
Déplacement des équilibres chimiques

Table des matières

1	Grandeurs standards de la réaction	2
1.1	L'opérateur de Lewis Δ_r	2
1.2	Grandeurs standard de réaction	3
1.3	Quantité de matière de la réaction $\Delta_r n$	3
1.4	Capacité thermique de réaction sous pression constante $\Delta_r C_p$	3
1.5	Enthalpie standard de réaction	4
1.5.1	Enthalpie de réaction	4
1.5.2	Enthalpie standard de réaction	4
1.5.3	Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^0$	4
1.5.4	Calculs des enthalpies standard de réactions	5
1.6	Entropie standard de réaction	5
1.6.1	Définitions	5
1.6.2	Entropie standard de formation $\Delta_f S^0$	6
1.6.3	Calcul des entropies standard de réaction	7
1.7	Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$	8
1.7.1	Définitions	8
2	Affinité chimique	9
2.1	Différentielle de l'entropie libre d'un système	9
2.2	Affinité chimique \mathcal{A}	9
2.3	Conditions d'évolution et d'équilibre	10
3	Facteurs d'équilibre-Variance	11
3.1	Facteurs d'équilibre	11
3.2	Variance ν	12
3.3	Règle des phases de Gibbs	12
4	Déplacement ou rupture d'équilibre	14
4.1	Définitions	14
4.2	Méthodes d'étude	15
4.3	Influence de la température à pression constante	15
4.4	Influence de la pression à température constante	16
5	Ajout d'un constituant	17
5.1	Ajout d'un constituant inactif à (T,P) constants en phase gazeuse	17
5.2	Ajout isotherme de solvant (dilution) en phase liquide	17
5.3	Ajout d'un constituant actif	18
5.3.1	Ajout d'un constituant actif à l'état condensé pur	18
5.3.2	Ajout actif isotherme et isobare en phase gazeuse	18
5.3.3	Ajout actif isotherme d'un soluté en phase aqueuse	19

1 Grandeurs standards de la réaction

1.1 L'opérateur de Lewis Δ_r

Considérons un système monophasé $\{A_1, A_2 \dots A_N\}$ évoluant selon la réaction suivante

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

avec :

$$\begin{cases} \nu_i < 0 & : \text{ si } A_i \text{ est un réactif} \\ \nu_i > 0 & : \text{ si } A_i \text{ est un produit} \end{cases}$$

- Toute fonction extensive Z s'exprime en deux types de variables

► variables de Gibbs T, P, n_i : $Z(T, P, n_i)$ avec n_i nombre de la matière de A_i

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

soit à T, P fixées

$$dZ_{[T, P]} = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_i Z_{m, i} dn_i$$

avec $Z_{m, i}$: grandeur molaire partielle de Z

$$Z_{m, i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

► variables de De Donder T, P, ξ : $Z(T, P, \xi)$ avec ξ : avancement de la réaction chimique

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

soit à T, P fixées

$$dZ_{[T, P]} = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

► l'identification des deux expressions, avec $dn_i = \nu_i d\xi$ conduit à

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i Z_{m, i}$$

• **Définition :** On appelle opérateur de Lewis, noté Δ_r , l'opérateur dérivation partielle par rapport à l'avancement de réaction, à T et P fixes, qui associe à une fonction d'état extensive Z du système une grandeur de réaction $\Delta_r Z = \sum_i \nu_i Z_{m, i}$ intensive (en unité de $Z \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i Z_{m, i} \text{ et } dZ_{[T, P]} = \Delta_r Z d\xi$$

1.2 Grandeurs standard de réaction

Supposons que tous les réactifs et les produits soient pris dans leurs états standard à la température T. La grandeur extensive du système standard est notée par Z^0 .

• **Définition** : On appelle grandeur standard de réaction, la grandeur suivante

$$\Delta_r Z^0 = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i Z_{m,i}^0$$

- $Z_{m,i}^0$ ne dépend que de la température
- $\Delta_r Z^0$ ne dépend que de la température

► **Variation de la fonction extensive Z**

- $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$
- à T, P fixées : $dZ_{[T,P]} = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r Z d\xi$

$$dZ_{[T,P]} = \Delta_r Z d\xi$$

$$\Delta Z = \int_{\xi_i}^{\xi_f} \Delta_r Z d\xi$$

- pour l'évolution d'un système standard, $\Delta_r Z^0$ ne dépend pas de ξ

$$\Delta Z^0 = \Delta_r Z^0 \Delta \xi$$

1.3 Quantité de matière de la réaction $\Delta_r n$

Considérons un système homogène gazeux, de quantité de matière totale (extensive)

$$n = \sum_i (n_{i(0)} + \nu_i \xi)$$

- la quantité de matière de la réaction

$$\Delta_r n = \left(\frac{\partial n}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \text{ (intensive)}$$

• **Remarque** : Pour un système hétérogène gaz/état condensés, on sera amené à considérer la variation des seules quantités gazeuses.

$$\Delta_r n_{gaz} = \sum_{i,gaz} \nu_{i,gaz}$$

1.4 Capacité thermique de réaction sous pression constante $\Delta_r C_p$

Soit un système en réaction chimique sous P, T.

- la capacité thermique (extensive en J.K⁻¹) du système

$$C_p = \sum_i n_i C_{p,mi} = \sum_i (n_{i(0)} + \nu_i \xi) C_{p,mi}$$

- la capacité thermique de réaction sous pression constante

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,mi} \text{ (intensive en } J.K^{-1}.mol^{-1})$$

- la capacité thermique molaire $C_{p,m}$ ne dépend que de la température T , on peut assimiler $C_{p,m}$ à $C_{p,m}^0$

$$\Delta_r C_p \approx \Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{p,mi}^0$$

1.5 Enthalpie standard de réaction

1.5.1 Enthalpie de réaction

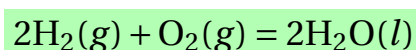
- Définition :** On appelle enthalpie de réaction $\Delta_r H$, la quantité suivante

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}$$

- $H_{m,i}$: l'enthalpie molaire d'un constituant i (intensive en $J.mol^{-1}$)
- $\Delta_r H$: enthalpie de la réaction (intensive en $J.mol^{-1}$)

- Exemple**

considérons la réaction suivante à 25°C, sous $P = 1 \text{ bar}$



l'enthalpie de la réaction est $\Delta_r H = 2H_m(H_2O(l)) - 2H_m(H_2(g)) - H_m(O_2(g))$

1.5.2 Enthalpie standard de réaction

Considérons un système standard ($A_1^0, A_2^0 \dots A_n^0$)

On appelle enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$, la quantité suivante

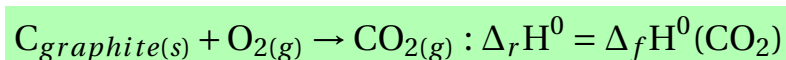
$$\Delta_r H^0 = \left(\frac{\partial H^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0$$

- $H_{m,i}^0$: l'enthalpie molaire standard d'un constituant i (intensive en $J.mol^{-1}$)
- $\Delta_r H^0$: enthalpie standard de la réaction (intensive en $J.mol^{-1}$)

1.5.3 Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^0$

Définition : l'enthalpie molaire standard de formation représente l'enthalpie standard de réaction associée à la formation d'une mole du composé à partir des éléments constitutifs pris dans l'état standard de référence.

- Exemple :** $\Delta_f H^0$ de $CO_{2(g)}$ à 25°C



- Conventions**

- **convention 1** : $\Delta_f H^0$ (corps simple dans un état standard de référence) = 0
- **convention 2** : $\Delta_f H^0(H^+(aq)) = 0$

• **Exemples** : $\Delta_f H^0$ des corps simples suivants est nul :
 $C_{graphite}$; $O_{2(g)}$; $Br_{2(l)}$; $H_{2(g)}$; $Cl_{2(g)}$

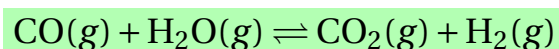
1.5.4 Calculs des enthalpies standard de réactions

► Loi de Hess

L'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ est donné par

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$$

• **Exemple** : considérons la réaction suivante



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(CO_2(g)) + \Delta_f H^0(H_2(g)) - \Delta_f H^0(H_2O(g)) - \Delta_f H^0(CO(g))$$

► Loi de Kirchhoff

- $dH_m^0(T) = C_{p,m}^0 dT$
- $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{mi}^0$
- $\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \frac{d(\sum_i \nu_i H_{mi}^0(T))}{dT} = \sum_i \nu_i C_{p,mi}^0$

• **Loi de Kirchhoff** : pour une réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$, on a :

$$\frac{d\Delta_r H^0(T)}{dT} = \Delta_r C_p^0$$

• **Autrement** : $\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0 dT$

- $\Delta_r C_p^0 = 0 \Rightarrow \Delta_r H^0$ indépendant de T : modèle d'Ellingham
- $\Delta_r C_p^0 = cte \Rightarrow \Delta_r H^0 = A + BT$: modèle affine

1.6 Entropie standard de réaction

1.6.1 Définitions

► Entropie de réaction $\Delta_r S$

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

$S_{m,i}$: entropie molaire d'un constituant A_i

► Entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$

$$\Delta_r S^0(T) = \left(\frac{\partial S^0}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

$S_{m,i}^0$: entropie molaire standard d'un constituant A_i

► **Principe de Nernst**

l'entropie d'un corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu : $T = 0K$

$$S(0K, P) = 0$$

► **Calcul des entropies molaires standard**

- **Carbone** : son état stable est le graphite à 25°C, sous $P^0 = 1bar$

$$S_m^0(298) = \int_0^{298} C_{p,m}^0 \frac{dT}{T}$$

- **Eau** : état liquide à 25°C, sous $P^0 = 1bar$

$$S_m^0(298) = \int_0^{273} C_{p,m(glacé)}^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_m(fusion)}{273} + \int_{273}^{298} C_{p,m(eau)}^0 \frac{dT}{T}$$

L_m : enthalpie molaire de fusion

- **Dioxygène** : état gazeux parfait à 25°C, sous $P^0 = 1bar$

$$S_m^0(298) = \int_0^{T_1} C_1^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_{m1}}{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_2^0 \frac{dT}{T} + \frac{L_{m2}}{T_2} + \int_{T_2}^{298} C_3^0 \frac{dT}{T}$$

- C_1^0, C_2^0, C_3^0 : capacités thermiques molaires isobares respectives de O_2 solide, liquide, gaz
- T_1, L_{m1} : température et enthalpie molaire de fusion
- T_2, L_{m2} : température et enthalpie molaire de vaporisation

1.6.2 Entropie standard de formation $\Delta_f S^0$

- **Définition** : l'entropie molaire standard de formation d'un composé représente l'entropie standard de réaction associée à la formation d'une mole de ce composé à partir des éléments constitutifs pris dans leurs état standard de référence.

$$\Delta_f S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

• **Conventions**

- **convention 1** : l'entropie standard de formation de tout corps pur simple dans son état standard de référence à T est nulle.
- **convention 2** : $S_m^0(H_{aq}^+) = 0, \forall T$

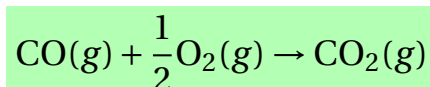
1.6.3 Calcul des entropies standard de réaction

► Loi de Hess

l'entropie standard d'une réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$ est donnée par

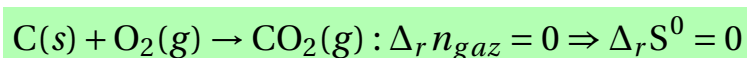
$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$$

• Exemple :

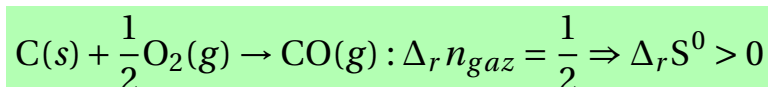


$$\Delta_r S^0 = S_m^0(\text{CO}_2) - S_m^0(\text{CO}) - \frac{1}{2}S_m^0(\text{O}_2)$$

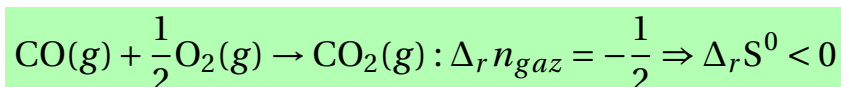
► si $\Delta_r n_{gaz} = 0$, le désordre du système varie peu : $\Delta_r S^0 = 0$



► si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, le désordre du système augmente : $\Delta_r S^0 > 0$



► si $\Delta_r n_{gaz} < 0$, le désordre du système diminue : $\Delta_r S^0 < 0$



► Loi de Kirchhoff

$$\text{► } dS_m^0 = C_{p,m}^0 \frac{dT}{T}$$

$$\text{► } \Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0$$

$$\text{► } \frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{dS_{mi}^0}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{C_{p,mi}^0}{T}$$

• Loi de Kirchhoff : la variation de l'entropie standard de réaction par rapport à la température est donnée par

$$\frac{d\Delta_r S^0}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$$

En absence du changement d'état

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 \frac{dT}{T}$$

1.7 Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$

1.7.1 Définitions

Considérons la réaction suivante $\sum_i \nu_i A_i = 0$

- l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est définie par :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i G_{m,i} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

- l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0$ est définie par

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0(T)$$

avec : μ_i : potentiel chimique d'un constituant i

$G_{m,i}$: enthalpie libre molaire d'un constituant i

- Relation entre $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$

- $G = H - TS$
- $\Delta_r G^0 = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} - \left[\frac{\partial(TS)}{\partial \xi} \right]_{T,p}$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$$

- si $\Delta_r G^0(T) > 0$, la réaction est dite endergonique
- si $\Delta_r G^0(T) < 0$, la réaction est dite exergonique

- Enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G^0$

• **Définition** : l'enthalpie libre standard de formation à T d'un corps pur est l'enthalpie libre standard de réaction de formation de ce corps pur à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à T.

• **Convention 1** : l'enthalpie libre standard de formation d'un corps pur simple dans son état de référence est nulle.

• **Convention 2** : $\Delta_f G^0(H_{aq}^+) = 0$

- Loi de Hess

Pour une réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i$ on a

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

$\Delta_f G_i^0$: enthalpie libre standard de formation d'un constituant A_i

- Relation de Gibbs-Helmoltz

- $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$
- $\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = \frac{d}{dT} [\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0] = \frac{d\Delta_r H^0}{dT} - \Delta_r S^0 - T \frac{d\Delta_r S^0}{dT}$
 $= \Delta_r C_p^0 - \Delta_r S^0 - T \frac{\Delta_r C_p^0}{T}$

$$\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T)$$

- $\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T \Delta_r S^0$
- $\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 - T \frac{d\Delta_r G^0}{dT}$
- $-\frac{1}{T^2} \Delta_r H^0 = -\frac{1}{T^2} \Delta_r G^0 + \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^0}{dT}$

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right] = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

► **Température d'inversion d'un équilibre**

• **Définition** : On appelle température d'inversion T_i d'un équilibre chimique, la valeur de la température, s'elle existe, qui annule l'enthalpie libre standard de réaction chimique

► **Modèle d'Ellingham**

l'enthalpie et l'entropie de réaction ne dépendent plus de la température, il en résulte que l'enthalpie libre de réaction devient une fonction affine de la température T .

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

2 Affinité chimique

2.1 Différentielle de l'entropie libre d'un système

- $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$
- $dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$
- à T, P fixées on a : $dG_{T, p} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$

$$dG_{T, p} = \Delta_r G d\xi$$

• **Règle** : l'évolution spontanée du système se fait avec création d'entropie, donc diminution d'enthalpie libre

$$dG_{T, p} \leq 0 \Rightarrow \Delta_r G d\xi \leq 0$$

2.2 Affinité chimique \mathcal{A}

• **Définition** : On définit l'affinité chimique par

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

l'affinité chimique standard \mathcal{A}^0 est définie par

$$\mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0 = -\sum_i \nu_i \mu_i^0 = -\left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

- $dG = -S dT + V dP + \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$

$$dG = -SdT + VdP - \mathcal{A}d\xi$$

- $dH = d(G + TS) = TdS + VdP - \mathcal{A}d\xi$
- $dU = d(H - PV) = TdS - PdV - \mathcal{A}d\xi$

2.3 Conditions d'évolution et d'équilibre

- le potentiel chimique μ_i d'un constituant A_i est

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

avec

μ_i^0 : potentiel chimique standard d'un constituant A_i

a_i : activité chimique du constituant A_i

- $\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i$
- $\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$
- $\sum_i \nu_i \ln a_i = \sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Q : quotient de réaction

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln Q$$

► condition d'équilibre

- à l'équilibre

$$\mathcal{A}_{eq} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0$$

- $0 = \mathcal{A}^0(T) - RT \ln Q_{eq}$
- on pose $Q_{eq} = K^0(T)$: la constante thermodynamique d'équilibre qui ne dépend que de la température.
- $\mathcal{A}^0(T) = RT \ln K^0(T)$ ou $\Delta_r G^0(T) + RT \ln K^0(T) = 0$
- loi d'action des masses (L.A.M)

$$Q_{eq} = K^0(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i}$$

• **Loi d'action des masses** : lorsque l'équilibre est atteint et si tous les constituants de la réaction sont présents, le quotient réactionnel vérifie une constante d'équilibre, indépendante de l'état initial, ne dépend que de la température.

$$Q_{eq} = K^0(T) = \prod_i (a_i)_{eq}^{\nu_i}$$

► critère d'évolution spontanée

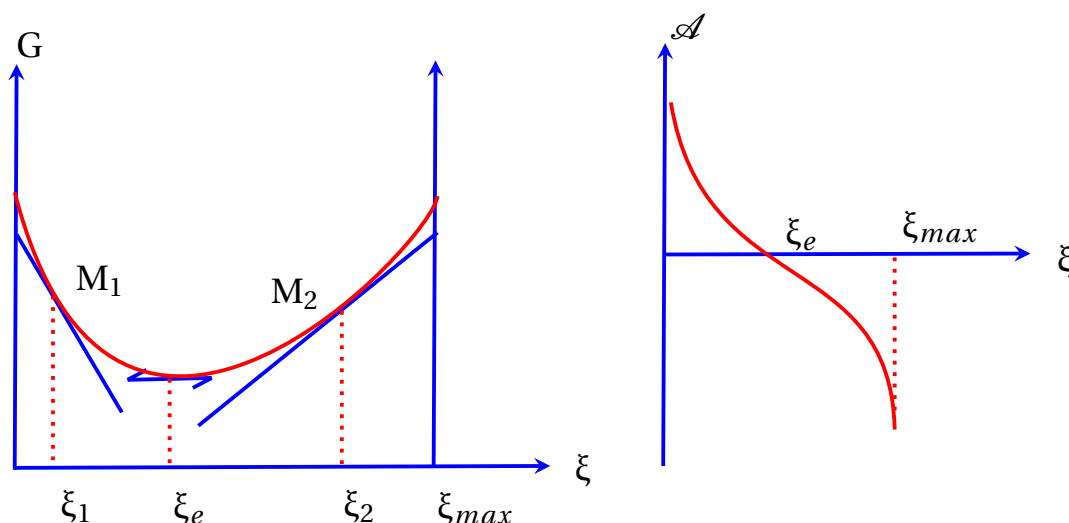
On peut montrer que

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0}{Q}$$

- si $Q = K^0 \Rightarrow \mathcal{A} = 0$: équilibre
- si $Q < K^0 \Rightarrow \mathcal{A} > 0$: le système évolue dans le sens (1) \rightarrow
- si $Q > K^0 \Rightarrow \mathcal{A} < 0$: le système évolue dans le sens (2) \leftarrow

► **représentation graphique**

- la fonction G passe par un minimum lorsque $\xi = \xi_e$
- en M_1 , pour $\xi < \xi_e \Rightarrow \mathcal{A} = -\frac{\partial G}{\partial \xi} > 0$
- en M_2 , pour $\xi > \xi_e \Rightarrow \mathcal{A} < 0$
- la courbe $\mathcal{A} = f(\xi)$ se déduit à partir de $G = f(\xi)$



3 Facteurs d'équilibre-Variance

3.1 Facteurs d'équilibre

- **Paramètres intensifs** : ces paramètres ne dépendent pas de la taille (quantité de matière) du système : pression P , température T ...
- **Paramètre extensifs** : ces paramètres dépendent de la taille du système : quantité de matière n , le volume V ...
- **Facteurs d'équilibre**

• **Définition** : On appelle facteur d'équilibre tout paramètre intensif dont la variation entraîne une évolution du système.

- les paramètres de composition sont toujours facteurs d'équilibre
- si la réaction est athermique ($\Delta_r H^0 = 0$), la température T est sans influence, donc n'est pas un facteur d'équilibre
- si la réaction se fait à quantité gazeuse constante ($\Delta_r n_{gaz} = 0$), la pression P est sans influence, donc n'est pas un facteur d'équilibre.

3.2 Variance ν

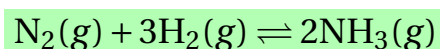
• **Définition** : la variance ν correspond au nombre de paramètres intensifs indépendants que l'expérimentateur peut choisir pour déterminer totalement l'état d'équilibre du système.

• **Autrement** : la variance ν est égale au nombre total de paramètres intensifs X diminué du nombre de relations Y existant entre eux à l'équilibre.

$$\nu = X - Y$$

► **Exemple**

- soit la réaction



- état initial : mélange quelconque de N_2 , H_2 et NH_3
- 5 paramètres intensifs : $T, P, x_{\text{N}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{NH}_3}$ donc $X = 5$
- nombre de relation : $x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{NH}_3} = 1$ et relation de $K^0(T)$ donc $Y = 2$

$$\nu = X - Y = 5 - 2 = 3$$

- si on donne T donc $K^0(T)$ et P et x_{N_2} on peut déduire x_{H_2} et x_{NH_3}

3.3 Règle des phases de Gibbs

► **nombre des paramètres intensifs**

- deux paramètres du milieu : P, T
- paramètre de composition : toutes les fractions molaires des N constituants dans les φ phases.

$$X = 2 + N\varphi$$

► **nombre de relations**

- les divers fractions molaires x_i sont liées au sein de chaque phase par : $\sum_i x_{i,\varphi} = 1$, soit φ relations pour φ phases.
- la condition d'équilibre physique se traduit par l'égalité du potentiel chimique de tout constituant i dans chaque phase :
pour i : $\mu_{i(\alpha)} = \mu_{i(\beta)} = \dots = \mu_{i(\varphi)}$, soit $(\varphi - 1)$ relations indépendantes
pour i variant de 1 à N : $N(\varphi - 1)$ relations.
- l'existence d'équilibres chimiques, indépendantes les uns des autres, au nombre de k , se traduit par k relations.
- l'opérateur peut imposer des conditions supplémentaires sur le choix du mélange initial se traduisant par r relations à l'équilibre.

$$Y = \varphi + N(\varphi - 1) + k + r$$

$$Y = (N + 1)\varphi - (N - k - r)$$

► **formule de Gibbs**

- la variance : $\nu = X - Y = 2 + N\varphi - (N + 1)\varphi + (N - k - r)$

$$\nu = (N - k - r) + 2 - \varphi$$

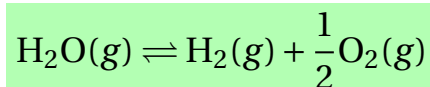
- $C = N - k - r$ le nombre de constituants indépendants du système

$$\nu = C + 2 - \varphi$$

► **exemple n°1 :** $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

$C = 3 - 1 - 0 = 2 \Rightarrow \nu = 2 + 2 - 1 = 3$: système trivariant

► **Exemple °2 : équilibre chimique homogène**



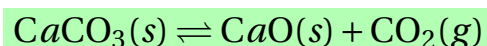
- **Cas général : le mélange initial est quelconque**
 $\nu = C + 2 - \varphi = N - k - r + 2 - \varphi = 3 - 1 - 0 + 2 - 1 = 3$: équilibre trivariant

- **cas de la dissociation de l'eau :** l'état initial suppose l'eau pure
à l'équilibre on a $n_{\text{H}_2} = 2n_{\text{O}_2} \Rightarrow x_{\text{H}_2} = 2x_{\text{O}_2}$, donc $r = 1$

$$\nu = N - k - r + 2 - \varphi = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2$$

équilibre divariant

► **Exemple n°3 : équilibre hétérogène**



deux phases solides et une phase gazeux : $\varphi = 3$

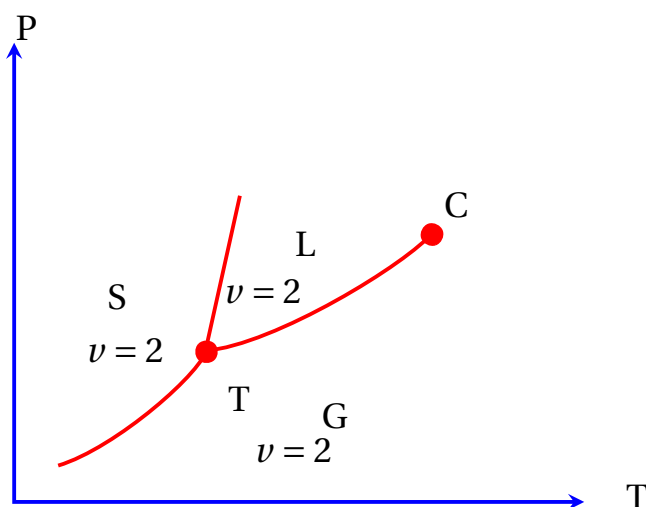
- **cas général : mélange initial est quelconque**
 $\nu = C + 2 - \varphi = N - k - r + 2 - \varphi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$: système monovariant

- **cas particulier : dissociation du carbonate de calcium**
à l'équilibre on a $n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2}$: c'est une relation entre les paramètres extensifs
 CaO et CO_2 appartiennent à des phases différentes donc $x_{\text{CO}_2} = 1$ dans la phase gazeux et $x_{\text{CaO}} = 1$ dans la phase solide donc on peut pas déduire une relation supplémentaire entre les paramètres intensifs : $r = 0$

$$\nu = 1$$

► **Exemple n°4 : Equilibre physique du corps pur**

$$\nu = C + 2 - \varphi = 1 + 2 - \varphi = 3 - \varphi$$



- au point T : $\nu = 3 - 3 = 0$ système invariant
- sur les courbes séparant les différents domaines $\nu = 3 - 2 = 1$

- **variance réduite** : il s'agit de ne considérer parmi les paramètres intensifs que les seuls facteurs d'équilibre, donc **d'éliminer la température si la réaction est athermique** $\Delta_r H^0 = 0$ ou **la pression si la réaction est à $\Delta_r n_{gaz} = 0$** .

• **variance réduite ν'** :

- si T ou P sans influence : $\nu' = C + 1 - \varphi$
- si T et P sans influence : $\nu'' = C - \varphi$

Considérons la réaction dans la phase liquide

	CH_3COOH	+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	+	H_2O
E.I ₁	n_1		n_2		n_3		n_4
E.I ₂	n_1		n_2		0		0
E.I ₃	n		n		0		0

Cette réaction se fait sans échange thermique, ni variation sensible de volume : T et P ne sont pas des facteurs d'équilibre.

$$\nu'' = C - \varphi$$

$$\varphi = 1 \text{ et } C = N - k - r = 4 - 1 - r = 3 - r \Rightarrow \nu'' = 2 - r$$

- E.I₁ : mélange quelconque : $r = 0$; $\nu'' = 2$
- E.I₂ : à l'équilibre $x_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = x_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow r = 1$; $\nu'' = 1$
- E.I₃ : on a toujours $x_{\text{CH}_3\text{COOH}} = x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ et $x_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = x_{\text{H}_2\text{O}}$ donc $r = 2$; $\nu'' = 0$

4 Déplacement ou rupture d'équilibre

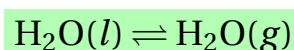
4.1 Définitions

• **Définitions**

- **Déplacement d'équilibre** : on atteint un nouvel état d'équilibre, le système physico-chimique ayant conservé sa même nature.
- **Rupture d'équilibre** : l'un des constituants de l'équilibre disparaît et on obtient donc un nouveau système physico-chimique en équilibre thermodynamique.

- **Règle n°1** : tout système invariant ou monovariant donne lieu à une rupture d'équilibre si l'on veut modifier un facteur d'équilibre, les autres étant fixés.
- **Règle n°2** : un déplacement d'équilibre ne se produit, par modification d'un facteur d'équilibre, les autres étant fixés, que si la variance vaut au moins 2.

• **exemple**



$\nu = C + 2 - \varphi = N - k - r + 2 - \varphi = 2 - 1 - 0 + 2 - 2 = 1$: système monovariant
si on fixe la pression, la modification de la température provoque la disparition de l'un des phases : rupture d'équilibre

4.2 Méthodes d'étude

► Etude qualitative : principe de modération

- **Principe de modération** : Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire en modère les effets.

► Etude qualitative : affinité chimique

le sens de déplacement d'un équilibre se traduit par : $d\mathcal{A} d\xi \geq 0$

- $d\mathcal{A} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$: déplacement dans le sens (1) : \rightarrow
- $d\mathcal{A} < 0 \Rightarrow d\xi < 0$: déplacement dans le sens (2) : \leftarrow
- $d\mathcal{A} = 0$: le système est encore en équilibre

► Quotient réactionnel

il suffit de connaître le signe de $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K^0}{Q}$

- si $Q < K^0 \Rightarrow \mathcal{A} > 0$: déplacement dans le sens (1) : \rightarrow
- si $Q > K^0 \Rightarrow \mathcal{A} < 0$: déplacement dans le sens (2) : \leftarrow

4.3 Influence de la température à pression constante

► Etude qualitative

d'après le principe de modération : une élévation de température (les autres facteurs d'équilibre n'étant pas modifiés), prévoit un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une absorption de chaleur, donc le sens **endothermique**.

$$T \nearrow \Rightarrow \text{évolution sens } \Delta_r H^0 > 0$$

► Etude quantitative

- **Loi de Van't Hoff**

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

$K^0(T)$ est une fonction croissante de la température si $\Delta_r H^0 > 0$

le passage de T_1 à $T_2 > T_1$, impose un déplacement de l'équilibre dans le sens

(1) \rightarrow pour vérifier $K_2^0 > K_1^0$

- **Affinité chimique \mathcal{A}**

$$\mathcal{A} = - \sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = -\Delta_r G^0(T) - RT \ln Q$$

$$\frac{\mathcal{A}}{T} = - \frac{\Delta_r G^0(T)}{T} - R \ln Q$$

► Q ne dépend pas de T , mais seulement de P et composition

$$\frac{d}{dT} \left[\frac{\mathcal{A}}{T} \right] = - \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta_r G^0(T)}{T} \right] = + \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} \quad (\text{Loi de Gibbs-Helmoltz})$$

$$\frac{1}{T} \frac{d\mathcal{A}}{dT} - \frac{\mathcal{A}}{T^2} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2}$$

- comme nous sommes partis d'un état d'équilibre ($\mathcal{A} = 0$) :
 $\mathcal{A}(T + dT) = \mathcal{A}(T) + d\mathcal{A} = d\mathcal{A}$

$$d\mathcal{A} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{T} dT$$

- critère du déplacement $d\mathcal{A} d\xi \geq 0$

$$\Delta_r H^0(T) dT d\xi \geq 0$$

- $dT > 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r H^0(T) > 0 & d\xi > 0 : \text{évolution sens 1:} \rightarrow \\ \Delta_r H^0(T) < 0 & d\xi < 0 : \text{évolution sens 2:} \leftarrow \end{cases}$

• **Conclusion** : l'augmentation de la température ($dT > 0$) entraîne l'évolution de la réaction dans le sens endothermique $\Delta_r H^0 > 0$

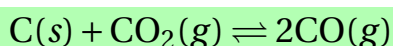
4.4 Influence de la pression à température constante

- Aspect qualitatif : Loi de Le Châtelier

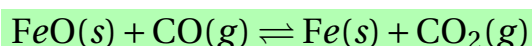
• **Loi de Le Châtelier** : l'augmentation de la pression (augmentation de l'interactions moléculaires gazeuses) provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse.

$$P \nearrow \Rightarrow \text{évolution sens } \Delta_r n_{gaz} < 0$$

- Exemples :



$\Delta_r n_{gaz} = 1$: la diminution de la pression favorise la synthèse de CO



$\Delta_r n_{gaz} = 0$: la pression n'est pas un facteur de l'équilibre

- Aspect quantitatif : affinité chimique

Considérons un équilibre homogène gazeux

$$\bullet a_i = \frac{P_i}{P^0} = x_i \frac{P}{P^0} = \frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \text{ avec } n = \sum_i n_i$$

$$\bullet Q = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{v_i}$$

$$\bullet \mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{v_i}$$

$$\bullet \mathcal{A} = \mathcal{A}^0 - RT \ln P^{(\sum v_i)} - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{nP^0} \right)^{v_i}$$

- en augmentant la pression P à température et composition fixées
 $d\mathcal{A} = -RT \Delta_r n d \ln P$

$$d\mathcal{A} = -RT \Delta_r n \frac{dP}{P}$$

- le critère du sens du déplacement d'équilibre : $d\mathcal{A} d\xi \geq 0 \Rightarrow \Delta_r n \cdot dP \cdot d\xi \leq 0$

$$\bullet dP > 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r n > 0 & d\xi < 0 : \text{évolution sens (2)} \leftarrow \\ \Delta_r n < 0 & d\xi > 0 : \text{évolution sens (1)} \rightarrow \end{cases}$$

• **Conclusion** : l'augmentation de la pression $dP > 0$ entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse.

• **Remarque** : pour une réaction hétérogène le critère du sens du déplacement d'équilibre est :

$$\Delta_r n_{gaz} \cdot dP \cdot d\xi \leq 0$$

► **Méthode du quotient réactionnel**

- on montre que

$$\frac{dQ}{Q} = \Delta_r n_{gaz} \frac{dP}{P}$$

- $dP > 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r n > 0 & dQ > 0 (Q > K^0) : \text{évolution sens (2)} \rightarrow \\ \Delta_r n < 0 & dQ < 0 (Q < K^0) : \text{évolution sens (1)} \rightarrow \end{cases}$

5 Ajout d'un constituant

5.1 Ajout d'un constituant inactif à (T, P) constants en phase gazeuse

• **Définition** : Un constituant inactif est un constituant qui ne participe pas à la réaction chimique.

- Considérons la réaction chimique en phase gazeuse : $\sum_i \nu_i A_i = 0$
- $Q = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0} \right)^{\nu_i} = \left(\prod_i n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{P}{n P^0} \right)^{\sum \nu_i}$
- l'ajout de dn d'un constituant inactif modifie seulement la quantité de matière gazeuse : $n + dn$
- $\ln Q = -(\sum_i \nu_i) \ln n + cte$: cte dépend de T, P et composition
- $d\mathcal{A} = -RT d \ln Q = RT (\sum_i \nu_i) d \ln n$

$$d\mathcal{A} = RT \left(\sum_i \nu_i \right) \frac{dn}{n}$$

- critère du sens de déplacement $d\mathcal{A} d\xi \geq 0$ donne $\Delta_r n_{gaz} \cdot dn \cdot d\xi \geq 0$
- $dn > 0 \Rightarrow \begin{cases} \Delta_r n > 0 & d\xi > 0 : \text{évolution sens (1)} \rightarrow \\ \Delta_r n < 0 & d\xi < 0 : \text{évolution sens (2)} \rightarrow \end{cases}$

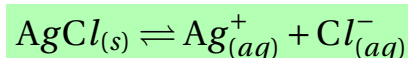
• **Conclusion** : l'ajout isotherme et isobare d'un constituant inactif, entraîne une évolution de l'équilibre chimique dans le sens d'une augmentation de la quantité gazeuse.

5.2 Ajout isotherme de solvant (dilution) en phase liquide

- $Q = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^0} \right)^{\nu_i} = \left(\prod_i n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{1}{VC^0} \right)^{\sum \nu_i}$

- $d\mathcal{A} = -RT d \ln Q = RT \Delta_r n_{sol} \frac{dV}{V}$
- critère d'évolution $d\mathcal{A} \geq 0 \Rightarrow \Delta_r n_{sol} \cdot dV \cdot d\xi \geq 0$
- l'ajout de l'eau $dV > 0$ (dilution), provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens (1) : \rightarrow ($d\xi > 0$) si le nombre de solutés augmente $\Delta_r n_{sol} > 0$.

• Exemple :



- $\Delta_r n_{sol} = 2$
- la dilution favorise la dissociation de AgCl

5.3 Ajout d'un constituant actif

• **Définition** : un constituant actif est un constituant qui participe à la réaction chimique.

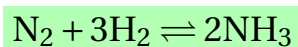
5.3.1 Ajout d'un constituant actif à l'état condensé pur

C'est le cas de l'ajout d'un solide intervenant dans l'équation bilan. L'activité du constituant est $a = 1$, l'affinité reste constante et il n'y a aucune évolution.

5.3.2 Ajout actif isotherme et isobare en phase gazeuse

Pour l'ajout isotherme et isobare d'un constituant actif gazeux, seul le calcul pour chaque cas de la variation $d\mathcal{A}$ permet de définir le sens d'évolution.

• Exemple : considérons la réaction dans la phase gazeuse



- $\Delta_r n_{gaz} = -2$
- on ajoute une quantité $dn_j = dn$ d'un constituant A_j ($v_j > 0$)
- $Q = \left(\prod_i n_i^{v_i} \right) \left(\frac{P}{n P^0} \right)^{\sum v_i}$
- $\ln Q = v_j \ln n_j - \left(\sum_i v_i \right) \ln n + cte(T, P, n_{i \neq j})$
- $d\mathcal{A} = -RT d \ln Q = RT \left[\left(\sum_i v_i \right) \frac{dn}{n} - v_j \frac{dn_j}{n_j} \right]$ avec $dn_i = dn_j$
- $d\mathcal{A} = RT \frac{dn}{n} \left[\left(\sum_i v_i \right) - \frac{v_j}{x_j} \right]$
- le critère du sens de déplacement est donc

$$dn \left[\left(\sum_i v_i \right) - \frac{v_j}{x_j} \right] d\xi \geq 0$$

- l'ajout de N_2 ($v_j = -1$) avec $\Delta_r n_{gaz} = -2$

$$d\mathcal{A} = RT \frac{dn}{n} \left[-2 + \frac{1}{x_{\text{N}_2}} \right]$$

- si $x_{\text{N}_2} > \frac{1}{2} \Rightarrow -2 + \frac{1}{x_{\text{N}_2}} < 0 \Rightarrow d\mathcal{A} < 0$: déplacement dans le sens (2) : \leftarrow

5.3.3 Ajout actif isotherme d'un soluté en phase aqueuse

En phase aqueuse l'ajout élémentaire d'un soluté se fait à pression constant (P_{atm}) et à volume constant (volume du solvant en excès).

- $Q = \prod_i \left(\frac{C_i}{C^0} \right)^{\nu_i} = \left(\prod_i n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{1}{VC^0} \right)^{\sum \nu_i}$
- on ajout dn_j de A_j
- $d\mathcal{A} = -RT d \ln Q = -RT \nu_j \frac{dn_j}{n_j}$

$$d\mathcal{A} = -RT \nu_j \frac{dn_j}{n_j}$$

- le critère du sens de déplacement est $d\mathcal{A} d\xi \geq 0 \Rightarrow \nu_j dn_j d\xi \leq 0$
- $dn_j > 0$ et si $\nu_j < 0$, alors $d\xi > 0$: déplacement dans le sens (1)

• **Conclusion** : En solution aqueuse l'évolution se fait toujours dans le sens de la consommation de l'ajout (loi de modération).