



Chapitre III : Loi de déplacement d'équilibre

Plan (Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)

I-	Evolution spontanée d'un équilibre chimique.....	2
1-	Enoncé du critère d'évolution.....	2
2-	Etude du signe de l'affinité et sens d'évolution.....	2
3-	Etude du quotient de réaction	3
II-	Influence de la température et de la pression à composition constantes.....	3
1-	Influence de la température à pression et composition constante.....	3
a-	Loi de modération de Van't Hoff.....	3
b-	Démonstration.....	3
c-	Exemple	4
2-	Influence de la pression à température et composition constante.....	5
a.	Enoncé.....	5
b-	Démonstration.....	5
c-	Exemple	6
III-	Ajout de constituants inertes et actifs.	7
1-	Ajout d'un constituant inactif	7
a-	Constituant inerte seul dans sa phase.....	7
b-	Constituant inerte gazeux.....	7
c-	Constituant inerte en solution	8
2-	Ajout d'un constituant actif	9
a-	Constituant actif seul dans sa phase.....	9
b-	Constituant actif gazeux.....	10
c-	Constituant actif en solution	12

Un calcul de variance permet de déterminer l'ensemble des paramètres intensifs (température, pression, paramètres de composition...) qui peuvent être fixés indépendamment les uns des autres pour obtenir un état d'équilibre.

Dans ce chapitre, nous étudierons le sens d'évolution d'un équilibre lorsque l'un des paramètres intensifs est modifié.

I- Evolution spontanée d'un équilibre chimique

1- Enoncé du critère d'évolution

Il a été établi (chapitre II) que :

- pour un système fermé, évoluant à pression et température constante, dans le cas du seul travail des forces de pression, l'enthalpie libre ne peut que diminuer dans une évolution spontanée :

$$dG_{T,P}(n_i) < 0 \quad \text{ou} \quad A \cdot d\xi > 0 \quad \text{pour une réaction chimique évoluant spontanément}$$

- l'équilibre est obtenu lorsque l'enthalpie libre atteint son minimum :

$$G(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_i) \text{ minimale ou } dG_{T,P}(n_i) = 0$$

2- Etude du signe de l'affinité et sens d'évolution

- Si $A > 0$, $d\xi > 0$ (déplacement dans le sens direct) ;
- Si $A < 0$, $d\xi < 0$ (déplacement dans le sens indirect) ;
- Si $A = 0$, le système est à l'équilibre ($\forall \xi$)

avec l'affinité de la réaction définie par :

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad \text{ou} \quad A = -\Delta_r G = - \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$$

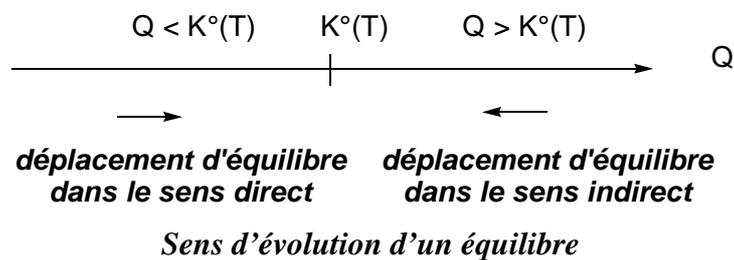
$$\text{pour une réaction chimique d'équation-bilan : } \sum_i \nu_i \cdot A_i = 0$$

3- Etude du quotient de réaction

On a :

$$A = R \cdot T \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{\prod_i a_i^{v_i}} = R \cdot T \cdot \ln \frac{K^\circ(T)}{Q}$$

- Si $Q < K^\circ(T)$, soit $A > 0$ alors $d\xi > 0$ (déplacement dans le sens direct) ;
- Si $Q > K^\circ(T)$, soit $A < 0$, $d\xi < 0$ (déplacement dans le sens indirect) ;
- Si $A = 0$, le système est à l'équilibre ($\forall \xi$)



II- Influence de la température et de la pression à composition constantes

1- Influence de la température à pression et composition constante

a- Loi de modération de Van't Hoff

Une élévation de température, à pression et composition constante, provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens qui absorbe de la chaleur (*principe de modération*).

b- Démonstration

En effet, d'après la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R \cdot T^2}$$

On en déduit donc :

- si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ diminue lors d'une élévation de T , d'où un déplacement dans le *sens indirect*, c'est-à-dire le sens endothermique ;

- si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique), la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ augmente lors d'une élévation de T , d'où un déplacement dans le *sens direct*, c'est-à-dire le sens endothermique ;

Cette loi peut également se démontrer à partir de l'expression différentielle de A en fonction de T , soit :

$$dA = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T} \cdot dT$$

Partant d'un état d'équilibre, $A(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}}) = 0$; il s'agit alors de déterminer le signe de :

$$A(T_{\text{éq}} + dT, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}})$$

Un développement limité au premier ordre permet de retrouver la loi précédente :

$$A(T_{\text{éq}} + dT, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}}) = A(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}}) + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P,n} \cdot dT = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P,n} \cdot dT$$

On en déduit donc que $A(T_{\text{éq}} + dT, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}})$ est du signe de $\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{P,n} \cdot dT$

L'expression de la différentielle de A en fonction de la température se calcule :

$$\frac{d\left(\frac{A}{R \cdot T}\right)}{dT} = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{dA}{dT} - \frac{A}{T} \right) = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \frac{dA}{dT}$$

$$\text{or } \frac{d\left(\frac{A}{R \cdot T}\right)}{dT} = \frac{d(\ln K^\circ/Q)}{dT} = \frac{d(\ln K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R \cdot T^2}$$

$$d'où \frac{dA}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T}$$

c- Exemple

La synthèse de l'ammoniac est une réaction exothermique, une augmentation de température provoquera un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation de l'ammoniac, alors qu'une diminution de température provoquera un déplacement d'équilibre dans le sens de la formation d'ammoniac :



$$\Delta_r H^\circ = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2- Influence de la pression à température et composition constante

a. Enoncé

Une augmentation de pression à température et composition constantes provoque un déplacement d'équilibre du système dans le sens d'une diminution du volume, c'est-à-dire le sens d'une diminution du nombre de moles de constituants gazeux.

b- Démonstration

On peut calculer le quotient de réaction Q :

$$Q = \prod_i a_i^{v_i} = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} a_j^{v_j}$$

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{P_j}{P^\circ} \right)^{v_j} = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{n_{\text{totale}}} \right)^{v_j} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum_j v_j}$$

$$\text{soit } Q = \left[\prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{n_{\text{totale}}} \right)^{v_j} \right] \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta v_{j, \text{ gaz}}}$$

On en déduit donc :

- si $\Delta v_{j, \text{ gaz}} > 0$, Q augmente lors d'une élévation de pression, donc $Q > K^\circ(T)$, d'où un déplacement dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles de constituants gazeux ;
- si $\Delta v_{j, \text{ gaz}} < 0$, Q diminue lors d'une élévation de pression, donc $Q < K^\circ(T)$, d'où un déplacement dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens d'une diminution du nombre de moles de constituants gazeux ;

Cette loi peut également se démontrer à partir de l'expression différentielle de A en fonction de P , soit :

$$dA = - \sum_i v_i \cdot V_i \cdot dP = - \Delta_r V \cdot dP$$

$$\text{pour une réaction chimique d'équation-bilan : } \sum_i v_i \cdot A_i = 0$$

avec V_i volume molaire du constituant A_i

En effet :

Partant d'un état d'équilibre, $A(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}}) = 0$; il s'agit alors de déterminer le signe de :

$$A(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}} + dP, n_{\text{éq}})$$

Un développement limité au premier ordre permet de retrouver la loi précédente :

$$A(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}} + dP, n_{\text{éq}}) = A(T_{\text{éq}}, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}}) + \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T,n} \cdot dP = \left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T,n} \cdot dP$$

On en déduit donc que $A(T_{\text{éq}} + dT, P_{\text{éq}}, n_{\text{éq}})$ est du signe de $\left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T,n} \cdot dP$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P} \right)_{T,n} = - \left. \frac{\partial \left(\sum_i v_i \cdot \mu_i \right)}{\partial P} \right|_{T,n} = - \sum_i v_i \cdot \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T,n} = - \sum_i v_i \cdot V_i$$

$$\text{avec } \sum_i v_i \cdot V_i = \sum_{k, \text{ condensé}} v_k \cdot V_k + \sum_{j, \text{ gaz}} v_j \cdot V_j \approx \sum_{j, \text{ gaz}} v_j \cdot V_j$$

en négligeant le volume des phases condensées

Pour des gaz parfaits, on a :

$$V_j = \frac{R \cdot T}{P}$$

$$d'où \quad dA \approx - \left(\sum_{j, \text{ gaz}} v_j \right) \cdot \frac{R \cdot T}{P} \cdot dP$$

c- Exemple

La synthèse de l'ammoniac est une réaction qui s'effectue avec une diminution du nombre de moles de constituants gazeux, une augmentation de pression provoquera un déplacement d'équilibre dans le sens de la formation de l'ammoniac, alors qu'une diminution de pression provoquera un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation d'ammoniac :



$$\Delta v_{j, \text{ gaz}} = -2$$

III- Ajout de constituants inertes et actifs.

1- Ajout d'un constituant inactif

a- Constituant inerte seul dans sa phase

Lorsqu'un constituant inerte, formant une phase condensée pure, est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes ou température et volume constants, cette addition ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

En effet, l'affinité n'est pas modifiée (ni la constante d'équilibre, température fixée, ni le quotient de réaction où il n'intervient pas).

b- Constituant inerte gazeux

i- A température et volume constants

Lorsqu'un constituant inerte est ajouté à un système en équilibre à température et volume constants, cette addition ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

En effet, le quotient de réaction et donc l'affinité est inchangée :

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{P_j}{P^\circ} \right)^{v_j} = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{n_{\text{totale}}} \right)^{v_j} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{v_j}$$

$$\text{soit } Q = \left[\prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{P^\circ} \right)^{v_j} \right] \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right)^{\Delta v_{j, \text{ gaz}}}$$

ii- A température et pression constantes

Lorsqu'un constituant inerte est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes, cette addition provoque un déplacement d'équilibre dans le sens d'une augmentation de matière gazeuse, c'est-à-dire de manière analogue à une diminution de pression à température et composition constante.

En effet, le quotient de réaction et donc l'affinité sont modifiés de la manière suivante :

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{P_j}{P^\circ} \right)^{v_j} = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{n_{\text{totale}}} \right)^{v_j} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{v_j}$$

$$\text{soit } Q = \left[\prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{\nu_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j \cdot P}{P^\circ} \right)^{\nu_j} \right] \cdot (n_{\text{totale}})^{-\Delta \nu_{j, \text{ gaz}}}$$

Donc :

- si n_{totale} augmente et $\Delta \nu_{j, \text{ gaz}} > 0$, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement dans le sens direct ;
- si n_{totale} augmente et $\Delta \nu_{j, \text{ gaz}} < 0$, alors le quotient de réaction augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect ;

Remarque :

Il est normal que lorsqu'un constituant inerte est ajouté à un système en équilibre à température et volumes constants, cette addition provoque un déplacement d'équilibre analogue à une diminution de pression à température et composition constante, puisque ajouter un constituant à température et pression constantes inerte revient à augmenter le nombre de moles de constituants gazeux et donc à diminuer les pressions partielles des constituants actifs,, analogues à une diminution de la pression « totale » des constituants actifs à température et composition constantes.

c- Constituant inerte en solution

i- Soluté inerte

Lorsqu'un constituant inerte, soluté, est ajouté à température constante à un système en équilibre, solution diluée idéale, cette addition ne provoque pas de déplacement car l'affinité est inchangée (activité des constituants actifs inchangées).

ii- Solvant

Lorsqu'un constituant inerte, solvant, est ajouté à température constante à un système en équilibre, solution diluée idéale, cette addition provoque un déplacement d'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité d'espèces dissoutes.

En effet :

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{\nu_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} (a_j)^{\nu_j} \prod_{i, \text{ soluté}} a_i^{\nu_i}$$

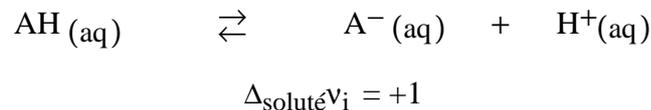
$$\text{soit } Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} (a_j)^{v_j} \cdot \prod_{i, \text{ soluté}} \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{v_i}$$

$$\text{donc } Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} (a_j)^{v_j} \cdot \prod_{i, \text{ soluté}} \left(\frac{n_i}{c^\circ} \right)^{v_i} \cdot (V)^{-\Delta_{\text{soluté}} v_i}$$

On en déduit donc :

- si V augmente et $\Delta_{\text{soluté}} v_i > 0$, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens d'une augmentation du nombre d'espèces dissoutes ;
- si V augmente et $\Delta_{\text{soluté}} v_i < 0$, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect c'est-à-dire dans le sens d'une augmentation du nombre d'espèces dissoutes ;

Par exemple un acide faible dans l'eau est d'autant plus ionisé que le milieu est dilué c'est-à-dire que l'ajout de solvant est important puisque le nombre d'espèces dissoutes augmentent (l'acide faible pouvant avoir un *comportement d'acide fort à haute dilution*, voir cours réaction acido-basique de première année) :



2- Ajout d'un constituant actif

a- Constituant actif seul dans sa phase

Lorsqu'un constituant actif, formant une phase condensée pure, est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes ou à température et volume constants, cette addition ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

En effet, l'affinité n'est pas modifiée (ni la constante d'équilibre, température fixée, ni le quotient de réaction où la variation de quantité de matière n'intervient pas puisque son activité est égale à 1).

b- Constituant actif gazeux
i- A température et volume constants

Lorsqu'un constituant actif gazeux est ajouté à un système en équilibre à température et volume constants, cette addition provoque un déplacement d'équilibre dans le sens de la réaction qui le consomme (loi de modération).

En effet, le quotient de réaction et donc l'affinité sont modifiés selon :

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{P_j}{P^\circ} \right)^{v_j} = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{n_{\text{totale}}} \right)^{v_j} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{v_j}$$

$$\text{soit } Q = \left[\prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j \neq i, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{P^\circ} \right)^{v_j} \right] \cdot \left(\frac{R \cdot T}{V} \right)^{\Delta v_{j, \text{ gaz}}} \cdot (n_i)^{v_i}$$

- si n_i augmente et $v_i > 0$, c'est-à-dire le constituant i est un produit, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du produit ;
- si n_i augmente et $v_i < 0$, c'est-à-dire le constituant i est un réactif, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du réactif ;

ii- A température et pression constantes

Lorsqu'un constituant actif est ajouté à un système en équilibre à température et pression constantes, il n'est pas possible a priori de prévoir le sens du déplacement d'équilibre.

En effet, le quotient de réaction et donc l'affinité sont modifiés selon :

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{P_j}{P^\circ} \right)^{v_j} = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} \left(\frac{n_j}{n_{\text{totale}}} \right)^{v_j} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{v_j}$$

$$\text{soit } Q = \left[\prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{v_k} \cdot \prod_{j \neq i, \text{ gaz}} (n_j)^{v_j} \right] \cdot \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta v_{j, \text{ gaz}}} \cdot (n_i)^{v_i} \cdot (n_{\text{totale}})^{-\Delta v_{j, \text{ gaz}}}$$

- si n_i et n_{totale} augmentent et $\Delta v_{j, \text{ gaz}} > 0$, alors pour :

- i réactif c'est-à-dire $v_i < 0$, le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du réactif ;
- i produit c'est-à-dire $v_i > 0$, il n'est pas possible de prévoir la variation du quotient de réaction ;
- si n_i et n_{totale} augmentent et $\Delta v_{j, \text{gaz}} < 0$, alors pour :
 - i produit c'est-à-dire $v_i > 0$, le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement d'équilibre dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de la consommation du produit ;
 - i réactif c'est-à-dire $v_i < 0$, il n'est pas possible de prévoir la variation du quotient de réaction ;

Le principe de modération ne s'applique pas dans le cas de l'ajout d'un constituant actif à pression et température constantes.

Exemple : Synthèse de l'ammoniac



$$\text{avec } \Delta v_{j, \text{gaz}} = -2$$

On étudie l'influence sur l'équilibre de l'ajout de diazote, les autres paramètres étant maintenus constants (T, P, composition en dihydrogène et ammoniac) :

$$Q = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2 \cdot (P^\circ)^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{n_{\text{N}_2} \cdot (n_{\text{H}_2})^3 \cdot (P_{\text{total}})^2} \cdot (P^\circ)^2 \cdot (n_{\text{total}})^2$$

On calcule la différentielle logarithmique de Q :

$$\frac{dQ}{Q} = 2 \frac{dn_{\text{total}}}{n_{\text{total}}} - \frac{dn_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2}} = \left(\frac{2}{n_{\text{total}}} - \frac{1}{n_{\text{N}_2}} \right) \cdot dn_{\text{total}}$$

$$\text{car } dn_{\text{total}} = dn_{\text{N}_2} + dn_{\text{H}_2} + dn_{\text{NH}_3} = dn_{\text{N}_2}$$

On en déduit donc :

- si $\left(\frac{2}{n_{\text{total}}} - \frac{1}{n_{\text{N}_2}} \right) > 0$ soit $\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{total}}} > \frac{1}{2}$ alors le quotient de réaction augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect, c'est-à-dire de la consommation d'ammoniac ;
- si $\left(\frac{2}{n_{\text{total}}} - \frac{1}{n_{\text{N}_2}} \right) < 0$ soit $\frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{total}}} < \frac{1}{2}$ alors le quotient de réaction diminue, d'où un déplacement dans le sens direct, c'est-à-dire de la formation d'ammoniac.

c- Constituant actif en solution

Lorsqu'un constituant actif, soluté dilué, est ajouté à température, pression et volume constants, à un système en équilibre, solution diluée idéale, cette addition provoque un déplacement dans le sens de la réaction qui le consomme.

En effet :

$$Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{\nu_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} (a_j)^{\nu_j} \prod_{i, \text{ soluté}} a_i^{\nu_i}$$

$$\text{soit } Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{\nu_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} (a_j)^{\nu_j} \cdot \prod_{i, \text{ soluté}} \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

$$\text{donc } Q = \prod_{k, \text{ condensée}} a_k^{\nu_k} \cdot \prod_{j, \text{ gaz}} (a_j)^{\nu_j} \cdot \prod_{l \neq i, \text{ soluté}} \left(\frac{n_l}{c^\circ} \right)^{\nu_l} \cdot (V)^{-\Delta_{\text{soluté}} \nu_i} \cdot \left(\frac{n_i}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

- si n_i augmente et $\nu_i > 0$, c'est-à-dire le soluté i est un produit, alors le quotient de réaction Q augmente, d'où un déplacement dans le sens indirect c'est-à-dire dans le sens de la consommation du constituant actif ;
- si n_i augmente et $\nu_i < 0$, c'est-à-dire le soluté i est un réactif, alors le quotient de réaction Q diminue, d'où un déplacement dans le sens direct c'est-à-dire dans le sens de la consommation du constituant actif ;