

LOIS DE DEPLACEMENT DES EQUILIBRES

INTRODUCTION

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'un système siège d'un équilibre chimique peut être caractérisé par divers paramètres intensifs: température, pression totale, pression partielle, fraction molaires, ... Ces paramètres ne sont généralement pas tous indépendants. La variance permet de fixer le nombre de ceux qui peuvent être fixés indépendamment les uns des autres afin de définir, de façon univoque, l'état d'équilibre d'un système.

1. VARIANCE D'UN SYSTÈME

1.1. Facteurs d'équilibre d'un système.

Tout paramètre intensif d'un système en équilibre, dont la variation entraîne une modification de l'état d'équilibre du système, est un facteur d'équilibre. Cette modification peut être un déplacement ou une rupture d'équilibre.

On distingue généralement deux types de facteurs d'équilibre :

- Les deux paramètres physiques pression et température ;
- Les paramètres décrivant la composition des diverses phases du système, tels que les fractions molaires ou les pressions partielles pour les systèmes gazeux.

Parfois la température et/ou la pression ne sont pas des facteurs d'équilibre :

- Si la réaction est athermique, la température est alors sans influence ;
- Si une réaction se fait à quantité gazeuse constante ou si les constituants du système sont condensés, la pression est sans influence.

En revanche les paramètres de composition sont toujours des facteurs d'équilibre.

Exemple : Considérons l'équilibre suivant : $2HI_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + H_{2(g)}$

$\sum \nu_{i(g)} = 0$: la pression n'intervient pas dans l'écriture de la constante d'équilibre. $K(T) = \frac{x_{I_2} \cdot x_{H_2}}{x_{HI}^2}$

La composition du système à une température T donnée est indépendante de la pression.

1.2 Définition de la variance

La variance V d'un système en équilibre chimique est le nombre de paramètres intensifs indépendants qu'il convient de fixer pour définir un état d'équilibre du système.

Lorsque pour un système de variance v , l'expérimentateur a fixé v paramètres intensifs indépendants, tous les autres paramètres intensifs ont des valeurs déterminées qui peuvent être calculées en utilisant :

- La relation de Guldberg et Waage ;
- La définition des fractions molaires
- L'expression de la pression totale en fonction des pressions partielles pour la phase gazeuse ;
- L'égalité des potentiels chimiques d'un constituant présent dans plusieurs phases.

1.3 Calcul de la variance

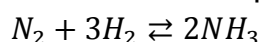
La variance v est égale au nombre total de paramètres intensifs X diminué du nombre de relations Y existant entre eux à l'équilibre.

$$v = X - Y$$

Pour calculer la variance il suffit de procéder ainsi :

Dénombrement des X paramètres intensifs	Nature des Y relations à l'équilibre
paramètres physiques T et P N constituants physico chimiques prenant part à des équilibres physiques ou chimiques indépendants, chaque constituant caractérisé par une fraction molaire. $X = 2 + N$	Pour chaque phase : $\sum x_i = 1$ ou constituant seul dans sa phase $x_i = 1$; soit φ relations. Pour chaque équilibre indépendant : $K(T)$; soit k relations $Y = \varphi + k$

Exemple 1 : Soit la synthèse de l'ammoniac en phase gazeuse



A l'état initial on dispose d'un mélange quelconque des 3 espèces chimiques.

On dénombre $X = 2+3 = 5$ paramètres intensifs à l'équilibre : $T, P, x_{N_2}, x_{H_2}, x_{NH_3}$.

Au sein de la phase gazeuse on a : $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_3} = 1$ ($\varphi = 1$)

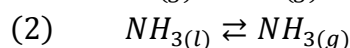
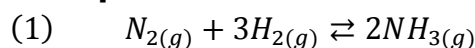
On a la constante d'équilibre K (soit $k = 1$)

D'où $Y = 1+1 = 2$

Il en résulte que $v = 3$.

L'opérateur peut choisir 3 variables intensifs pour définir l'état d'équilibre.

Exemple 2



A l'état initial on dispose d'un mélange quelconque des divers constituants.

On dénombre $X = 2+4 = 6$ paramètres intensifs à l'équilibre : $T, P, x_{N_2}, x_{H_2}, x_{NH_3}$

en phase gaz plus x_{NH_3} en phase liquide.

On dispose de $\varphi = 2$ relations : $x_{N_2} + x_{H_2} + x_{NH_{3(g)}} = 1$ et $x_{NH_{3(l)}} = 1$ et de $k = 2$ relations à l'équilibre, deux constantes d'équilibre ; soit $Y = 4$.

$v = 6-4 = 2$: le système est divariant. L'opérateur peut choisir la pression et la température pour fixer l'équilibre.

Exemple 3

Soit l'équilibre $4Al_{(l)} + 3C_{(s)} \rightleftharpoons Al_4C_{3(s)}$

$X = 1 + N = 1 + 3 = 4$ (P n n'est pas facteur d'équilibre)

$Y = 3 + 1 = 4$ ($\varphi = 3$ et $k = 1$)

$V = 0$: On ne peut choisir arbitrairement aucun facteur d'équilibre.

Exemple 4 : Soit l'équilibre $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$X = 2 + 3 = 5$

$Y = 3 + 1 = 4$

$V = 1$: On ne peut choisir qu'un seul paramètre intensif

1.4 Degrés de liberté d'un système

Très souvent, l'expérimentateur choisit des conditions de travail particulières. Il introduit ainsi r relations supplémentaires.

Par exemple :

- Choix de travailler sous pression fixée ou sous température fixée ;
- Choix de partir d'un mélange initial défini : cela permet de trouver une ou plusieurs relations sauf si les divers constituants appartiennent à des phases différentes.

On définit alors le nombre de paramètres intensifs indépendants que l'opérateur reste libre de choisir pour fixer l'équilibre de ce système particularisé, ce qui représente une variance réduite v' ou son degré de liberté : $v' = v - r$

Exemple 1 : soit la synthèse de l'ammoniac $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$.

On part à l'état initial d'un mélange stoechiométrique de n mol de N_2 et de $3n$ mol de H_2 .

$X = 5$; $\varphi = 1$; $k = 1$. Il apparaît une relation supplémentaire à l'équilibre ($r = 1$) puisque le choix initial impose à l'équilibre $n(H_2) = 3n - 3\xi$ et $n(N_2) = n - \xi$.

On a $n(H_2) = 3n(N_2)$. En divisant par le nombre total de mol $4n - 2\xi$ on a

$$x_{H_2} = 3x_{N_2}$$

$$v' = 5 - 1 - 1 = 3$$

Exemple 2 : considérons la dissociation du carbonate de calcium réalisée dans un thermostat selon : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

On a $v = 1$

Le système a été particularisé : la dissociation est réalisée dans un thermostat. T est fixée ($r = 1$) ; soit $v' = 0$. Ce système n'a plus de degré de liberté.

Exercice :

Soit l'équilibre hétérogène $NH_4I_{(s)} \rightleftharpoons HI_{(g)} + NH_3_{(g)}$.

- a) Si on ne considère que cette seule réaction, quelle doit être la variance du système issu de la dissociation de l'iodure de l'ammonium pur ?
- b) En fait, on doit tenir compte d'une seconde réaction :
- $$2HI_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + H_{2(g)}$$
- Quelle est alors la variance du système global issu de $NH_4I_{(s)}$ pur ?

2. DEPLACEMENT OU RUPTURE D'EQUILIBRE

2.1 Définition

Dans un système en équilibre chimique, la modification d'un paramètre, intensif ou extensif, provoque généralement une évolution du système vers un nouvel état d'équilibre.

L'état d'équilibre final peut être obtenu par :

- Déplacement de l'équilibre initial, s'il correspond au même système physico-chimique ;
- Rupture d'équilibre s'il ne correspond pas au même système physico-chimique (apparition ou disparition d'une phase ou d'un constituant).

Pour un système invariant ($v=0$) tous les paramètres sont naturellement fixés et dépendants ; toute modification de l'un d'eux provoque une rupture d'équilibre.

Dans un système monovariant ($v=1$) l'équilibre est déterminé en fixant un paramètre dont dépendent tous les autres. Modifier l'un d'entre eux en bloquant tous les autres provoque nécessairement une rupture d'équilibre.

Dans un système divariant ($v=2$), il faut fixer deux paramètres pour que tous les autres puissent être déterminés. Il est donc possible, en faisant varier un paramètre intensif, les autres étant bloqués, d'observer un déplacement de l'équilibre considéré et pas nécessairement une rupture.

En conclusion un déplacement d'équilibre ne se produit ,par modification d'un facteur d'équilibre, les autres étant fixés, que si la variance est au moins égale à 2.

2.2 Méthodes d'étude

2.2.1 Etude qualitative : principe de modération de Le Châtelier.

Toute modification d'un facteur de l'équilibre entraîne une évolution vers un nouvel état d'équilibre, qui s'effectue dans le sens s'opposant aux causes qui lui ont donné naissance, c'est-à-dire en modère les effets.

2.2.2 Etude quantitative

- Si la perturbation consiste en une modification de la température il ya modification de la constante d'équilibre. La nouvelle valeur de K permet de déduire le sens d'évolution.
- Si la perturbation se fait à température fixée (variation de pression ou de composition) la constante d'équilibre ne varie pas et on utilise la méthode du quotient réactionnel.

2.3. Influence de la température

2.3.1 Étude qualitative

Le principe de la modération, appliquée à une élévation de la température prévoit un déplacement de l'équilibre dans le sens de l'absorption d'énergie thermique, c'est-à-dire dans le sens endothermique. $T \nearrow \Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$.

2.3.2 Étude quantitative : loi de Van't Hoff

La condition d'évolution spontanée d'un système physico-chimique est $\Delta_r G d\xi < 0$.

Cherchons $\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}$

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum \nu_i \mu_i \right) = \sum \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = - \sum \nu_i S_{m,i} = -\Delta_r S$$

A la température T le système est en équilibre: $\Delta_r G(T) = 0 = \Delta_r H - T \Delta_r S$

$$\Delta_r S = \frac{\Delta_r H}{T} \text{ d'où } \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = - \frac{\Delta_r H}{T}$$

Pour étudier l'évolution d'un système lors d'une variation isobare de la température on admet que pour toute réaction $\Delta_r H = \Delta_r H^0$. Dans ces conditions

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = - \frac{\Delta_r H^0}{T}$$

La condition d'évolution spontanée du système s'écrit alors : $-\frac{\Delta_r H^0}{T} dT d\xi < 0$

Comme $dT > 0$ alors la condition devient $\Delta_r H^0 d\xi > 0$.

Lors d'une évolution isobare de la température, le sens d'évolution spontané de l'équilibre ne dépend que du signe de l'enthalpie standard de la réaction.

- Pour une réaction endothermique, $\Delta_r H^0 > 0$, une élévation de température, $dT > 0$ provoque un accroissement de l'avancement, $d\xi > 0$, soit une évolution de l'équilibre dans le sens direct.
- Pour une réaction exothermique, $\Delta_r H^0 < 0$, une élévation de température $dT > 0$ provoque une diminution de l'avancement, $d\xi < 0$, soit une évolution de l'équilibre dans le sens inverse.

En conclusion, toute élévation isobare de la température déplace l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Exemple 1 : Soit la réaction en phase gazeuse : $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ $\Delta_r H^0 = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$. Toute élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens inverse, donc diminue le rendement de la synthèse du trioxyde de soufre.

Exemple 2 : Soit la réaction en phase gazeuse :

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ $\Delta_r H^0 = 52,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$ La synthèse de l'iodure d'hydrogène est endothermique et est favorisée par une élévation de la température.

2.4. Influence de la pression

2.4.1 Aspect qualitatif : loi de Le Châtelier

Une élévation de la pression provoque une augmentation de l'interaction des particules gazeuses ; l'équilibre va donc se déplacer dans le sens d'une diminution de la quantité gazeuse.

$$P \nearrow \Rightarrow \text{Evolution dans le sens } \Delta_r n_{\text{gaz}} < 0$$

2.4.2 Aspect quantitatif

Considérons un équilibre homogène gazeux : $\sum \nu_i A_i = 0$. Le quotient de la réaction peut s'écrire : $Q_r = \prod (a_i)^{\nu_i} = \prod (x_i \frac{P}{P^0})^{\nu_i} = \prod (\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0})^{\nu_i} = (P)^{\sum \nu_i} \prod (\frac{n_i}{n P^0})^{\nu_i}$

A l'équilibre $Q_r = K$. Augmentons la pression.

Q_r augmente si $\sum \nu_i = \Delta_r n_{\text{gaz}}$ est positif. Il devient alors supérieur à K et le système évolue dans le sens indirect c'est-à-dire dans le sens où $\Delta_r n_{\text{gaz}}$ est négatif.

L'évolution a donc toujours lieu dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, pour une augmentation de la pression.

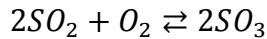
Ce résultat peut s'étendre aux autres équilibres.

Exemple : $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}$

$Q_r = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} P^0} = \frac{x_{CO}^2 P}{x_{CO_2} P^0}$ Si P augmente alors $Q_r > K$ d'où le déplacement de l'équilibre dans le sens indirect.

Exercice

Quel est l'effet d'une augmentation de la pression sur la synthèse du trioxyde de soufre ?



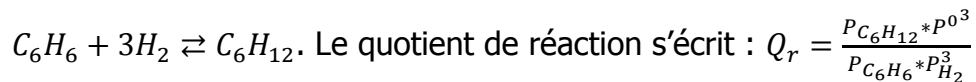
$\Delta_r n_{gaz} = 2 - 2 - 1 = -1 < 0$. Une augmentation de la pression favorise la synthèse du trioxyde de soufre.

2.5. Influence de l'ajout d'un constituant inactif

Un constituant inactif est un constituant qui n'intervient pas dans l'équation de la réaction considérée.

2.5.1 Ajout, à température et volume constants, d'un gaz inerte dans un mélange gazeux parfait.

Soit l'équilibre d'hydrogénation du benzène en phase gazeuse selon l'équation :



$$P_i = n_i \frac{RT}{V} \Rightarrow Q_r = \frac{n_{C_6H_{12}}}{n_{C_6H_6} * n_{H_2}^3} * \left(\frac{VP^0}{RT}\right)^3.$$

Ajouter un gaz inerte revient à faire varier la quantité totale de matière gazeuse n ; or à volume et température constante Q_r est indépendant de n . Q_r demeure constant. Le système n'est pas perturbé. Ce résultat est général.

L'ajout, à température et à volume constants, d'un constituant inerte gazeux à un système gazeux parfait en équilibre ne provoque aucun déplacement d'équilibre.

2.5.2 Ajout, à température et à pression constantes, d'un gaz inerte dans un mélange gazeux parfait.

Soit l'équilibre $\sum \nu_i A_i = 0$

$$\text{Le quotient de réaction } Q_r = \prod (a_i)^{\nu_i} = \prod \left(x_i \frac{P}{P^0}\right)^{\nu_i} = \prod \left(\frac{n_i}{n} \frac{P}{P^0}\right)^{\nu_i} = \left(\prod n_i^{\nu_i}\right) \left(\frac{P}{nP^0}\right)^{\sum \nu_i}$$

Avec $\sum \nu_i = \Delta_r n_{gaz}$.

L'ajout d'un constituant inerte gazeux ne modifie que la quantité totale de matière de gaz.

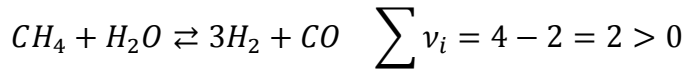
Un ajout provoque une diminution du quotient réactionnel si $\Delta_r n_{gaz} > 0$ et une augmentation du quotient réactionnel si $\Delta_r n_{gaz} < 0$. En comparant Q'_r à sa valeur initiale $Q_r = K$ on en déduit que :

- $\Delta_r n_{\text{gaz}} > 0$, $Q_r' < K$: évolution dans le sens 1
- $\Delta_r n_{\text{gaz}} < 0$, $Q_r' > K$: évolution dans le sens 2

En conclusion :

Par ajout isotherme et isobare d'un constituant gazeux inactif, le système évolue dans le sens d'une augmentation de la quantité gazeuse.

Exemple 1 : Soit la réaction en phase gazeuse



$$Q_r = \frac{n_{\text{CO}} * n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4}} \left(\frac{P}{nP^0} \right)^2$$

Lors de l'introduction d'un gaz inerte n augmente, Q_r diminue et devient inférieur à K.

L'équilibre évolue alors et se déplace dans le sens direct.

Exemple 2

Soit la synthèse de l'eau dont l'équation en phase gazeuse s'écrit : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

$$Q_r = \frac{1}{n_{\text{H}_2}^2 * n_{\text{O}_2}} \left(\frac{nP^0}{P} \right)$$

Lors de l'introduction d'un gaz inerte n croit, Q_r augmente et devient supérieur à K. L'équilibre se déplace alors dans le sens 2.

2.6 Influence de l'ajout d'un constituant actif

Un constituant actif est un constituant qui intervient, comme réactif ou comme produit, dans l'équation de la réaction considérée.

L'influence de l'ajout d'un constituant dépend de la nature (solide, liquide, gaz) de ce constituant et, lorsque celui-ci est gazeux, des conditions de cet ajout :

- A volume et température constants ;
- A pression et température constantes.

2.7.1 Ajout d'un constituant actif solide ou liquide pur

Un constituant solide ou liquide pur a une activité égale à 1, quelque soit la quantité considérée. Le quotient de réaction n'est pas modifié par l'ajout d'un tel constituant. Si le système est en équilibre il le demeure.

L'ajout, à température et pression ou volume constants, d'un constituant actif liquide ou solide à un système en équilibre n'a aucun effet sur l'état d'équilibre.

2.7.2. Ajout, à température et pression constantes, d'un gaz actif dans un mélange gazeux parfait.

L'ajout d'un constituant A_j (ν_j) provoque la modification :

- De la quantité de A_j : n_j augmente: $n'_j = n_j + a$
- De la quantité totale n augmente: $n' = n + a$ ($a > 0$)

En repartant de l'expression de Q_r , on a :

$$Q_r = \left(\prod n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{P}{n P_0} \right)^{\sum \nu_i} = n_j^{\nu_j} \cdot \left(\frac{1}{n} \right)^{\sum \nu_i} \cdot cte(T, P, n_{i \neq j}).$$

On ne peut à priori conclure sur la variation de Q_r sans examiner au cas par cas chaque équilibre et les quantités de départ, car si ν_j et $\sum \nu_i$ sont de même signe, les deux influences sont antagonistes.

2.7.3. Ajout actif isotherme d'un soluté en phase gazeuse

En phase gazeuse, par exemple, l'ajout élémentaire d'un soluté se fait à pression constante et à volume constant (volume du solvant en excès).

On a : $Q_r = \prod \left(\frac{c_i}{c_0} \right)^{\nu_i} = \left(\prod n_i^{\nu_i} \right) \left(\frac{1}{V C_0} \right)^{\sum \nu_i}$. L'ajout de A_j (réactif $\nu_j < 0$) se traduit par une diminution de Q_r .

En solution aqueuse, l'évolution se fait toujours dans le sens de la consommation de l'ajout.