

LOIS DU DEPLACEMENT D'UN EQUILIBRE CHIMIQUE

Table des matières

I. Facteurs d'équilibre	1
1) Définition	1
2) Déplacement ou rupture d'équilibre	2
II. Lois du déplacement de l'équilibre chimique	3
1) Influence de la température : loi de modération de Van't Hoff	3
2) Influence de la pression : loi de modération de Le Châtelier	3
3) Influence de l'ajout d'une espèce chimique	4

I. Facteurs d'équilibre**1) Définition**

On considère un système thermodynamique qui est le siège d'une réaction chimique (pour simplifier on suppose qu'il n'y a qu'une seule réaction), caractérisée par l'équation-bilan :

$$\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0$$

On suppose que cette réaction aboutit à un état d'équilibre thermodynamique (équilibre thermique, mécanique et chimique) pour lequel la température est T , la pression est P (on suppose cette dernière uniforme dans tout le système).

En générale, dans son état d'équilibre, le système renferme N_φ phases numérotées par un entier α , $1 \leq \alpha \leq N_\varphi$. La phase numéro α contient K_α espèces chimiques avec les quantités de matières $n_{\alpha,1}, \dots, n_{\alpha,K_\alpha}$ (nombre de moles).

La loi d'action des masses (LAM) est vérifiée :

$$K^\circ(T) = Q_{r,\text{éq}} = \prod_{i=1}^N a_{i,\text{éq}}^{\nu_i}$$

Définition. Facteur d'équilibre chimique

On appelle *facteur d'équilibre chimique* toute grandeur **intensive** qui intervient dans la LAM.

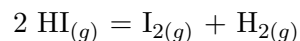
En pratique, les facteurs d'équilibre chimiques sont donc toujours :

- La température T qui intervient dans $K^\circ(T)$.
- La pression P qui intervient dans les activités chimiques des gaz.
- les fractions molaires $x_{\alpha,k}$ des espèces chimiques à l'intérieur de chaque phase du milieu réactionnel qui interviennent dans les activités chimiques.

- Les concentrations molaires $[B_k]_{\text{éq}}$ qui interviennent dans les activités des espèces dissoutes dans une solution aqueuse.

La pression n'est pas toujours facteur d'équilibre !

Exemples :



2) Déplacement ou rupture d'équilibre

Il est intéressant de savoir comment un équilibre chimique va évoluer si on modifie soudainement un de ses facteurs d'équilibre. La situation est la suivante :

- On part d'un état d'équilibre initial, appelé "état 1", à la température T_1 et sous la pression P_1 . Appelons $Q_{1,\text{éq}}$ le quotient réactionnel et $K^0(T_1)$ la constante d'équilibre dans cet état. Comme le système est en équilibre : $K^0(T_1) = Q_{1,\text{éq}}$.
- On modifie rapidement ***un seul facteur d'équilibre***, les autres restant fixés aux valeurs qu'ils ont dans "l'état 1". Le système se trouve alors placé instantanément dans un nouvel état, appelé "état 2", de température T_2 , qui n'est ***plus un état d'équilibre*** : si on note Q_2 et $K^0(T_2)$ le quotient réactionnel et la constante d'équilibre dans cet état 2, alors $K^0(T_2) \neq Q_2$.
- On laisse alors le système évoluer de façon monobare et monotherme, les valeurs de T et P étant fixées à T_2 et P_2 . Le milieu réactionnel évolue alors vers un nouvel état d'équilibre chimique dans lequel le quotient réactionnel vaut $Q_{3,\text{éq}}$ avec $K^0(T_2) = Q_{3,\text{éq}}$.

Définition (Déplacement - Rupture d'équilibre)

On dit qu'il y a :

- ***déplacement de l'équilibre initial*** si le nouvel état d'équilibre correspond au même système physico-chimique : mêmes espèces chimiques présentes dans les mêmes phases, seules les quantités de matière ayant changé (et bien sûr T et/ou P).
- ***Rupture d'équilibre*** s'il ne correspond pas au même système physico-chimique : apparition ou disparition d'une phase ou d'une espèce chimique.

Dans la suite, on supposera qu'il n'y a que des déplacements d'équilibre.

II. Lois du déplacement de l'équilibre chimique

1) Influence de la température : loi de modération de Van't Hoff

2) Influence de la pression : loi de modération de Le Châtelier

3) Influence de l'ajout d'une espèce chimique

Il n'y a pas de loi générale à retenir et la méthode à suivre est celle qui a été exposée dans les parties précédentes.

On peut ajouter une espèce chimique **active**, c'est à dire qui intervient effectivement dans l'équation-bilan de la réaction, ou bien une espèce chimique **inactive** c'est à dire qui ne figure pas dans l'équation-bilan.

Cet ajout peut se faire à pression ou à volume constant.

Exercice 1

Soit l'équilibre chimique : $\text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)} = 2 \text{NH}_{3(g)}$. Déterminer l'influence de l'ajout à pression et température constantes de n_0 moles

- a) d'ammoniac ;
- b) de dihydrogène (dans ce cas on supposera que n_0 est petit et on fera un développement limité à l'ordre 1 en n_0).

Exercice 2

On considère $\text{CH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}_{2(g)}$. On introduit n_0 moles de diazote gazeux à température et pression constantes. Déterminer le sens de déplacement de l'équilibre.

Exercice 3

Soit $\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = 2 \text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)}$. Déterminer l'influence de l'ajout de dioxyde de carbone à température et volume constants.

Exercice 4

On considère l'équilibre suivant : $\text{PCl}_{5(g)} = \text{PCl}_{3(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$.

1. Indiquer l'influence :
 - a) d'une élévation de température ;
 - b) d'une augmentation isobare de pression ;
 - c) d'une introduction isotherme et isobare de :
 $\alpha)$ $\text{Cl}_{2(g)}$ $\beta)$ $\text{PCl}_{5(g)}$ $\gamma)$ d'un gaz inactif
2. Déterminer la constante d'équilibre à 500 K.
3. Sous une pression constante $P = 3,0$ bar et à 500 K, on mélange 0,1 mol de Cl_2 , 0,4 mol de PCl_3 et 0,15 mol de PCl_5 .
 - a) Dans quel sens évolue le système ?
 - b) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Données à 298 K

Constituant	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{PCl}_{3(g)}$	$\text{PCl}_{5(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	0	- 287,0	- 374,9
S_m^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	223,0	311,7	364,5

On suppose que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ ne dépendent pas de la température (approximation d'Ellingham).