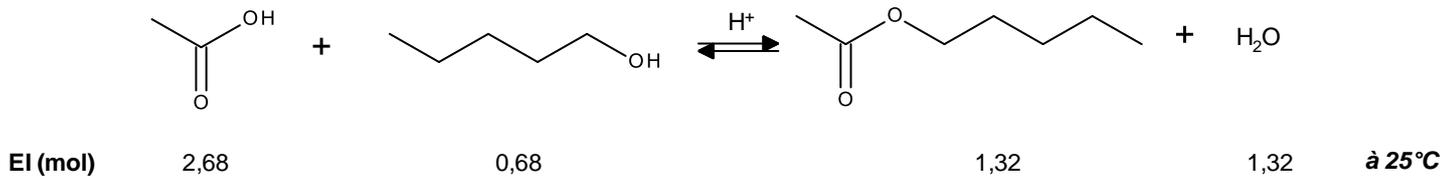


Chapitre 6 : Evolution et équilibre d'un système chimique

I. Exemple d'étude



- Le système chimique est-il à l'équilibre ?
- S'il n'est pas à l'équilibre, dans quel sens évolue le système chimique ? Quel sera alors l'état d'équilibre ?

II. Critère d'évolution et d'équilibre d'un système siège d'une réaction chimique (T et P constantes)

1. Rappels

- **Rappel :** $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$ avec $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$
- **Hypothèses d'étude :**
 - $P_{\text{ext}} = \text{cste}$ et $T_{\text{ext}} = \text{cste}$
 - Equilibres mécanique et thermique entre le système et l'extérieur, i.e. $P = P_{\text{ext}} = \text{cste}$ et $T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$, la **transformation** étudiée est donc **isotherme et isobare**.
 - Le système n'échange aucun autre travail que celui des forces pressantes avec l'extérieur ($W' = 0$).
 - L'évolution du système est modélisée par une seule réaction chimique : $0 = \sum \nu_i A_i$
- **Conséquences :**
 - L'évolution spontanée du système est caractérisée par : $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = -T\delta S_c < 0$
 - A l'équilibre : $dG_{T,P} = 0 \Rightarrow \Delta_r G = 0$

2. Sens d'évolution spontanée d'un système chimique initialement hors équilibre

2. Condition d'équilibre

3. Illustration graphique

IV. Etude de l'équilibre chimique

1. Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction du quotient réactionnel

2. Constante d'équilibre $K^0(T)$

3. Conséquence : « possibilité » thermodynamique d'une réaction chimique

- Expression de l'enthalpie libre en fonction de K^0 et Q

- Conséquences :

_____ → Q

- **Application à l'exemple de l'estérification**

$$K^0(298) =$$

$$Q =$$

Conclusion sur le sens d'évolution :

4. Variation de $K^0(T)$ avec T (dans le cadre de l'approximation d'Ellingham) : relation de Van't Hoff

- **Démonstration**

- **Application**

- **Application à l'exemple de l'estérification** (Donnée : $\Delta_r H^0 = 5,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

- Est-ce que je connais la relation entre l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ et les potentiels chimiques des espèces intervenant dans une réaction chimique ?
- Est-ce que je connais les critères d'évolution et d'équilibre (exprimés en terme de variation infinitésimale dG) d'un système modélisé par une réaction chimique ?
- Est-ce que je connais la relation entre la constante d'équilibre K^0 et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$?
- Est-ce que je connais la relation entre l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, la constante d'équilibre K^0 et le quotient réactionnel Q_r ?
- Est-ce que je sais écrire la relation de Van't Hoff ? L'utiliser dans le cadre de l'approximation d'Ellingham ?