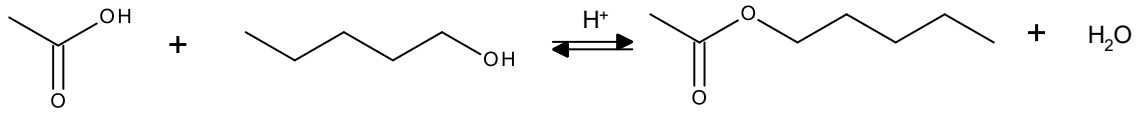
Chapitre 6 : Evolution et équilibre d'un système chimique

I. Exemple d'étude



EI (mol)	2,68	0,68	1,32	1,32	***à 25°C***

- **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 $P = P_{ext}$ et thermique $T = T_{ext}$ avec l'extérieur (P_{ext} et T_{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 : $0 = \sum \upsilon_i A_i$

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

- **1ère expression de dG**

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

- **2ème expression de dG**

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

  <u>1er principe :</u>

  <u>2nd principe :</u>

  $\Longrightarrow dG =$

  $\Longrightarrow \boldsymbol{dG} =$

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

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

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

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

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

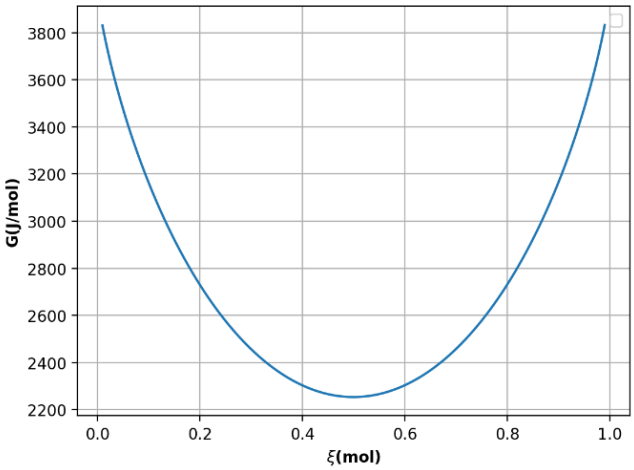
Cas n°1 :

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 : $\Delta_r H^0 = 5{,}9 kJ.mol^{-1}$)

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 ?