

phases: 1^{er} et 2nd ppe de la therm, potentiel chimique, acide-base, autocatalyse
équilibre: résultat de 2 réactions simultanées dont les effets s'annulent mutuellement.

exp qualitative: équilibre entre NO_2 et N_2O_4 (g)
petit cristallin + petit entonnoir en verre + 3 seringues à haut press + capteur Cu + acide nitrique
→ 1) bain à 0°C 2) bain à 25°C 3) bain à 60°C
équilibre $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(g)$ a $\Delta H^\circ = 55,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $\Delta S^\circ = 175,8 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$ $\Rightarrow K^\circ(25^\circ\text{C}) = 0,31$ $\begin{matrix} 0,04 \\ 60 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \times 10 \\ 3,3 \end{matrix} \begin{matrix} 2 \times 10 \\ 2 \times 10 \end{matrix}$
→ chgt de brite naturellement avec met entre bains 0°C et 60°C.
ex: $\text{N}_2\text{O}_4(g) = 2\text{NO}_2(g)$ \Rightarrow composition d'un système à l'équilibre dépend de param extérieures.
→ car caractériser l'équilibre et l'évolution spontanée vers celui-ci.

I. Caractérisation de l'équilibre

1) Evolution du système

Hyp: Σ fermé, équilibre interne et externe: $p = p_{\text{ext}}, T = T_{\text{ext}}$ (on se ramène bja à ça, R' chimique est seule source d'irréversibilité)

~~1^{er} et 2nd ppe: $du = \delta Q + \delta W = p dV + T dS$~~

enthalpie $G = U + pV - TS = H - TS$ gr d'état

$dG = (T_{\text{ext}} - T) dS - (p_{\text{ext}} - p) dV + V dp - S dT - T_{\text{ext}} dS$
 $= 0$ car p et T fixés et $p = p_{\text{ext}}, T = T_{\text{ext}}$

car $dU = T dS - p dV$
 $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + dS_{\text{création d'entropie}}$

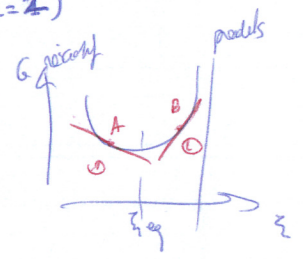
$dG = T_{\text{ext}} dS \leq 0$
2nd ppe

\Rightarrow gr d'état adaptée: G, dépend de p et T

réaction chimique: $\sum_i \nu_i A_i = 0$ (ex réaction nitro: $A_1 = \text{N}_2\text{O}_4, A_2 = \text{NO}_2, \nu_1 = -1, \nu_2 = 2$)

$dG = -S dT + V dp + \Delta G d\xi$ donc $\Delta G d\xi \leq 0$
= 0 pour une réaction irréversible, irréversible
critère d'évolution spontané.

avec $\Delta G = \left. \frac{dG}{d\xi} \right|_{p,T}$



- $\Delta G < 0 \Rightarrow d\xi > 0$ ①
- $\Delta G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$ ②
- $\Delta G = 0 \Rightarrow \xi = \xi_{\text{eq}}$ équilibre

→ expression de ΔG va être cruciale pour déterminer évolution et état d'équilibre

2) Constante d'équilibre

description: $G(T, p, \xi)$ ou $G(T, p, (m_i)_i)$ avec $m_i = m_i^\circ + \nu_i \xi$

$\Delta G d\xi = \sum_i \mu_i dm_i = \sum_i \nu_i d\xi$

Rappel: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$
donc $\Delta G = \sum_i \mu_i^\circ \nu_i + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$

à l'équilibre: $\Delta G = 0$ donc $K^\circ = \exp \left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right)$ par de définition.

$\Delta G = RT \ln \left(\frac{Q_p}{K^\circ} \right)$

exp: mesure du pKa de l'acide acétique - préparer devant juy une sol à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, mesure du pH, calcul K_a
 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$
 $K_a = \frac{x^2}{c_0 - x}$ avec $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
 $\Delta G < 0 \quad \Delta G > 0$
 $\xrightarrow{\quad} K^\circ \xleftarrow{\quad} Q_p$

Quels autres paramètres - ? T , ou à T fixe d'autres activités (mⁱ Pres).

II - Déplacement d'équilibre

1) Effet de la température

exp: $K_s(T)$ de l'acide benzoïque (liver la sol de soude !)

On trace $\ln K^\circ = f(1/T)$ → droite car approximation d'équilibre

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

général: $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ loi de Van't Hoff

noter au exp 1: explication schématisant
élévation de $T \Rightarrow$ sens onde h ν favorisée
(à Pcte!)

2) Influence de la pression

noter au exp 1: comprimer celui à T_{amb}
rigide

→ l'équilibre ne se déplace pas, mⁱ corps du même état chimique \Rightarrow plus de p^{res}
→ puis équilibre, formation N_2O_4 et dissociation du gaz.
 \Rightarrow déplacement d'équilibre.

$$Q_r = \frac{P(N_2O_4)^2}{P(N_2O)^2 P^\circ}$$

élévation de $p \Rightarrow$ mⁱ de moles de gaz

autres param: effets d'ions communs, pH...

cel: courbe variance et optimisation d'un procédé chimique \rightarrow on peut calculer précisément le nb de degrés de liberté au
lequel passer à l'équilibre.