conditions énergétiques pour les deux réactions, directe et inverse, sont totalement différentes. Pourtant, la majorité des réactions sont irréversibles- nonrenversables.

Dans ce travail nous nous proposons de mettre en évidence la différence entre les réactions réversibles et les réactions renversables. Nous allons analyser également du point de vue de la thermodynamique les réactions irréversibles. Pour cela, nous analyserons les grandeurs thermodynamiques et cinétiques qui déterminent la réversibilité, la renversabilité ou l'irréversibilité des réactions. Nous allons considérer que la différence finie entre l'énergie de Gibbs à l'état d'équilibre, G_{eq} , et l'énergie de Gibbs initiale, G_i , des réactifs, c-à-d $\Delta G = G_{eq} - G_i$ peut être utilisé comme une grandeur thermodynamique qui indique si l'état initial se trouve dans le voisinage de l'état d'équilibre ou, au contraire, loin d'équilibre. Conformément au principe de la réversibilité microscopique, si l'état initial se trouve dans le voisinage d'équilibre les processus sont réversibles.⁴⁻⁹ Lorsque, l'état initial se trouve loin d'équilibre les processus sont irréversibles.^{1,2,4-11} Donc, si la différence finie a une valeur petite négative, $\Delta G = G_{eq} - G_i \cong -RT$, alors l'état

$$G = \sum_{i=1}^4 n_i \mu_i = \sum_{i=1}^4 n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^4 n_i (G_{mi}^0 + RT \ln x_i) = \sum_{i=1}^4 n_i G_{mi}^0 + RT \sum_{i=1}^4 n_i \ln x_i \quad (2)$$

où $\mu_i = \bar{G}_i$, G_{mi}^0 et x_i représentent respectivement : l'énergie de Gibbs molaire partielle, l'énergie molaire standard de Gibbs et la fraction molaire du composé i .

$$n_{R_1} = n_{R_2} = (1 - \xi), \quad n_{P_3} = n_{P_4} = \xi \Rightarrow x_{R_1} = x_{R_2} = \frac{1 - \xi}{2}; \quad x_{P_3} = x_{P_4} = \frac{\xi}{2} \quad (3)$$

A l'aide de (3), l'expression (2) devient:

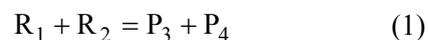
$$G_{(\xi)} = (1 - \xi) (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) + \xi (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) + 2RT \left[(1 - \xi) \ln \left(\frac{1 - \xi}{2} \right) + \xi \ln \left(\frac{\xi}{2} \right) \right] \quad (4)$$

Cette relation représente l'expression de l'énergie de Gibbs du système (S) fermé, lors de son

initiale d'énergie G_i des réactifs se trouve dans le voisinage de l'équilibre et en conséquence la réaction directe est réversible avec la réaction inverse. Mais, si la différence finie a une grande valeur négative, $\Delta G = G_{eq} - G_i \ll -RT$ alors l'état initial, d'énergie G_i des réactifs, se trouve loin d'équilibre et, donc, la réaction directe est totalement irréversible. Aussi, nous allons considérer que les réactivités des partenaires de réaction peuvent être utilisés comme des grandeurs cinétiques pour caractériser la réversibilité ou l'irréversibilité des réactions. Les énergies de formation de Gibbs représentent une mesure de la réactivité. En effet, une petite différence entre les réactivités des produits et les réactivités des réactifs détermine la réversibilité des réaction. Au contraire, une grande différence détermine l'irréversibilité des réactions.

QUELQUES ASPECTS THERMODYNAMIQUES DES REACTIONS CHIMIQUES

Afin de simplifier les calculs, sans à perdre de généralisation, nous allons considérer dans ce qui suit la réaction :



L'expression de l'énergie de Gibbs d'un système chimique fermé (S) constitué de R_1 , R_2 , P_3 et P_4 est donnée par^{8,12,13}

Si, à l'état initial : $n_{oR_1} = n_{oR_2} = 1$ mol et $n_{oP_3} = n_{oP_4} = 0$, et en notant ξ l'avancement de la réaction (1) alors, conformément l'expression $n_i = n_{oi} + \nu_i \xi$, à chaque instant on a :

évolution due à (1) vers l'état d'équilibre en fonction de l'avancement ξ avec $0 \leq \xi \leq 1$.

Quand $\xi \rightarrow 0$ (état initial),

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} G(\xi) = (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) + 2RT \ln 0,5 = G_1^0 + G_1^{mel} = G_1 \quad (5)$$

Quand $\xi \rightarrow 1$ (état final si la réaction est totale),

$$\lim_{\xi \rightarrow 1} G(\xi) = (G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) + 2RT \ln 0,5 = G_2^0 + G_2^{mel} = G_2 \quad (6)$$

Dans (5) et (6), G_1^{mel} et G_2^{mel} représentent respectivement les énergies de Gibbs de mélange, négatives, des réactifs (R_1+R_2) avant réaction et des produits (P_3+P_4), après la réaction supposée totale. Les grandeurs G_1^0 , G_2^0 , G_1^{mel} , G_2^{mel} , G_1 et

G_2 apparaissent sur la représentation de $G(\xi) = f(\xi)$ (figures 1 et 2).

A l'état d'équilibre l'énergie de Gibbs prend la valeur minimale et donc, la dérivée au premier ordre de G donnée par l'expression (4) s'annule :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P(\text{éq})} &= (\Delta_r G_{T,P})_{\text{éq}} = - (A)_{\text{éq}} = \left[(G_{mP_3}^0 + G_{mP_4}^0) - (G_{mR_1}^0 + G_{mR_2}^0) \right] + \\ &+ RT \ln \left(\frac{\xi_{\text{éq}}}{1 - \xi_{\text{éq}}} \right)^2 = 0 \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (7)$$

Dans l'équation (7), $(A)_{\text{éq}}$ représente l'affinité chimique à l'état d'équilibre.

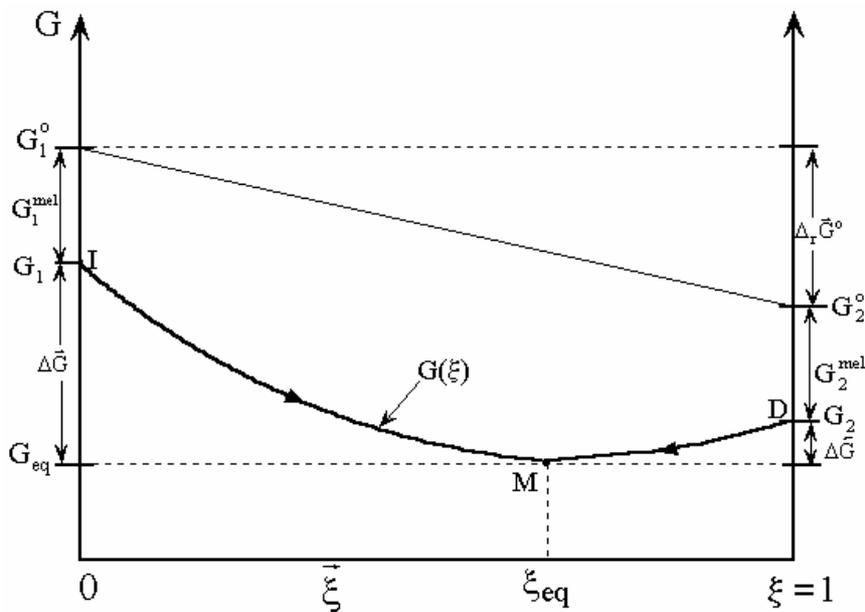


Fig. 1 – Profil de l'énergie de Gibbs en fonction de l'avancement de la réaction, $G = f(\xi)$, dans le cas des réactions réversibles.

Parce que les énergies de Gibbs molaires ne sont pas connu on peut exprimer (7) à l'aide des

énergies de formation standard de Gibbs et en déduire :

$$\left[(\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0) \right] = \Delta_r G^0 = -RT \ln \left[\frac{\xi_{\text{éq}}}{1 - \xi_{\text{éq}}} \right]^2 = -RT \ln K \quad (8)$$

A partir de (8) on obtient:

On distinguera les cas suivants⁹:

$$\xi_{\text{éq}} = \frac{\exp(-\Delta_r G^0 / 2RT)}{1 + \exp(-\Delta_r G^0 / 2RT)} \quad (9)$$

$$|\Delta_r G^0| \cong RT \Rightarrow 0 < \xi_{\text{éq}} < 1 \quad (10)$$

$$|\Delta_r G^0| \gg RT \Rightarrow \xi_{eq} = 1 - \varepsilon \quad (\varepsilon \text{ est un petit infini}) \quad (11)$$

$\Delta_r G^0$ peut être positif ou négatif dans le cas (10) correspond à $|\Delta_r G^0| \cong RT$. Quand $|\Delta_r G^0| \gg RT$, mais dans le cas (11), $\Delta_r G^0 \ll 0$. La figure 1 $G(\xi)$ est représenté comme sur la figure 2.

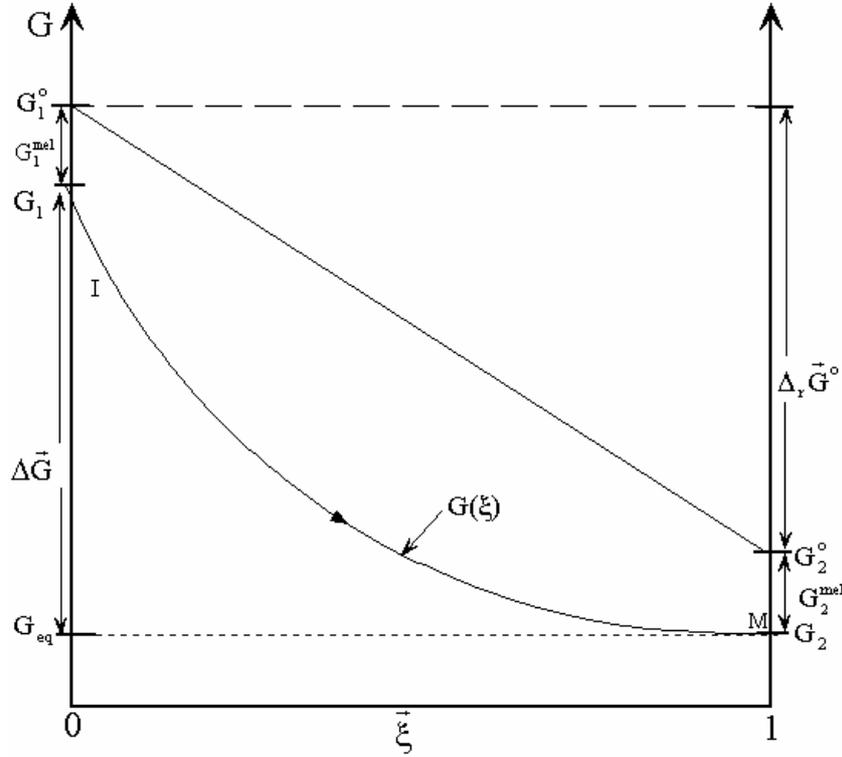


Fig. 2 – Profil de l'énergie de Gibbs en fonction de l'avancement de la réaction, $G = f(\xi)$, dans le cas des réactions irréversibles.

Sur la figure 1 la courbe IMD présente un minimum lorsque $0 < \xi_{eq} < 1$, alors que sur la figure 2, la courbe IM est minimale quand $\xi \rightarrow 1$. Dans ce cas, $\xi_{eq} = 1 - \varepsilon$.

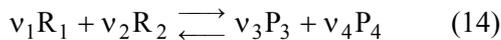
La variation finie de $G(\xi)$ qui accompagne l'évolution de la réaction entre $\xi = 0$ et $\xi = \xi_{eq}$ est :

$$\Delta \bar{G} = G_{(\xi_{eq})} - G_1 = \bar{\xi}_{eq} \Delta_r G^0 + RT \left[\ln(1 - \bar{\xi}_{eq})^2 + \bar{\xi}_{eq} \ln \left(\frac{\bar{\xi}_{eq}}{1 - \bar{\xi}_{eq}} \right)^2 \right] \quad [J] \quad (12)$$

En prenant en considération (8) l'équation (12) devient :

$$\Delta \bar{G} = 2RT \ln(1 - \bar{\xi}_{eq}) \quad (13)$$

L'équation (13) est valable pour une réaction de type (1). Pour la réaction générale,



l'équation (13) devient :

$$\Delta \bar{G} = RT \ln \left[\frac{(1 - \bar{\xi}_{eq})}{1 + \frac{\bar{\xi}_{eq} \sum v_i}{v_1 + v_2}} \right]^{(v_1 + v_2)} \quad (15)$$

$\Delta \bar{G}$ de (13) ou (15) représente la variation finie de l'énergie de Gibbs lorsque la réaction comme un tout avance vers l'état d'équilibre de gauche à droit. En remplaçant (9) dans l'équation (13) nous avons :

$$\Delta \vec{G} = G_{\text{eq}} - G_1 = 2RT \ln \left[\frac{1}{1 + \exp(-\Delta_r G^0 / 2RT)} \right] \quad (16)$$

Dans la suite, nous allons analyser la variation $\Delta \vec{G}$, donné par (16), en prenant en considération les deux cas, (10) et (11).

- **Le cas** $|\Delta_r G^0| \cong RT$, lorsque $0 < \xi_{\text{eq}} < 1$.

Dans ce cas, à partir de (16) on obtient :

$$\Delta \vec{G} = G_{\text{eq}} - G_1 \cong -RT \quad (17)$$

ou

$$G_1 \cong G_{\text{eq}} + RT \quad (18)$$

L'équation (18) reste valable même pour la réaction générale (14).

Conformément à (18), l'état initial d'énergie donné par (5):

$$G_1 = G_{\text{mR}_1}^0 + G_{\text{mR}_2}^0 + 2RT \ln 0,5$$

se trouve dans le voisinage de l'état d'équilibre, G_{eq} , caractérisé par une petite énergie. Il en résulte que les énergies molaires standard de Gibbs des réactifs, $G_{\text{mR}_1}^0$ et $G_{\text{mR}_2}^0$, sont petites et donc, à la formation des réactants R_1 et R_2 on a éliminé une grande quantité d'énergie libre de Gibbs. Mais, l'énergie libre de Gibbs éliminé représente exactement l'énergie de Gibbs de formation, $\Delta_f G_i^0$. C'est pourquoi, les énergies libres de formation, $\Delta_f G_i^0$, représente une mesure de la réactivité. Plus l'énergie de Gibbs de formation, $\Delta_f G_i^0$, est grande (négative), plus l'énergie

$$-(\Delta_r G)_{T,P} = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = (A)_{T,P} = RT \ln K \frac{\prod (c_{R_i})^{v_i}}{\prod (c_{P_i})^{v_i}} \quad [\text{J/mol}] \quad (21)$$

L'équation (21) indique le sens de l'évolution de la réaction réversible (20) à $T=\text{const.}$, de gauche à droit ou de droit à gauche, tout dépend des concentrations à chaque instant.

- **Le cas** $|\Delta_r G^0| \gg RT \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 1 - \varepsilon$ (ξ_{eq} est très proche de 1)

Dans ce cas, à partir de (16) on a :

$$\Delta \vec{G} = (G_{\text{eq}} - G_1) \ll -RT \quad (22)$$

ou

$$G_1 \gg (G_{\text{eq}} + RT) \quad (23)$$

Conformément à (23), l'état initial d'énergie (5),

molaires de Gibbs, G_{mi}^0 , est petite et, donc, la réactivité du composé i est petite.

Lorsque la réaction se réalise entre P_3 et P_4 , en utilisant les mêmes considérations on a:

$$\Delta \vec{G} = G_{\text{eq}} - G_2 \cong -RT$$

ou

$$G_2 \cong G_{\text{eq}} + RT \quad (19)$$

En prenant en considération (18) et (19) il en résulte que les deux états énergétiques initiaux, G_1 et G_2 , se trouvent dans le voisinage de l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas, conformément au principe de la réversibilité microscopique les deux réactions, directe et inverse, se réalisent simultanément, dans les mêmes conditions énergétiques. Donc, les deux réactions sont réversibles:



Sur la figure 1 on observe qu'existe une "chute" d'énergie entre l'état initial (point I d'énergie G_1) et l'état d'équilibre (point M d'énergie G_{eq}), avec $\Delta \vec{G} = (G_{\text{eq}} - G_1) < 0$. De même $\Delta \vec{G} = (G_{\text{eq}} - G_2) < 0$. Ceci montre que la réaction (20) pourrait se dérouler simultanément dans les deux sens, direct et inverse, au moins du point de vue de la thermodynamique.

Pour les réactions réversibles à $T=\text{const.}$, l'isotherme de réaction de van't Hoff s'exprime par^{8,14}:

$$G_1 = G_{\text{mR}_1}^0 + G_{\text{mR}_2}^0 + 2RT \ln 0,5$$

se trouve loin d'équilibre, G_{eq} . Il en résulte que les énergies molaires standard de Gibbs des réactifs, $G_{\text{mR}_1}^0$ et $G_{\text{mR}_2}^0$, sont grandes et donc, à la formation des réactants R_1 et R_2 on a éliminé une petite quantité d'énergie libre de Gibbs ou, même, on a enmagasiné d'énergie de Gibbs, lorsque $\Delta_f G_i^0 > 0$. En conséquence, les réactants ont une grande réactivité.

En effet, quand ξ_{eq} est très proche de 1, en accord avec (4) et (6), $G_{\text{eq}} \cong G_2$ et donc, l'énergie de (S) à

l'équilibre est égale à l'énergie du mélange des produits P_3 et P_4 (fig. 2). Ces derniers ne réagissent donc pas puisqu'ils se trouvent à l'équilibre ou dans un état très voisin de l'équilibre. Le profil de la fonction $G(\xi)$ de la figure 2 correspond à une réaction irréversible. La "chute" de l'énergie du système lors de la réaction inverse est $\Delta\bar{G} = G_{\text{eq}} - G_2 \approx 0$ et cette dernière n'a donc pas lieu (v. (31)).

Jusqu'ici nous avons trouvé les conditions thermodynamiques qui indiquent la possibilité de réalisation des réactions réversibles et irréversibles. Dans la suite nous nous proposons d'aborder la réversibilité et l'irréversibilité des réactions du

$$\bar{v} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi^+}{dt} - \frac{d\xi^-}{dt} = v^+ - v^- = k^+ \prod_{i=1}^2 (c_{R_i})^{v_i} - k^- \prod_{i=3}^4 (c_{P_i})^{v_i} \quad (24)$$

Dans (24) nous considérons que \bar{v} [mol/L.s] et ξ [mol/L] sont des grandeurs intensives. De plus, les deux réactions, directe et inverse, sont élémentaires et donc la molécularité = l'ordre partiel de réaction.

À l'état d'équilibre, conformément à (7), $(\partial G / \partial \xi)_{\text{eq}} = (\Delta_r G)_{\text{eq}} = -A_{\text{eq}} = 0$ et donc, $\bar{v} = 0$.

À l'équilibre (24) s'écrit :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = -\Delta_r G = RT \ln \frac{k^+ \prod (c_{R_i})^{v_i}}{k^- \prod (c_{P_i})^{v_i}} = RT \ln \frac{v^+}{v^-} \quad (26)$$

Parce que l'équation (26) a été obtenue en supposant que la réaction (20) est réversible alors, dans

point de vue de la réactivité cinétique des partenaires de réaction chimique.

ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS

Dans le cas des réactions pour lesquelles $0 < \xi_{\text{eq}} < 1$ lorsque $\Delta\bar{G} = (G_{\text{eq}} - G_1) < 0$ et aussi, $\Delta\bar{G} = (G_{\text{eq}} - G_2) < 0$ (v. fig. 1) la vitesse effective (la résultante) avec laquelle la réaction réversible (20), comme un tout, avance vers l'état d'équilibre est donnée par^{1,4,5,9,11,15}.

$$\frac{k^+}{k^-} = \frac{\prod (c_{P_i})_{\text{eq}}^{v_i}}{\prod (c_{R_i})_{\text{eq}}^{v_i}} = K \quad (25)$$

En remplaçant (25) dans (21) on obtient l'expression de l'affinité $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)$ en fonction des vitesses de réaction, directe et inverse, à chaque instant donné:

l'équation (26) c'est incorporé le principe de la réversibilité microscopique.^{4,5,8}

En considérant (8) et (25) on obtient :

$$\Delta_r G^0 = (\Delta_f G_{P_3}^0 + \Delta_f G_{P_4}^0) - (\Delta_f G_{R_1}^0 + \Delta_f G_{R_2}^0) = -RT \ln \frac{k^+}{k^-} = -RT \ln \left(\frac{\xi_{\text{eq}}}{1 - \xi_{\text{eq}}} \right)^2 \quad (27)$$

L'équation (27) met en connexion les grandeurs thermodynamiques avec les grandeurs cinétiques. En effet, comme nous avons déjà dit, les énergies de Gibbs standard de formation représentent une mesure de la réactivité chimique des participants à la réaction. Mais, également les constantes de vitesse expriment une mesure de la réactivité chimique des partenaires de réaction ($R_1 + R_2$) ou

($P_3 + P_4$). Parce que, dans le cas $0 < \xi_{\text{eq}} < 1$, la variation $|\Delta_r G^0|$ a une valeur petite ($|\Delta_r G^0| \cong RT$) il en résulte que les réactivités des produits (P_3 et P_4) sont proches des réactivités des réactifs (R_1 et R_2) et, aussi, les constantes de vitesses, k^+ et k^- sont comparables (v. (27)).

Ces aspects déterminent que les énergies d'activations E_a^+ et E_a^- seront comparables (fig. 3). D'autre part, parce que la réaction se déroule dans

le voisinage de l'équilibre thermodynamique, la distribution Maxwell - Boltzmann des molécules après des énergies est peu affectée¹⁶.

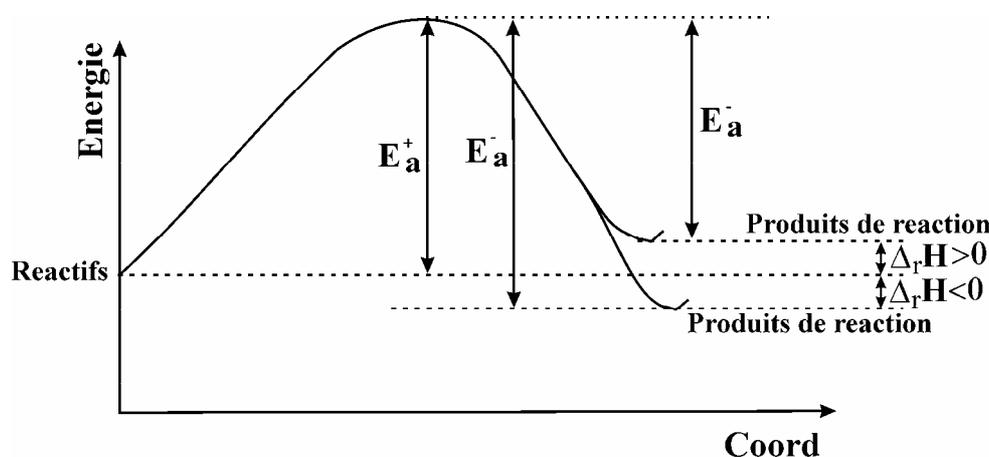


Fig. 3 – Variation d'énergie potentielle du système reactant en fonction de la coordonnée de réaction.

En conséquence, le fait que les valeurs de $\Delta\bar{G}$ et $\Delta\bar{G}$ soient faibles et comparables, (fig. 1) détermine des conditions énergétiques voisines (E_a^+ voisin de E_a^-) pour les réactions directe et inverse ayant lieu dans le même milieu. En effet, conformément à la distribution Maxwell - Boltzmann, toujours va exister une fraction n_i^*/n_0 des réactifs et des produits donné par

$$n_i^*/n_0 = \exp(E/RT) \quad (28)$$

avec une énergie suffisante, $E \geq E_a^+$ ou $E \geq E_a^-$, pour que les réactions inverse et directe se déroulent simultanément.

Donc, la réaction inverse commence à se dérouler simultanément avec la réaction directe aussitôt que la fraction de molécules de produits satisfait la condition (28). Par cette analyse nous avons prouvé par la voie cinétique que les deux réactions, directe et inverse, se déroulent à la fois.

Il faut souligner que, si la réaction est réalisée expérimentalement à partir de R_1 et de R_2 , on a la réaction entre P_3 et P_4 bien que l'on soit en permanence sur la branche IM de la figure 1.

Dans le tableau 1 on donne les valeurs $\Delta\bar{G} = (G_{eq} - G_1) < 0$ et $\Delta\bar{G} = (G_{eq} - G_2) < 0$ pour quelques réactions. Les valeurs négatives et faibles de $\Delta\bar{G}$ et de $\Delta\bar{G}$ correspondent à des réactions opposées qui se déroulent simultanément au voisinage de l'équilibre, que la réaction soit réalisée à partir de R_1 et R_2 ou de P_3 et P_4 .

Dès que l'état d'équilibre est atteint, les valeurs des concentrations des produits et réactifs fluctuent autour des concentrations d'équilibre. A l'état d'équilibre les deux "réactions opposées" se symbolisent par¹⁵:



Il faut observer que les processus de fluctuation autour de l'équilibre sont totalement réversibles ($dS_{eq} = 0$) alors que les réactions chimiques réversibles (opposées) qui se déroulent simultanément pendant de l'évolution vers l'état d'équilibre possède une variation d'entropie donnée par^{8,17}

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{milieu} = -\frac{\Delta G}{T} \quad (30)$$

Dans cette équation, ΔS_{univ} représente la variation de l'entropie globale, système et milieu, et $\Delta G = G_{eq} - G_{i(i=1,2)}$ représente la variation finie de l'énergie de Gibbs qui se trouve dans le tableau 1. On observe que les variations ΔS_{univ} sont positives mais petites, ce qui confirme que les réactions réversibles se réalisent dans le voisinage de l'état d'équilibre où la dissipation de l'énergie de Gibbs est petite.⁹⁻¹¹ Cette analyse montre que l'état d'équilibre impose la réversibilité, mais que la réversibilité est présente également hors de l'équilibre.¹⁸

Les réactions réversibles soumises au principe de réversibilité microscopique se caractérisent par

quelques propriétés essentielles, expérimentalement, bien connu :¹⁹

a) si la réaction directe passe par certains d'intermédiaires alors la réaction inverse passe également par ces d'intermédiaires; b) si la réaction se déroule avec un mécanisme réactionnel, la

réaction inverse se réalise elle aussi par le même mécanisme ; c) si la réaction se réalise dans la présence d'un catalyseur alors, la réaction inverse se déroule elle aussi en présence du même catalyseur.

Tableau 1

Quelques exemples des réactions réversibles avec les grandeurs thermodynamique respectives

Réactions	$\Delta_r \bar{G}^0 = -RT \ln K$ (J/mol)	T(K)	$\bar{\xi}_{eq}$	$\Delta \bar{G} = G_{eq} - G_1$ (J)	$\Delta \bar{S}_{univ} = -\Delta \bar{G} / T$ (J/K)
$R_1 + R_2 \xrightarrow{\quad} P_3 + P_4$	$\Delta_r \bar{G}^0 = -RT \ln K$		$\bar{\xi}_{eq}$	$\Delta \bar{G} = G_{eq} - G_1$	$\Delta \bar{S}_{univ} = -\Delta \bar{G} / T$
$P_3 + P_4 \xrightarrow{\quad} R_1 + R_2$	$\Delta_r \bar{G}^0 = -RT \ln 1/K$		$\bar{\xi}_{eq}$	$\Delta \bar{G} = G_{eq} - G_2$	$\Delta \bar{S}_{univ} = -\Delta \bar{G} / T$
$CH_3COOH_{(l)} + HOC_2H_5_{(l)} \xrightarrow{\quad}$ $CH_3COOC_2H_5_{(l)} + H_2O_{(l)}$	-4299,00	373	0,6666	-6814,48	+18,26
$CH_3COOC_2H_5_{(l)} + H_2O_{(l)} \xrightarrow{\quad}$ $CH_3COOH_{(l)} + HOC_2H_5_{(l)}$	+4299,00	373	0,3333	-2515,41	+6,74
$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \xrightarrow{\quad}$ $CO_2_{(g)} + H_2_{(g)}$	-5122,91	960	0,5795	-13828,81	+14,40
$CO_2_{(g)} + H_2_{(g)} \xrightarrow{\quad}$ $CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	+5122,91	960	0,4205	-8709,518	+9,07
$N_2O_{4(g)} \xrightarrow{\quad}$ $2NO_{2(g)}$	-6121,86	373	0,8010	-6831,12	+18,14
$2NO_{2(g)} \xrightarrow{\quad}$ $N_2O_{4(g)}$	+6121,86	373	0,1990	-726,21	+1,94
$PCl_5_{(g)} \xrightarrow{\quad}$ $PCl_3_{(g)} + Cl_2_{(g)}$	-2507,24	523	0,8000	-9554,02	+18,26
$PCl_3_{(g)} + Cl_2_{(g)} \xrightarrow{\quad}$ $PCl_5_{(g)}$	+2507,24	523	0,2000	-1024,29	+1,95
$I_2_{(g)} + H_2_{(g)} \xrightarrow{\quad}$ $2HI_{(g)}$	-23590,33	731	0,7769	-18234,24	+24,94
$2HI_{(g)} \xrightarrow{\quad}$ $I_2_{(g)} + H_2_{(g)}$	+23590,33	731	0,2231	-3068,46	+4,19
$CH_3(CH_2)_2CH_3 \rightleftharpoons$ $CH_3 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} - CH_3$	-4300,00	373	0,8000	-4991,53	+13,38
$CH_3 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} - CH_3 \rightleftharpoons$ $CH_3(CH_2)_2CH_3$	+4300,00	373	0,2000	-691,99	+1,85
$CH_4_{(g)} + 2O_2_{(g)} \rightarrow$ $CO_2_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$	-818166,66	298	$\cong 1$	-818166,66	+2745,52
La réaction inverse ne se réalise pas.		298	0	0	

Toutes ces caractéristiques prouvent que la réaction directe et la réaction inverse suivent le même chemin réactionnel, c'est à dire le chemin IMD - DMI. Dans ce travail, ces propriétés sont mieux mis en évidence.

RÉACTIONS RENVERSABLES ET IRRÉVERSIBLES

Lorsque

$$\Delta \bar{G} = G_{eq} - G_1 = G_2 - G_1 = \Delta_r \bar{G}^0 \ll 0$$

($|\Delta_r \bar{G}^0| \gg RT$), $\bar{\xi}_{eq}$ est proche de 1, et la réaction se déroule seulement dans le sens direct

(fig. 2). La réaction inverse ne se déroule pas dans les mêmes conditions énergétiques parce qu'il n'existe plus une "chute" d'énergie de Gibbs. En effet,

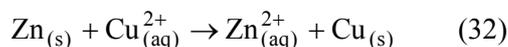
$$\Delta \bar{G} = G_{eq} - G_2 = G_2 - G_2 = 0 \quad (31)$$

Donc, jamais la réaction inverse entre P_3 et P_4 ne se réalise dans les mêmes conditions énergétiques. En revanche, si le système reçoit d'énergie de l'extérieur, quelques unes des réaction se peuvent inverser. Par exemple les réactions qui se déroulent dans la pile Daniel ou dans l'accumulateur à plomb. Pourtant, même dans ces cas on ne peut pas affirmer que la réaction inverse est réversible avec la réaction directe parce que les

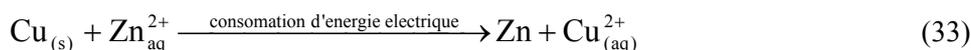
deux réactions ne se déroulent simultanément et ni dans les mêmes conditions énergétiques.

Nous considérons que ces réactions sont des réactions irréversibles - renversables où en bref, réactions renversables et non réversibles.

Dans la suite nous allons analyser les réactions dans la pile Daniel dont l'équation de la réaction est, dans le sens direct :



La variation d'énergie de Gibbs standard a la valeur:



La réaction inverse se réalise avec une grande consommation d'énergie électrique et dans les systèmes créés par homme pendant que la réaction directe se réalise spontanément même par l'immersion d'une barre de Zn dans une solution de CuSO_4 . Donc, les deux réactions (32) et (33) ne sont pas réversibles mais renversables. La même analyse peut être fait pour les réactions dans l'accumulateur à Pb.

$$\Delta_r G_{298}^0 = -818166,66\text{J} \Rightarrow K = \exp(-\Delta_r G^0 / RT) = e^{330,16} \quad (35)$$

Si $n_{\text{CH}_4} = 1 - \xi$, $n_{\text{O}_2} = 2(1 - \xi)$, $n_{\text{CO}_2} = \xi$ et $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi$

et $x_{\text{CH}_4} = (1 - \xi)/3$; $x_{\text{O}_2} = 2(1 - \xi)/3$; $x_{\text{CO}_2} = \xi/3$ et $x_{\text{H}_2\text{O}} = 2\xi/3$

alors, dans ce cas, l'expression (2) prend la forme:

$$G_{(\xi)} = (1 - \xi) \left[G_{\text{mCH}_4}^0 + 2(1 - \xi) G_{\text{mO}_2}^0 + \xi G_{\text{mCO}_2}^0 + 2\xi G_{\text{mH}_2\text{O}}^0 \right] + RT \left[(1 - \xi) \ln \frac{1 - \xi}{3} + 2(1 - \xi) \ln \frac{2(1 - \xi)}{3} + \xi \ln \frac{\xi}{3} + 2\xi \ln \frac{2\xi}{3} \right] \quad (36)$$

Parce que, pour telle réaction, $\xi \rightarrow 1$ alors, l'équation (36) devient:

$$\lim_{\xi \rightarrow 1} G_{(\xi)} = G_{\text{mCO}_2}^0 + 2G_{\text{mH}_2\text{O}}^0 + RT \left(1 \ln \frac{1}{3} + 2 \ln \frac{2}{3} \right) = G_{\text{eq}} = G_2 \quad (37)$$

D'où

$$\Delta \bar{G} = G_{\text{eq}} - G_1 = G_2 - G_1 = G_2^0 - G_1^0 = \left(\Delta_r G_{\text{CO}_2}^0 + 2\Delta_r G_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right) - \Delta_r G_{\text{CH}_4}^0 = -818166,66\text{J}$$

Pour la réaction inverse on a (31) :

$$\Delta \bar{G} = G_{\text{eq}} - G_2 = G_2 - G_2 = 0.$$

Parce que, $G_{\text{eq}} = G_2$ alors $\Delta \bar{G} = 0$ est donc, comme on observe de la fig. 2 il n'existe plus une "chute" d'énergie pour que la réaction inverse se dérouler. Pour inverser la réaction (34) il faudrait que les produits de réactions CO_2 et H_2O (deux

$$\Delta_r G^0 = -zFE^0 = -2 \times 9,65.10^4 \times 1,10 = -212 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Elle est plus grande en valeur absolue que celle des exemples de réactions réversibles donnés dans le tableau 1. La réaction (32) peut être renversée avec une électrolyse, par application à ses électrodes une tension de signe contraire et un peu plus grande que celle de la pile. Dans ce nouveau sens directe l'équation décrivant la transformation s'écrit :

Lorsque $\Delta \bar{G} = G_{\text{eq}} - G_1 = \Delta_r \bar{G}^0$ est très grande et négative, les réactions sont irréversibles - nonrenversables ou en bref, irréversibles. Dans la suite nous analyserons une telle réaction, la réaction de combustion à $T = 298\text{K}$:



composées extrêmement stables thermodynamiques) recevoir d'énergie de l'extérieur. Pourtant, même si les énergies des molécules de CO_2 et H_2O sont élevées jusqu'a l'état énergétique nécessaire, en partant de CO_2 et H_2O il ne résulte jamais seulement CH_4 et H_2O , parce que à la grande température, $T = 1200\text{K}$, on ouvert plusieurs canaux de réaction, et donc on obtient plusieurs composés, pas seulement CH_4 et H_2O .

CONCLUSIONS

Nous avons montré que la réversibilité, la renversabilité et l'irréversibilité des réactions sont déterminées par la différence entre l'énergie de Gibbs à l'état d'équilibre et à l'état initial des réactifs. Mais, cette différence détermine la différence entre les réactivités des réactifs et produits. Si les réactivités des réactifs sont petites alors les produits ont, aussi, les réactivités petites. Mais, si les réactivités des réactifs sont grandes alors les produits ont les réactivités très petites (v. la réaction (34)).

Comme nous avons le trouvé il y a une grande différence entre les réactions réversibles, qui se réalisent simultanément, naturel, et les réactions renversables. De plus, nous avons mis en évidence la différence entre les réactions renversables et les réactions irréversibles.

BIBLIOGRAPHIE

1. I. Prigogine, "Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles" Dunod, Paris, 1968, p. 55.
2. A. Katchalsky et P. Curran, "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics" Harvard University Press, 1967, p. 95.
3. A. Messiah, "Mécanique quantique", tome II, Dunod, Paris, 1964, p. 715.
4. D. Kondepudi et I. Prigogine, "Modern Thermodynamics" John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1998, p. 354 - 356 et 367.
5. G. Bourceanu et A. Bîrzu, "Termodinamica evoluției și dinamică neliniară" Matrix - Rom, București, 2004, p. 29.
6. Y. Demirel et S.I. Sandler, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 31-34.
7. Y. Demirel, "Nonequilibrium Thermodynamics" Elsevier, 2002, p. 3 et 60.
8. G. Bourceanu, "Fundamentele termodinamicii chimice" Editia II, Ed. Univ. "Al. I. Cuza" Iași, 2005, p. 436 et 502.
9. G. Bourceanu, P. Joulain et V. Locquet, *Entropie*, **1992**, *170*, 120.
10. G. Nicolis et I. Prigogine, "Self Organization in Nonequilibrium Systems", John Wiley & Sons, New York, 1977, p. 49.
11. P. Glandsdorff et I. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuation", John Wiley & Sons, New York, 1978, p. 30.
12. S. I. Sandler, "Chemical and Engineering Thermodynamics" Second edition, John Wiley & Sons, New York, 1989, p. 496.
13. J. J. Mac Donald, *J. Chem. Educ.*, **1990**, *67*, 381.
14. P. W. Atkins, "Physical Chemistry" (fifth edition), Oxford University Press, 1994, p. 248.
15. R. Mahé et J. Fraissard, "Equilibres chimiques en solution aqueuse", Masson, Paris, Milan, 1989, p. 3 et 5.
16. H. J. Kreuzer, "Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations", Clarendon Press, Oxford, 1981, p. 3.
17. N. C. Craig, B. J. Brown, *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, *9*, 793.
18. E. N. Yeregin, "Fundamentals of Chemical Thermodynamics", Mir Publishers Moscow, 1986, p. 85.
19. J. Fraissard, "Cours de Chimie - physique", vol. 1, Presses Universitaires de France, Paris, 1983, p. 140.