

Thermochimie - Chap. III : Déplacement d'équilibre

31 mars 2026

On a vu précédemment que l'équilibre chimique était piloté par l'enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) \quad (1)$$

il y a équilibre lorsque $\Delta_r G = 0$, ou $K^0 = Q_r$. On a vu également que la constante d'équilibre K^0 dépend de la température, et le quotient réactionnel Q_r peut dépendre de la pression (si des gaz sont présents en réaction). Ainsi le point d'équilibre défini par $K^0 = Q_r$ peut dépendre à la fois de la température et de la pression. C'est ce que nous allons voir ici.

1 Principe du déplacement d'équilibre

Soit une réaction dont l'avancement à l'équilibre ξ_e est déterminé par $Q_r(P) = K^0(T)$. Supposons que l'on fait varier T en gardant P constante. Il y a trois possibilités

- ξ_e augmente, l'équilibre s'est ainsi déplacé dans le sens direct,
- ξ_e diminue, l'équilibre s'est ainsi déplacé dans le sens indirect,
- ξ_e reste constant, l'équilibre ne s'est pas déplacé.

De la même manière on peut faire varier P à T constant, et il existe les trois mêmes possibilités

- ξ_e augmente, l'équilibre s'est ainsi déplacé dans le sens direct,
- ξ_e diminue, l'équilibre s'est ainsi déplacé dans le sens indirect,
- ξ_e reste constant, l'équilibre ne s'est pas déplacé.

Le but de cette partie est de pouvoir prédire laquelle de ces trois possibilités arrive en fonction des cas.

Le principe gouvernant le déplacement d'équilibre est le *principe de modération de le Chatelier* : **Si on tend à modifier les conditions d'un système en équilibre, il réagit de façon à s'opposer aux changements qu'on lui impose.**

En pratique, cela veut dire que si on augmente la température le système va déplacer l'équilibre pour diminuer la température. Inversement si on diminue la température, le système va déplacer l'équilibre pour augmenter la température. Si on augmente la pression, le système va déplacer l'équilibre pour diminuer la pression.

2 Influence de T

Pour connaître l'influence de T on s'intéresse donc à la constante d'équilibre.

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = \frac{T\Delta_r S^0 - \Delta_r H^0}{RT} = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT} \quad (2)$$

Pour connaître la variation de K^0 avec T on dérive cette expression.

On a alors la *loi de Van't Hoff*

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (3)$$

Elle n'est pas à connaître mais à savoir utiliser. Le logarithme népérien étant une fonction croissante, cette relation nous dit que

- Si $\Delta_r H^0 > 0$ (réaction endothermique) alors K^0 est une fonction croissante de T .
- Si $\Delta_r H^0 < 0$ (réaction exothermique) alors K^0 est une fonction décroissante de T .

Pour une réaction endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$. On est à l'équilibre $Q_r = K^0(T)$.

- Si on augmente T , K^0 augmente donc $Q_r < K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens direct pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la réaction absorbe de la chaleur.
- Si on diminue T , K^0 diminue donc $Q_r > K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la réaction produit de la chaleur.

De même, pour une réaction exothermique, $\Delta_r H^0 < 0$. On est à l'équilibre $Q_r = K^0(T)$.

- Si on augmente T , K^0 diminue donc $Q_r > K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la réaction absorbe de la chaleur.
- Si on diminue T , K^0 augmente donc $Q_r < K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens direct pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la réaction produit de la chaleur.

On retrouve bien ici l'idée de **modération** du principe de le Chatelier : dans les deux situations, si on augmente T la réaction absorbe de la chaleur, si on diminue T , la réaction produit de la chaleur.

3 Influence de P

La pression n'a une influence que lorsque des espèces gazeuses sont présentes, et dans ce cas là son influence se traduit dans le quotient réactionnel $Q_r(P)$.

Supposons qu'on a une réaction avec uniquement des espèces en phase gazeuse, de coefficients stœchiométriques ν_i . L'activité de chacun d'entre eux est $a_i = x_i P / P^0$.

On rappelle que

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i (x_i P / P^0)^{\nu_i} = \prod_i x_i^{\nu_i} \prod_i (P / P^0)^{\nu_i} = (P / P^0)^{\sum_i \nu_i} \prod_i x_i^{\nu_i} \quad (4)$$

Lorsqu'il existe des espèces non gazeuses on généralise en disant juste que

$$Q_r \propto (P / P^0)^{\sum_i \nu_{i,gaz}} \quad (5)$$

Exemple : Pour la réaction suivante $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$ on a

$$\sum_i \nu_{i,gaz} = -1 - 1 + 1 + 3 = 2 > 0. \quad (6)$$

Pour la réaction suivante $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) = 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ on a

$$\sum_i \nu_{i,gaz} = -3 + 2 + 3 = 2 > 0. \quad (7)$$

Prenons une réaction pour laquelle $\sum_i \nu_{i,gaz} > 0$. On est à l'équilibre $Q_r(P) = K^0$.

- Si on augmente P , Q_r augmente donc $Q_r > K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la quantité de matière totale de gaz diminue.
- Si on diminue P , Q_r diminue donc $Q_r < K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens direct pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la quantité de matière totale de gaz augmente.

Prenons une réaction pour laquelle $\sum_i \nu_{i,gaz} < 0$. On est à l'équilibre $Q_r(P) = K^0$.

- Si on augmente P , Q_r diminue donc $Q_r < K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens direct pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la quantité de matière totale de gaz augmente.
- Si on diminue P , Q_r augmente donc $Q_r > K^0$: le système n'est plus à l'équilibre et la réaction évolue dans le sens indirect pour retrouver l'équilibre. Ce faisant la quantité de matière totale de gaz diminue.

On retrouve bien ici l'idée de **modération** du principe de le Chatelier : dans les deux situations, si on augmente P la réaction diminue la quantité de gaz, si on diminue P , la réaction augmente la quantité de gaz.

4 Exemple de la synthèse de l'ammoniac

Procédé industriel de Haber pour la synthèse de l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{g})$, schématisé sur la figure 1. L'ammoniac est synthétisé majoritairement comme composant pour la production d'engrais, mais aussi comme fluide frigorigène bien qu'il soit très polluant. En 2021 on en a synthétisé 150×10^9 kg donc 150 millions de tonnes.

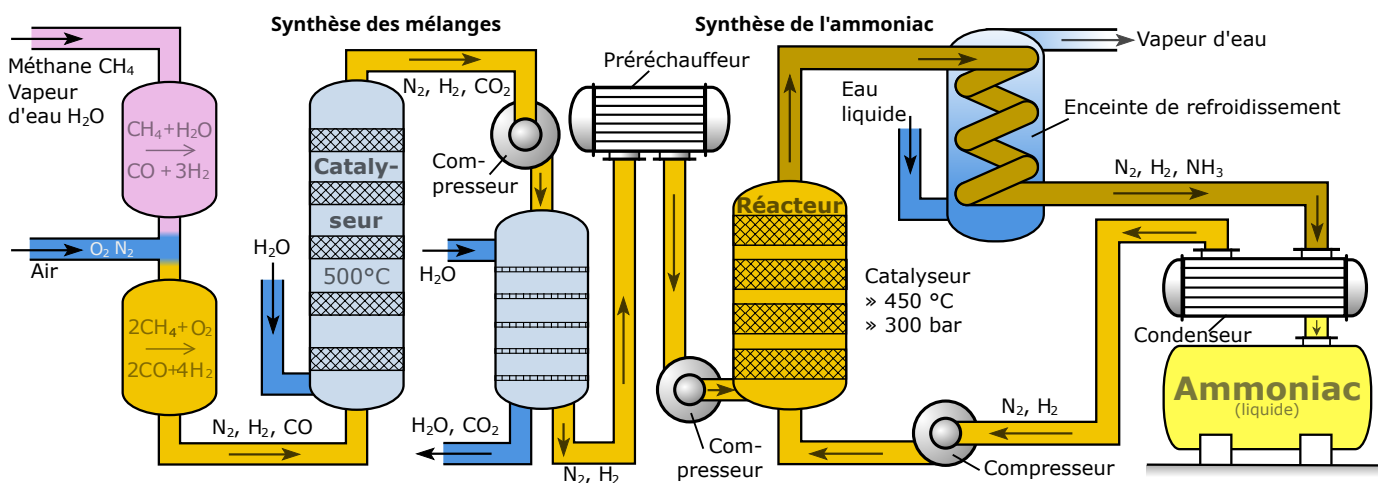


FIGURE 1 – Schéma du procédé de Haber. [Source](#).

Dans le procédé de Haber la réaction se fait dans un réacteur porté à $T = 450^\circ\text{C}$ et à $P = 300$ bar, en présence de catalyseur. Nous allons essayer d'expliquer ces choix industriels à l'aide de ce que l'on vient de voir.

4.1 Influence de P

Méthode rapide avec Le Chatelier : On calcule $\sum_i \nu_{i,gaz}$

$$\sum_i \nu_{i,gaz} = -1 - 3 + 2 = -2 < 0. \quad (9)$$

Ainsi le sens direct de la réaction diminue la quantité totale de gaz : augmenter la pression déplace donc l'équilibre dans le sens direct. C'est pour ça que la synthèse se fait à très haute pression $P = 300$ bar.

Méthode complète : on calcule Q_r

$$Q_r = \frac{a_{\text{NH}_3(\text{g})}^2}{a_{\text{N}_2(\text{g})} a_{\text{H}_2(\text{g})}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3(\text{g})}^2 (P/P^0)^2}{x_{\text{N}_2(\text{g})} (P/P^0) x_{\text{H}_2(\text{g})}^3 (P/P^0)^3} = \frac{x_{\text{NH}_3(\text{g})}^2}{x_{\text{N}_2(\text{g})} x_{\text{H}_2(\text{g})}^3} \left(\frac{P^0}{P}\right)^2 \quad (10)$$

Si on augmente P , Q_r diminue donc $Q_r < K^0$: la réaction évolue donc dans le sens direct.

Espèce chimique	$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)
NH ₃ (g)	-46.0
N ₂ (g)	0
H ₂ (g)	0

TABLE 1 – Enthalpies de formation pour les différentes espèces

4.2 Influence de T

On donne les enthalpies de formation dans le tableau 1.

On utilise la loi de Hess

$$\Delta_r H^0 = 2\Delta_f H_{\text{NH}_3(\text{g})}^0 = -92 \text{ kJ/mol} < 0. \quad (11)$$

La réaction est donc exothermique. Ainsi augmenter la température déplace l'équilibre dans le sens indirect. Pourquoi fait on la réaction à 450 °C et pas à température ambiante alors ?

En première année vous avez vu la **loi d'Arrhénius** qui relie la constante de vitesse k d'une réaction, l'énergie d'activation E_a et la température sous la forme

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

ou

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}. \quad (13)$$

Les deux formules nous montrent que k est une fonction croissante de T : ainsi augmenter la température augmentera toujours la cinétique de la réaction chimique, la rendant plus rapide. C'est également pour cela qu'ils utilisent un catalyseur.

Globalement, la réaction se fait à très grande pression, pour que l'équilibre soit déplacé fortement dans le sens direct, et à grande température en présence d'un catalyseur pour que la réaction soit rapide.