

Déplacement d'équilibre

- * Plus la constante d'équilibre est grande plus on favorise les produits
- * La première méthode est donc d'augmenter K° , qui ne dépend que de T
 - Loi de Van't Hoff :
$$\frac{d \ln(K^{\circ})}{dT} = + \frac{\Delta_r H^{\circ}}{RT^2}$$
 - $\Delta_r H^{\circ} > 0$ (endothermique) il faut augmenter T
 - $\Delta_r H^{\circ} < 0$ (exothermique) il faut diminuer T
 - ↳ ⚠ Souvent compromis avec cinétique (= loi d'Arrhenius)
 - Il existe T_i tq $K^{\circ} = 1$: température d'inversion
- * En phase gaz on peut modifier la pression
 - Principe de Le Chatelier: Lorsque un système en équilibre est soumis à une perturbation, il tend à s'opposer à cette perturbation pour revenir à l'équilibre initial (Brenon Acadat p163) (Roux p199)
 - Avec les moeurs: Si on augmente la pression on va pousser les molécules à réagir pour avoir le moins de molécules possibles
 - Exemple $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = SO_3(g)$
 - ↳ on va augmenter la pression: $p_2 > p_1$
 - ↳ à la même température on a forcément $K_1^{\circ} = K_2^{\circ} = K^{\circ}$

Quand on atteint le premier équilibre on a

$$Q_{r,1} = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} \sqrt{x_{O_2}}} \left(\frac{P^0}{p_1} \right)^{1/2} = K^0$$

On augmente la pression jusqu'à p_2

$$Q_{r,2} = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} \sqrt{x_{O_2}}} \left(\frac{P^0}{p_2} \right)^{1/2} < Q_{r,1} = K^0$$

On a $Q_{r,2} < K^0 \Rightarrow$ évolution sens direct.

* Dans un cas plus général: Brenon Audaat p 163

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} = \sum_i \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial p} = + \sum_i \nu_i V_i = + \Delta_r V$$

↳ Si on fixe T et n_i : $d\Delta_r G = + \Delta_r V dp$

$$\Leftrightarrow d\Delta_r G dS = + \Delta_r V \cdot dp dS < 0 \quad (= \text{Evolution d'un système})$$

$$\Rightarrow \sum \nu_i V_i dp dS < 0$$

Les volumes des gaz sont très supérieurs aux phases condensées

$$\Rightarrow \sum V_{\text{gaz}} dp dS < 0$$

• Si $\sum V_{\text{gaz}} > 0$: on forme plus de gaz

↳ augmenter $p \Rightarrow dp > 0 \Rightarrow dS < 0$ sens inverse

↳ diminuer $p \Rightarrow dp < 0 \Rightarrow dS > 0$ sens direct.

* Ajout d'un constituant actif (NH_3 rVerct)

- Directement si on ajoute un reactif on diminue $Q \Rightarrow$ sens direct
- " " " produit on augmente $Q \Rightarrow$ sens indirect

- Si on ajoute un constituant en phase condensée pure $a = 1$
↳ aucun changement

- Si on ajoute un gaz

$$Q = \prod a_i^{v_i} \Rightarrow \ln(Q) = \sum_i v_i \ln\left(\frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} \frac{p}{p^\circ}\right)$$

$$d \ln(Q) = \sum_i v_i \frac{dn_i}{n_i} \ln\left(\frac{n_i}{n_{\text{TOT}}} \frac{p}{p^\circ}\right)$$

- reactif : $v_i < 0 \Rightarrow d \ln(Q) < 0 \Rightarrow Q$ diminue \Rightarrow sens direct
- produit : $v_i > 0 \Rightarrow d \ln(Q) > 0 \Rightarrow Q$ augmente \Rightarrow sens indirect

- Si on ajoute un solide

$$Q = \prod (a_i/c^\circ)^{v_i} = \prod \left(\frac{n_i}{V} \cdot \frac{1}{c^\circ}\right)^{v_i}$$

$$\Delta_r G = RT \ln(n_i^{v_i}) - RT \ln(K^\circ \cdot (V/c^\circ)^{v_i})$$

$$d\Delta_r G = RT \cdot v_i \frac{dn_i}{n_i}$$

$$d\Delta_r G \, dS = RT v_i \frac{dn_i}{n_i} \, dS < 0$$

$$\Rightarrow \boxed{v_i \, dn_i \, dS < 0}$$

- Réactif $\nu_i < 0$: ajout : $dn_i > 0 \Rightarrow dS > 0$

↳ évolution sens direct :

↳ En chimie organo : solvent comme réactif

- Produit $\nu_i > 0$: retrait : $dn_i < 0 \Rightarrow dS > 0$

↳ évolution sens direct quand on retire produit

↳ Dean stork par esterification = "Dean Stark"

↳ filage du nylon = "Filage Nylon"

* Ajout d'un constituant inactif

↳ important en phase gaz : dilution \Rightarrow moins de rencontre

↳ on change n_{tot} mais pas les n_i

$$Q = \prod \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \cdot \frac{p}{p^0} \right)^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K^0) = RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{n_i}{n_{tot}} \frac{p}{p^0} \right) - RT \ln(K^0)$$

$$-\Delta_r G = -RT \ln(n_{tot}^{\sum \nu_i}) + RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{n_i p}{p^0} \right) - RT \ln(K^0)$$

$$d\Delta_r G = -RT \sum \nu_i \frac{dn_{tot}}{n_{tot}}$$

$$d\Delta_r G \cdot dS = -RT \sum \nu_i \frac{dn_{tot}}{n_{tot}} dS < 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\sum \nu_i dn_{tot} dS > 0}$$

• Si on forme plus de gaz $\sum \nu_i > 0$, ajout gaz $\Rightarrow dS > 0$: direct

• " moins " $\sum \nu_i < 0$, ajout gaz $\Rightarrow dS < 0$: indirect

↳ ajout gaz inactif pousse dans le sens de l'augmentation qte gaz