

C CHAPITRE 4 : DÉPLACEMENT ET RUPTURE D'ÉQUILIBRE

7/11/2011

1 Position du problème

Soit un système fermé évoluant suivant $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

On suppose qu'un équilibre chimique est atteint.

On modifie un paramètre : la température T , la pression P , un composant actif n_i ou un composant inerte n .

Question : le système évolue-t-il vers un nouvel état d'équilibre ?

Si non, il y a rupture d'équilibre (en général dû à la disparition d'une espèce solide).

Si oui, il y a donc un nouvel équilibre : le système a-t-il évolué dans le sens 1 ou 2 ?

2 Variance

2.1 Définition

On appelle facteur d'équilibre tout paramètres intensifs du système tel que sa variation à partir d'une situation d'équilibre entraîne une évolution du système (exemple : T , P , fractions molaire).

Variance : c'est le nombre de paramètres intensifs indépendants à connaître pour déterminer entièrement un état d'équilibre.

2.2 Calcul

$$v = X - Y$$

avec X le nombre total de paramètres intensifs et Y le nombre total de relation entre ces paramètres.

Hors-programme : pour vérifier le calcul : règle des phases : $v = c + 2 - \varphi$ avec c le nombre de constituant indépendant moins le nombre de relations entre ces constituants et φ le nombre de phase (un solide = une phase, un liquide = une phase, chaque gaz = une phase).

3 Méthode utilisée

Situation $\mathcal{A}_i = 0$. $Q = Q_{eq} = K^0(T)$.

On modifie un paramètre :

- $\mathcal{A}_i \rightarrow \mathcal{A}'_i$;
- $Q \rightarrow Q'$
- $K^0(T) \rightarrow K'$.

Dans les cas simples, le signe de \mathcal{A}' ou la comparaison de Q' et K' se fait facilement (fonctions monotones). On en déduit le sens d'évolution. Dans les cas compliqués, on utilise une approche différentielle. $\mathcal{A}' = \mathcal{A}_i + d\mathcal{A}$ ou alors $Q' = Q + dQ$ ou $K' = K + dK$.

On va établir pour des variations de la températures et la pression des règles simples générales : loi de modération de Le Chatelier i.e. le système réagit de manière à s'opposer à la variation qui lui a été imposée.

4 Évolution de la température isobare

Le sens endothermique est le sens dans lequel il faut écrire la réaction pour que son $\Delta_r H^0$ soit positif.

La température varie mais la pression et les n_i sont constants.

Loi de Le Chatelier : le système réagit à une élévation de température dans le sens endothermique de la réaction. C'est bien une modération : le système évolue dans le sens lui permettent d'absorber l'apport énergétique dû à l'augmentation de la température.

5 Modification de pression isotherme

La pression varie mais la température et les n_i sont constants.

Loi de Le Chatelier : le système évolue suite à une augmentation de pression dans le sens correspondant à une diminution du nombre de moles de gazeuses.

Il y a bien modération : le système cherche à faire redescendre la pression en consommant des moles gazeuses.