

## Fiche de cours – Équilibre et évolution d'un système chimique

Ceci est un exemple minimal de fiche de cours concernant ce chapitre. Je vous encourage à vous en inspirer pour faire votre propre fiche (écrire votre fiche vous aidera à retenir), qui pourra être plus complète, plus personnelle, avec des schémas, des couleurs, des flèches...

### ► Déterminer la composition dans l'état final :

Retenir les définitions suivantes :

- ▷ **L'avancement maximal**  $\xi_{\max}$  : c'est l'avancement si la réaction est totale, donc si l'un des réactifs est épuisé. (Ce réactif épuisé en premier est appelé le réactif limitant.)
- ▷ **L'avancement à l'équilibre**  $\xi_{\text{éq}}$  : c'est l'avancement qui vérifie la relation  $Q_r(\xi_{\text{éq}}) = K^0(T)$ .
- ▷ **L'avancement final**  $\xi_f$  : c'est l'avancement réel une fois l'état final atteint.

Deux possibilités :

- $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$  si l'état final est état d'équilibre.  
Cas particulier : cet avancement peut-être  $\simeq \xi_{\max}$  si la réaction est quasi-totale (donc si  $K^0 \gg 1$ ). On s'en sert pour simplifier les calculs.
- $\xi_f = \xi_{\max}$  s'il y a rupture d'équilibre (la réaction est totale).  
C'est possible si l'un des réactifs est un solide ou un liquide pur et qu'il est entièrement consommé.

(voir la même chose sous forme de schéma sur la fiche de début de chapitre.)

- ▷ On définit également le **rendement thermodynamique**  $\alpha = \frac{\xi_f}{\xi_{\max}}$ , qui indique à quel point la réaction a atteint l'avancement maximal possible.

Attention, des facteurs cinétiques (réaction très lente) peuvent faire qu'en pratique le système n'a pas le temps d'atteindre l'avancement final.

### ► Loi de Van't Hoff

La variation de  $K^0$  avec la température est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

- ▷ On suppose souvent que  $\Delta_r H^0$  ne dépend pas de  $T$  (approximation d'Ellingham).  
Le second membre est alors une constante, et il faut savoir intégrer cette relation pour obtenir  $K^0(T_2)$  si on connaît  $K^0$  à une autre température  $T_1$ .
- ▷ On en déduit que si  $\Delta_r H^0 > 0$  (réaction endothermique), alors  $K^0(T)$  est une fonction croissante de  $T$ ,  
et inversement que si  $\Delta_r H^0 < 0$  (réaction exothermique), alors  $K^0(T)$  est une fonction décroissante de  $T$ .

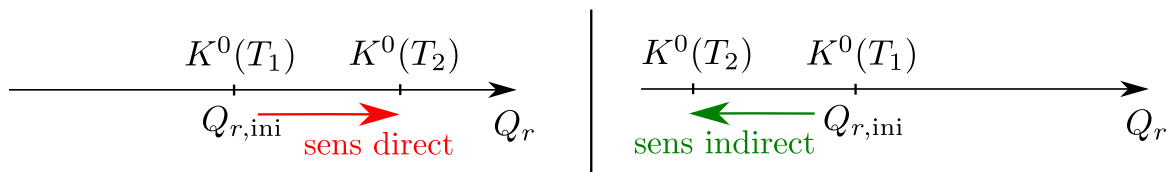
---

► **Sens du déplacement d'équilibre, méthode 1 en raisonnant sur  $Q_r$  et  $K^0$  :**

Il faut voir comment sont modifiés  $K^0$  et/ou  $Q_r$ . Puis :

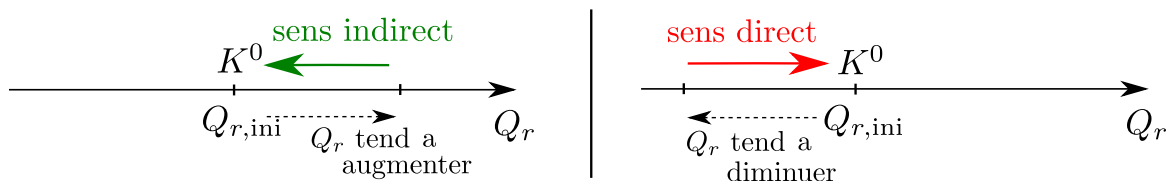
- ▷ **Si  $K^0$  est modifié, et  $Q_r$  initial ne l'est pas :**

A lieu lors d'une variation de  $T$  (à  $p$  fixé et sans changer la composition initiale)



- ▷ **Si  $K^0$  est fixe, et  $Q_r$  initial est modifié :**

A lieu lors de la variation d'un paramètre d'influence autre que  $T$ .



---

► **Sens du déplacement d'équilibre, méthode 2 avec la loi de modération de Le Chatelier pour  $T$  :**

Les étapes du raisonnement sont les suivantes.

On prend l'exemple d'une diminution de  $T$ , pour la réaction  $2\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} = 4\text{Cu}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$ ,  $\Delta_r H^0 > 0$ .

- ▷ 1 - On énonce le principe : "Une diminution de  $T$  (à  $p$  fixé et composition initiale fixée) déplace l'équilibre dans le sens exothermique."
- ▷ 2 - On indique dans le cas considéré ce qu'est le sens exothermique : "Ici, il s'agit du sens indirect".
- ▷ 3 - On conclut : "L'équilibre est donc déplacé dans le sens indirect".

Bien sûr, s'il s'agit d'une augmentation de  $T$ , alors on énonce le principe en conséquence : "une augmentation de  $T$  déplace l'équilibre dans le sens endothermique."

---

► **Sens du déplacement d'équilibre, méthode 2 avec la loi de modération de Le Chatelier pour  $p$  :**

Les étapes du raisonnement sont les suivantes.

On prend l'exemple d'une augmentation de  $p$ , pour la réaction  $\text{CH}_4(g) + 2\text{O}_2(g) = \text{CO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .

- ▷ 1 - On énonce le principe : "Une augmentation de  $p$  (à  $T$  fixé et composition initiale fixée) déplace l'équilibre dans le sens qui diminue la quantité de matière de gaz."
- ▷ 2 - On indique dans le cas considéré ce qu'est ce sens : "Ici, il s'agit du sens direct" (car il y a alors consommation de 3 molécules de gaz et production d'une seule).
- ▷ 3 - On conclut : "L'équilibre est donc déplacé dans le sens direct".

Bien sûr, s'il s'agit d'une diminution de  $p$ , alors on énonce le principe en conséquence : "une diminution de  $p$  déplace l'équilibre dans le sens qui augmente la quantité de matière de gaz."