

# Évolution d'un système chimique – Équilibre

T1 – Thermochimie – Chapitre 4

## I. Affinité chimique $\mathcal{A}$

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = - \underbrace{\Delta_r G^0}_{=-RT \ln K^0} - RT \ln Q_r = RT \ln \frac{K^0(T)}{Q_r} \quad \text{avec} \quad Q_r = \prod a_i^{v_i}$$

Quotient réactionnel

## II. Evolution spontanée

### 1. Sens d'évolution

- $\mathcal{A} > 0 \Rightarrow \xi > 0 \Rightarrow$  sens direct
- $\mathcal{A} < 0 \Rightarrow \xi < 0 \Rightarrow$  sens indirect
- $\mathcal{A} = 0 \Rightarrow$  équilibre

### 2. Condition d'évolution spontanée

$$\text{Evolution spontanée} \Leftrightarrow dG = \Delta_r G d\xi < 0 \Leftrightarrow \mathcal{A} d\xi > 0$$

Relation de De Donder

## III. Equilibre chimique

### 1. Définition

| Un système est à l'équilibre si ses paramètres descriptions n'évoluent pas dans le temps.

$$\text{Système à l'équilibre} \Leftrightarrow G \text{ minimal} \Leftrightarrow \mathcal{A} = 0$$

### 2. Constante d'équilibre

$$K_a^0(T) = Q_{r,e} = e^{-\frac{\Delta_r G_a^0(T)}{RT}} = \prod a_{i,e}^{v_i}$$

$$a(1) = b(2) + c(3) \Rightarrow [K_1^0(T)]^a = [K_2^0(T)]^b + [K_3^0(T)]^c$$

### 3. Relation de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln K_a^0(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H_a^0(T)}{RT^2} \Leftrightarrow \ln(K_a^0(T_2)) = \ln(K_a^0(T_1)) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H_a^0(T)}{RT^2} dT$$

## IV. Utilisation de $K^0(T)$

### 1. $\xi_e$

Equation de degré n. La bonne solution respecte :

- $\mathcal{A}_{ini} > 0 \Rightarrow \xi_e > 0$
- $\mathcal{A}_{ini} < 0 \Rightarrow \xi_e < 0$
- $|\xi_e| < |\xi_{max}|$

### 2. Sens d'évolution

- $Q_{r,ini} < K^0 \Rightarrow$  sens direct
- $Q_{r,ini} > K^0 \Rightarrow$  sens indirect
- $Q_{r,ini} = K^0 \Rightarrow$  pas d'évolution

### 3. Réactions simultanées

A l'équilibre, tous les  $Q_{r_i} = K_i^0(T)$

## V. Remarques

### 1. Température d'inversion $T_i$

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0$$

On aura un meilleur rendement pour  $\Delta_r G^0(T) \ll 0$ , et un mauvais rendement pour  $\Delta_r G^0(T) \gg 0$ .

### 2. Réactions totales et impossibles

Les réactions sans solide ne peuvent pas être vraiment totales (on dit qu'elles sont quantitatives) ni vraiment impossibles.