

Thermodynamique

Chapitre 5 : Variance – Déplacement de l'équilibre chimique

I) Variance

1) Description d'un système physico-chimique en équilibre

Variables intensives:

- **Variables physiques** : pression totale **P** et température **T**
- **Variables décrivant la composition des phases** :

Fractions molaires

Concentrations

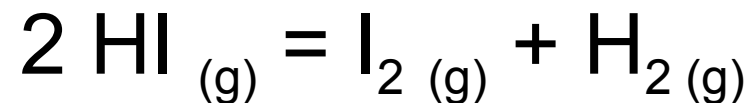
Pressions partielles

Facteurs d'équilibre

Un **facteur d'équilibre** est une variable :

- décrivant le système à l'équilibre
- dont la variation entraîne un déplacement ou une rupture d'équilibre du système.

Exemples de l'influence de la pression P :



2) Variance de l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique

Définition :

L'expérimentateur choisit **X variables intensives** pour décrire l'état d'équilibre d'un système : P, T, x_i (ou P_i).

Il existe **Y relations indépendantes** entre ces X variables : constantes d'équilibres et somme des fractions molaires égale à 1 dans chaque phase

La **variance** correspond au nombre **$v = X - Y$** , positif ou nul

Signification de la variance :

La variance est le nombre nécessaire et suffisant de **variables intensives indépendantes** que l'expérimentateur peut choisir pour fixer totalement l'état d'équilibre du système.

3) Systemes particularisés

On peut observer une **particularisation** du système :

- en partant seulement des réactifs ou des produits
- en partant des réactifs ou des produits dans des proportions données

Cela peut entraîner des **relations supplémentaires indépendantes** à prendre en compte dans le calcul de v .

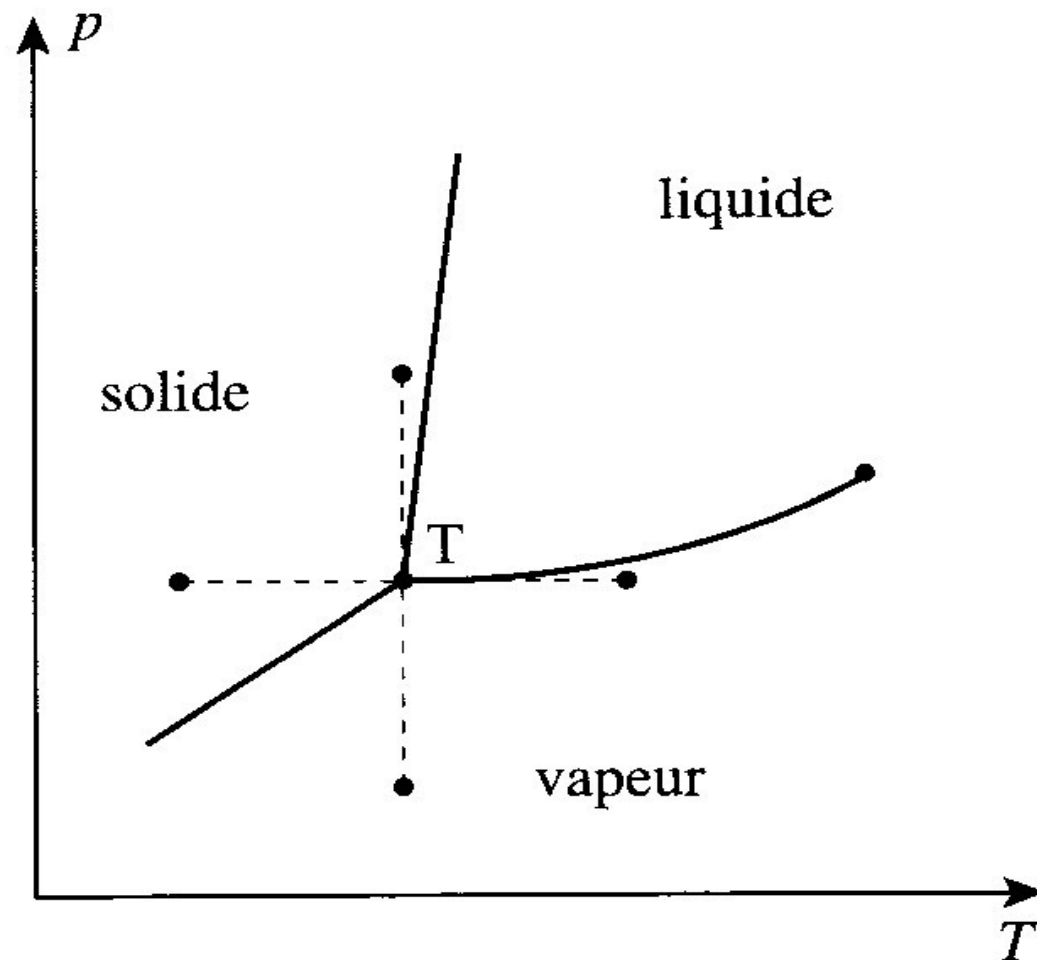
Exemples d'équilibres où seuls les réactifs sont présents initialement :

- $\text{PCl}_5 (\text{g}) = \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
- $\text{CO}(\text{g}) + \text{FeO}(\text{s}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{s})$

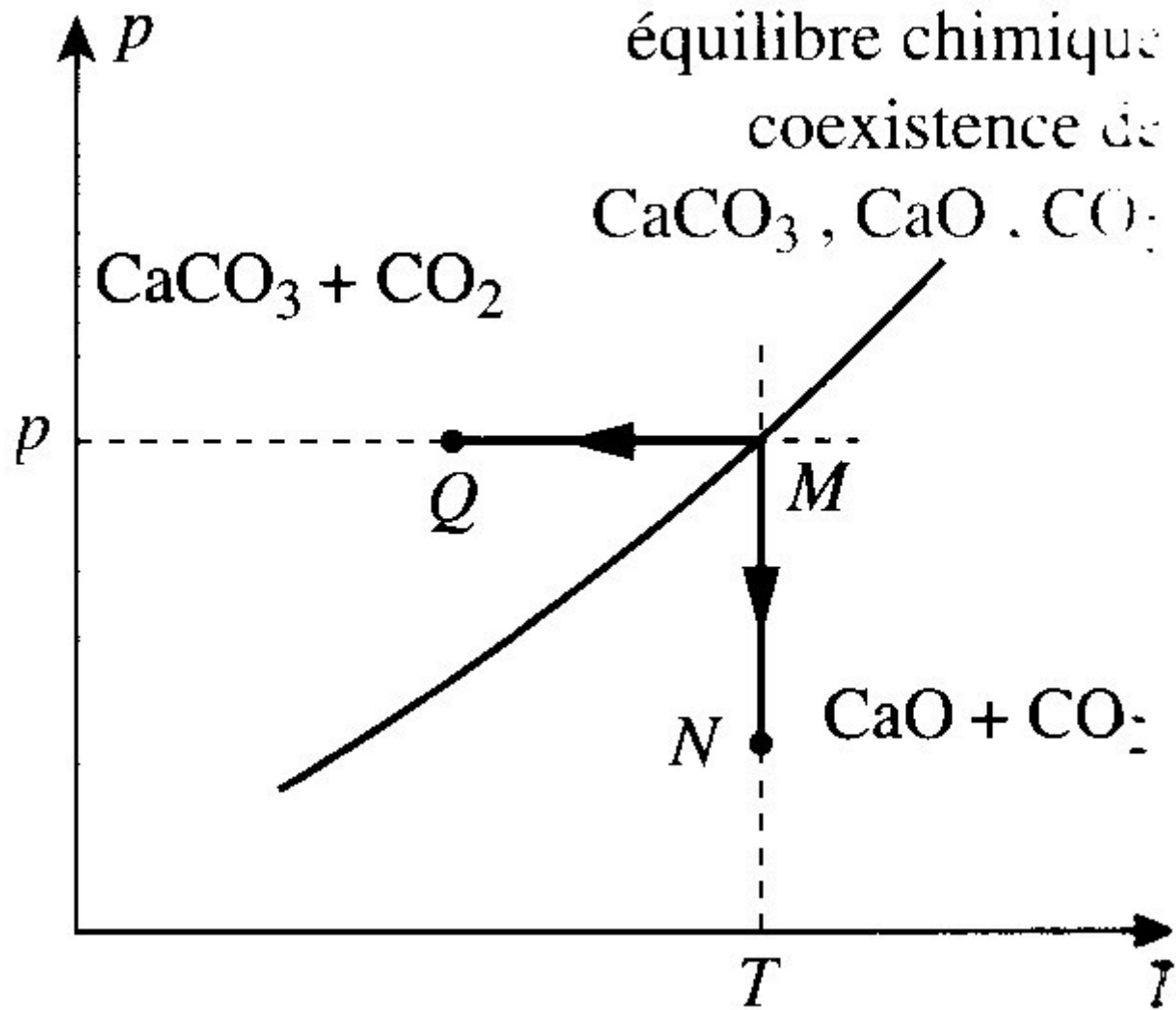
II) Déplacement de l'équilibre

1) Lien avec la variance

Equilibre invariant :



Equilibre monovariant



Variance et déplacement d'équilibre

3) Loi générale de modération

Cette loi, déduite d'observations expérimentales, est également appelée principe de Le Châtelier.

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, **l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée** et en modère l'effet.

III) Optimisation des paramètres physiques T et P

1) Influence de la température à pression constante

Une **augmentation de température** entraîne un déplacement (ou une rupture) de l'équilibre dans le sens **endothermique** (dans le sens qui s'oppose à cette augmentation de température).

Utilisation de la relation de Van't Hoff :

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

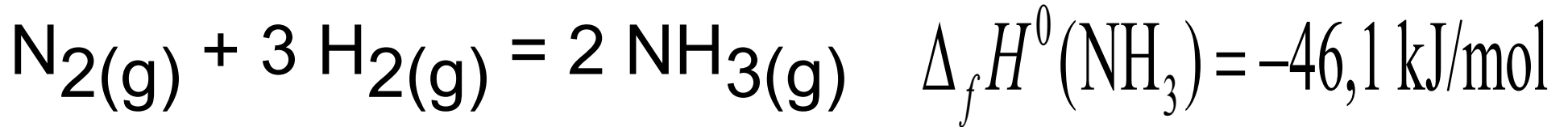
2) Influence de la pression à température constante

Une augmentation de pression entraîne un déplacement (ou une rupture) d'équilibre dans le sens d'une **diminution de la quantité de matière de gaz**.

On étudie donc la **variation du nombre de moles de gaz** dans une réaction.

3) Optimisation d'une synthèse industrielle

Etude de la synthèse de l'ammoniac :



- Variance ?
- Influence de T ?
- Influence de P ?

T (°C) \ P (bar)	10	100	300	600
200	50,7	81,5	89,9	95,4
400	3,8	25,1	47,0	65,2
500	1,2	10,6	26,4	42,1
700	0,23	2,2	7,3	12,6

IV) Optimisation des paramètres chimiques

1) Ajout d'un constituant inactif

- Ajout isotherme et isobare d'un gaz

- Ajout isotherme d'un solvant

2) Ajout d'un constituant actif

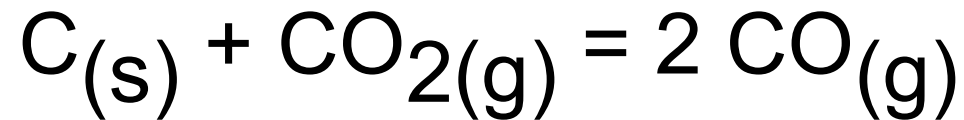
- Ajout d'un constituant actif en phase condensée pure
- Ajout isotherme et isobare d'un constituant actif en phase gazeuse.
- Ajout isotherme d'un soluté.

V) Equilibres simultanés ou successifs ?

1) Les conditions

- Variance ?
- Constantes d'équilibres ?

Exemple :



2) Etude d'un équilibre simultané

Etude de l'esterification de l'acide éthanoïque en présence de méthanol et d'éthanol.