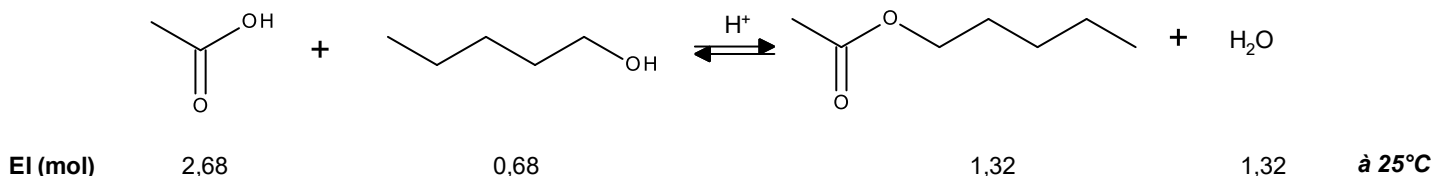


## Chapitre 6 : Evolution et équilibre d'un système chimique

### 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

#### 1. Cadre d'étude

- Equilibre mécanique  $P = P_{\text{ext}}$  et thermique  $T = T_{\text{ext}}$  avec l'extérieur ( $P_{\text{ext}}$  et  $T_{\text{ext}}$  peuvent varier mais raisonnablement pour assurer l'équilibre)
- La seule source d'irréversibilité est la réaction chimique
- 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 :  $0 = \sum \nu_i A_i$

#### 2. Relation entre enthalpie libre de réaction et entropie de création

- 1<sup>ère</sup> expression de  $dG$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi \quad \text{avec } \Delta_r G = \sum_i \mu_i dn_i = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

- 2<sup>ème</sup> expression de  $dG$

$$G = H - TS = U + PV - TS \Rightarrow dG =$$

1<sup>er</sup> principe :

2<sup>nd</sup> principe :

$$\Rightarrow dG =$$

$$\Rightarrow dG =$$

- Par identification des deux expressions de  $dG$ , l'évolution spontanée du système est caractérisée par :

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_c < 0$$

- Remarque : si T et P sont constants, alors  $dG_{T,P} = \Delta_r G d\xi = -T\delta S_c < 0$

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

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c < 0$$

Cas n°1 :

Cas n°2 :

### 4. Condition d'équilibre

Cas n°3 :

### 3. Illustration graphique pour une évolution à T et P cstes

## 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 :



- 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 ?