

6. LOIS DE DEPLACEMENTS DES EQUILIBRES CHIMIQUES

Les facteurs de l'équilibre chimique : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightleftharpoons[\leftarrow]{\rightarrow} \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$, sont : T, P et composition. Toute modification de l'un de ces facteurs entraîne un déplacement de cet équilibre.

« Toute modification d'un facteur d'équilibre (T, P et Composition) entraîne un déplacement de cet équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification » - **Principe de LE CHATELIER.**

6.1. Influence isobare de la température

6.1.1. Aspect qualitatif

Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique.

T Augmente => Evolution dans le sens de $\Delta H^0 > 0$

6.1.2. Aspect quantitatif

D'après la loi de VAN'T HOFF : $\frac{d \ln K_T}{dT} = \frac{\Delta H_0^T}{RT^2}$

1^{ère} cas : réaction endothermique ($\Delta H^0 > 0$) : K_T est une fonction croissante de la température T ; donc si T augmente => K_T augmente => évolution dans le sens 1 (sens endothermique).

2^{ème} cas : réaction exothermique ($\Delta H^0 < 0$) : K_T est une fonction croissante de la température ; donc : si T augmente => K_T décroît => évolution dans le sens 2 (sens endothermique).

Conclusion : Les réactions endothermiques sont favorisées à haute température or que les réactions exothermiques sont favorisées à base température.

6.2. Influence isotherme de la pression

6.2.1. Aspect qualitatif

Une augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses. **P augmente => Evolution dans le sens $\Delta v_{\text{gaz}} < 0$.**

6.2.2. Aspect quantitatif

Considérons en premier lieu l'équilibre homogène gazeux.

$$K_P = \prod_i (P_i^{\nu_i})_{\text{éq}} = \prod_i (X_i P^{\nu_i})_{\text{éq}} = \prod_i (X_i)_{\text{éq}} \prod_i P^{\nu_i} = P^{\Delta v} \prod_i (X_i^{\nu_i})_{\text{éq}} = P^{\Delta v} K_X \quad \text{Ou Bien} \quad K_X = P^{-\Delta v} K_P$$

La température est constante, donc $K_P = f(T)$ est constante. Par contre : $K_X = f(T, P)$.

- 1- $\Delta v = 0$, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre.
- 2- $\Delta v < 0$, si P augmente => K_X augmente => évolution dans le sens 1.
- 3- $\Delta v > 0$, si P augmente => K_X diminue => évolution dans le sens 2.

Remarques :

- Nous pouvons étendre ce résultat aux équilibre hétérogène (solide, liquide, gaz) : seuls les a_{gaz} varient avec la pression et on a le même résultat que précédemment.

- Pour les équilibres ne faisant intervenir que les phases condensées (solide, liquide), la pression n'intervient pas.

6.3. Influence de la composition

6.3.1. Influence de l'addition d'un constituant actif

Il s'agit d'un constituant pouvant participer à la réaction chimique.

Considérons la réaction chimique en phase gazeuse : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \xrightleftharpoons[\leftarrow]{\rightarrow} \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$

$$\text{La constante d'équilibre : } K_P = \prod_i (P_i^{\nu_i})_{\text{éq}} = \prod_i (X_i P^{\nu_i})_{\text{éq}} = \prod_i \left(\frac{n_i}{n} P \right)^{\nu_i}_{\text{éq}} = \prod_i (n_i^{\nu_i})_{\text{éq}} \left(\frac{P}{n} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{n} \right)^{\Delta v} \prod_i (n_i^{\nu_i})_{\text{éq}}$$

$$\text{Ou bien } K_n = K_P \left(\frac{n}{P} \right)^{\Delta v}, \text{ avec : } \Delta v = \sum_i \nu_i \text{ et } K_n = \prod_i (n_i^{\nu_i})_{\text{éq}}, \text{ on aussi : } K_n = K_P \left(\frac{n}{P} \right)^{\Delta v} = K_P \left(\frac{V}{RT} \right)^{\Delta v}$$

6.3.1.1. Ajout isotherme et isochore (T, V constantes)

L'ajout d'un constituant actif à un système chimique à température et volume constants déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant $K_n = \frac{n_{A_3}^{v_3} n_{A_4}^{v_4}}{n_{A_1}^{v_1} n_{A_2}^{v_2}} = K_P \left(\frac{V}{RT} \right)^{\Delta v} = \text{constante}$, si on ajoute par exemple $A_1 \Rightarrow n_{A_1}$ augmente donc : n_{A_2} doit diminuer (ou bien n_{A_3} et n_{A_4} doit augmenter) \Rightarrow déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens de la consommation de A_1).

Remarques :

- 1- Pour un système hétérogène présentant au moins une phase solide, l'ajout (ou le retrait) ne provoque aucune évolution, puisque $a_{\text{solide}}=1$ quelle que soit la quantité présente.
- 2- Dans le cas des solutions aqueuses, nous appliquerons les mêmes conclusions relatives à T et V constantes.

6.3.1.2. Ajout isotherme et isobare (T, P constantes)

Si l'opération s'effectue à température et pression constantes, l'effet résultant dépendra de Δv et n .
 en effet : $K_n = K_P \left(\frac{n}{P} \right)^{\Delta v}$; ainsi l'introduction de A_1 fait augmenter n et K_n . seul un calcul pour chaque cas permet de prévoir le sens d'évolution. En effet, on montre que : $\left(\frac{\delta \xi}{\delta n_i} \right)_{T,P}$ est du signe de $\Delta v - \frac{v_i}{X_i}$, si $\Delta v - \frac{v_i}{X_i} > 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens 1, si $\Delta v - \frac{v_i}{X_i} < 0 \Rightarrow$ évolution dans le sens 2.

Exemple : considérons la synthèse de l'ammoniac : $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[2]{1} 2NH_3$

Constituants ajoutés	Signe de $\Delta v - \frac{v_i}{X_i}$	Evolution
NH ₃	$-2 - \frac{2}{X_{NH_3}} < 0$	Sens 2
H ₂	$-2 + \frac{3}{X_{H_2}} > 0$	Sens 1
N ₂	$-2 + \frac{1}{X_{N_2}} > 0$ si $X_{N_2} < 1/2$ $-2 + \frac{1}{X_{N_2}} < 0$ si $X_{N_2} > 1/2$	Sens 1 Sens 2

6.3.2. Influence de l'ajout d'un constituant inerte

Le constituant inerte ne participe pas à la réaction chimique. C'est notamment le cas des gaz rares, mais aussi de l'azote dans certaines réactions.

6.3.2.1. Ajout d'un constituant inerte à T et V constants

L'introduction d'un constituant inerte à T et V constants n'a aucun effet sur l'équilibre. Puisque $K_n = K_P \left(\frac{V}{RT} \right)^{\Delta v}$ comme : T et V sont constants, $K_P=f(T)$ et $K_n=f(T,V)$ sont constants.

6.3.2.2. Ajout d'un constituant inerte à T et P constantes

L'introduction d'un constituant à T et P constantes déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles gazeuses. En effet, $K_n = K_P \left(\frac{n}{P} \right)^{\Delta v}$, avec $n = \sum_i n_i + n_0$ (n_0 étant le nombre de moles du constituant inerte).

- $\Delta v > 0$, si on introduit un constituant inerte, n augmente $\Rightarrow K_n$ augmente \Rightarrow évolution dans le sens 1 (sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses) ;

- $\Delta v < 0$, si on introduit un constituant inerte, n augmente $\Rightarrow K_n$ diminue \Rightarrow évolution dans le sens 2 (sens de l'augmentation du nombre de moles gazeuses) ;
- $\Delta v = 0$, l'introduction ne produit aucun effet sur l'équilibre.

7. Notion de température d'inversion

Par définition, la température d'inversion T_i d'un système chimique réel est la température d'équilibre du système standard associée : $\Delta G = \Delta G^0(T_i) = 0 \Leftrightarrow K_{(T_i)} = 1$

8. Affinité d'une réaction chimique

La prévision du sens d'évolution des systèmes chimiques peut se faire, par l'affinité chimique notée a et définie par $a = -\Delta G$. L'évolution spontanée de la réaction est telle que $a > 0$. à l'équilibre $a = 0$.

9. Description de l'état d'équilibre

La description de l'état d'équilibre d'un système en réaction chimique s'effectue à l'aide des grandeurs suivantes :

9.1. Degré d'avancement d'une réaction

Lorsque les variations de composition d'un système sont dues aux réactions chimiques, ces variations ne sont pas indépendantes. En effet, l'apparition d'un composé est liée à la disparition d'un autre. On introduit alors une nouvelle variable chimique notée ξ pour caractériser l'avancement d'une réaction.

Soit la réaction suivante : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2$ (réactifs) $\xrightarrow[\leftarrow 2]{1}$ $\nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ (produits), dont on peut résumer ce bilan de matière dans le tableau suivant :

Instant	A_1	A_2	A_3	A_4
t	n_1	n_2	n_3	n_4
t+dt	$n_1 + dn_1$	$n_2 + dn_2$	$n_3 + dn_3$	$n_4 + dn_4$

Avec : $d\xi = \frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4}$, en général : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, avec (ν_i : coefficient stoechiométrique, avec $\nu_i > 0$ pour les produits et $\nu_i < 0$ pour les réactifs). L'intégration entre l'état initial $t=0$ ($n_i = n_i^0$ et $\xi = 0$) et l'état final (n_i et ξ) conduit à : $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

9.2. Taux de dissociation

Le taux (ou coefficient) de dissociation α d'un composé A, seul dans la réaction, est :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de moles dissocié de A}}{\text{nombre de moles initial}}$$

9.3. Taux de transformation

Dans une réaction où interviennent plusieurs réactifs, le taux de transformation (ou de conversion) τ caractérise l'évolution de la réaction par rapport à l'un d'eux. $\tau = \frac{\text{nombre de moles transformé de A}}{\text{nombre de moles initial}}$.

9.4. Rendement théorique

Le rendement théorique d'une réaction à l'équilibre est donnée par :

$$\eta = \frac{\text{Quantité obtenue à l'équilibre}}{\text{Quantité obtenue si la réaction est totale}}$$