

# TRF 13 - Equilibres chimiques

## 1 Grandeurs de réaction

- Enthalpie libre de réaction : notée  $\Delta_r G$  et définie par  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ . La différentielle de l'enthalpie est notée  $dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$
- $\Delta_r G d\xi = \delta W' - t\delta S_c$ . L'enthalpie libre de réaction est lié à la variation d'entropie.

Si l'enthalpie libre de réaction est négative, le système évolue dans le sens direct positive, le système évolue dans le sens inverse nulle alors le système est à l'équilibre

$$\text{Enthalpie de réaction} : \Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

$$\text{Entropie de réaction} : \Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

- Relation entre les grandeurs de réaction :  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$

- Calcul de l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

Où  $S_{m,i}^\circ$  est l'entropie molaire standard du constituant i.

Le signe de  $\Delta_r S^\circ$  correspond souvent à celui de la variation de la quantité de matière des gaz au cours de la réaction.

- L'enthalpie libre de réaction est linéaire : si un équilibre peut s'écrire à l'aide de deux autres alors l'enthalpie libre aussi. Si on a (3) = p(1) + q(2) alors on a  $\Delta_r G_3^\circ = p\Delta_r G_1^\circ + q\Delta_r G_2^\circ$

## 2 Constante d'équilibre

- Lien entre  $\Delta_r G$  et  $\Delta_r G^\circ$  :  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r)$

- Constante d'équilibre  $K^\circ$  :

$$\Delta_r G^\circ = RT \ln(K^\circ) \text{ soit } K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

- Si on a (3) = p(1) + q(2) alors on a  $K_3^\circ = (K_1^\circ)^p \times (K_2^\circ)^q$

## 3 Retour sur les déplacements d'équilibre

- Variance et équilibre chimique : Une rupture d'équilibre consiste en la disparition d'une des espèces présente dans un équilibre chimique. Elle peut se produire si l'opérateur choisit plus de paramètres intensifs que la variance ne le permettrait, ou si un réactif n'est pas présent en quantité suffisante

### Effet de la température

- Relation de Van't Hoff :  $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

- L'effet de la modification d'un paramètre sur la composition à l'équilibre est étudié en considérant un état initial d'équilibre, et en calculant l'enthalpie libre de réaction après perturbation :  $\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q_r}{K^\circ}\right)$ . Le critère d'évolution  $\Delta_r G \times d\xi < 0$  permet de conclure