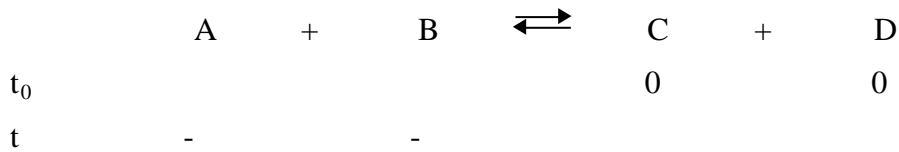


# CHIMIE GÉNÉRALE

## ÉQUILIBRES CHIMIQUES



$\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$  : coefficients stoechiométriques

$\xi$  : degré d'avancement de la réaction

Équilibre chimique : les 2 réactions inverses sont possibles dans les mêmes conditions et se produisent simultanément. Elles sont incomplètes et on atteint un état d'équilibre.

### 1. Variance du système

La variance  $v$  d'un équilibre chimique est le nombre de paramètres qu'il faut fixer pour déterminer l'équilibre.

Règle des phases :  $v = c + 2 - \phi$

$c$  : nombre de constituants indépendants =  $n - r$  avec  $n$  : nombre de constituants

$r$  : nombre de relation entre constituants

$\phi$  : correspond au 2 paramètres P et T

$\phi = 1$  : nombre de phases homogènes (2 gaz = 1 phase ; 2 liquides miscibles = 1 phase ;

2 liquides non miscibles = 2 phases ; 2 solides = 2 phases)

### 2. Enthalpie libre

$dG = V.dP - S.dT + \sum \mu_i dn_i$  (car la composition n'est plus constante,  $dn_i \neq 0$ )

à P et T constantes :  $dG = \sum \mu_i dn_i = (\nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B) d\xi = G.d\xi$

Le potentiel chimique peut être défini à partir des pressions, des fractions molaires, ou des activités.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(P_i) \quad G = (\nu_C \mu_C^0 + \nu_D \mu_D^0 - \nu_A \mu_A^0 - \nu_B \mu_B^0) + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B}$$

### 3. A l'équilibre

$$G = G^0 + RT \cdot \ln K_p = 0 \qquad G^0 = - RT \cdot \ln K_p$$

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = - \frac{d}{d T} \frac{G^0}{RT}$$

Équation de Gibbs-Helmholts :  $\frac{d}{d T} \frac{G}{T} = \frac{1}{T} \frac{G}{T} - \frac{G}{T^2} = - \frac{H}{T^2}$

Formule de Van't Hoff :  $\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{H}{RT^2}$

en utilisant les activités :  $a_i = [c_i]$  pour un composé infiniment dilué (applicable aux solutés)  
et  $a_i = 1$  pour un composé pur (applicable au solvant)

$$G = G^0 + RT \cdot \ln K_C = 0 \qquad G^0 = - RT \cdot \ln K_C$$

$$\frac{d \ln K_C}{d T} = \frac{H}{RT^2} = \frac{U}{RT^2} \quad \text{car P et V constants}$$

Relation entre  $K_p$  et  $K_C$  :  $K_p = K_C \cdot (RT)^n$

Principe de Le Chatelier : Une modification d'un facteur de l'équilibre déclenche la réaction qui, si elle se produisait seule, provoquerait une variation en sens contraire du facteur modifié.