

# Déplacement de l'équilibre chimique

1. *Variance d'un système physico-chimique*
  1. *Définition*
  2. *Le théorème de Gibbs*
  3. *Intérêt de la notion de variance*
2. *Variation de  $T$  à pression constante pour un système fermé*
3. *Variation de  $P$  à température constante pour un système fermé*
4. *Ajout d'un constituant actif*
5. *Ajout d'un constituant inactif*

# I. Variance d'un système physico-chimique

## *I.1 Définition*

La *variance* est le nombre minimum de facteurs d'équilibre indépendants que l'expérimentateur doit fixer pour atteindre un état d'équilibre d'un système physico-chimique. Ces paramètres étant fixés, tous les autres sont imposés et peuvent être obtenus par le calcul.

# I. Variance d'un système physico-chimique

*Inversement l'état* d'équilibre d'un système est parfaitement décrit si le nombre de variables intensives décrites est égal à la variance.

Un *facteur d'équilibre* est une variable d'état intensive dont une variation entraîne soit un déplacement d'équilibre ou une rupture d'équilibre.

Pour la plupart des systèmes étudiés les variables utilisées sont la pression ( $p$ ) et la température ( $T$ ) comme variables physiques, et les variables de composition qui, selon les cas, seront les fractions molaires ( $x_i$ ), les concentrations molaires ( $c_i$ ) ou les pressions partielles ( $p_i$ ) comme variables chimiques.

Ainsi pour décrire l'état d'un système donné, l'expérimentateur doit choisir  $X$  variables intensives. Si ces variables sont liées par  $Y$  relations indépendantes pour chaque phase.

La variance  $v$  est égale à  $v = X - Y$ .

## ***I.2 Théorème de Gibbs***

***Le théorème permet de calculer la variance selon une approche différente.***

Considérons un système comportant **N constituants**.

- ✓ A chaque constituant est attribuée une variable de composition ( $x_i$ ,  $c_i$  ou  $p_i$ ) soit N variables.
- ✓ Le système est décrit généralement par les 2 facteurs d'équilibre physiques, P et T, soit  **$f=2$ , sauf cas particuliers**.
- ✓ **Soit  $r$**  le nombre d'équilibres entre les différents constituants dont les équations sont linéairement indépendantes. Chacun de ces équilibres est caractérisé par une constante d'équilibre. Il y aura donc  $r$  constantes, donc  $r$  relations entre les variables de composition.
- ✓ L'expérimentateur peut imposer des contraintes au système : choix d'une T ou d'une P déterminée, choix des conditions initiales. Par ailleurs si le système contient des ions, la condition d'électro-neutralité doit être vérifiée et implique donc une relation supplémentaire entre les variables. Ces conditions particulières (contraintes, électro-neutralité) vont imposer  **$e$  relations supplémentaires entre les variables**.
- ✓ Enfin, pour chaque phase ( $\phi$ ) que comporte le système étudié il existe également une relation supplémentaire entre les variables.

Le théorème de Gibbs donne alors la variance  $v$  :

$$v = (N - r - e) + f - \varphi$$

- ✓ On note parfois  $(N - r - e) = C$ ,
- ✓  $C$  représentant le nombre de constituants indépendants.

## ***I.3 Intérêt de la notion de variance***

### **La variance permet :**

- ✓ De connaître le nombre de variables intensives indépendantes d'un système que l'expérimentateur peut choisir indépendamment pour atteindre un état d'équilibre de ce système. Il peut ainsi en agissant sur ces variables choisir les conditions optimales pour la réaction mise en œuvre.
- ✓ De dénombrer les phases d'un système lorsqu'il est difficile de les observer expérimentalement. On détermine alors, quand c'est possible, la variance expérimentalement et on déduit le nombre de phases par application du théorème de Gibbs.

## 2. Déplacement et rupture d'équilibre

### *2.1 Position du problème*

Considérons un système de 4 constituants selon l'équation ( de constante  $K^\circ$ ) :



A l'équilibre  $G_{\text{syst}} = G_{\text{min}}$ .

Si l'on modifie l'une des variables (P, T ou  $n_i$ ) phase de perturbation, la valeur de  $G_{\text{syst}}$  va changer et ne sera donc plus minimale.

Le nouvel état est donc un état hors d'équilibre. Il évolue alors vers un nouvel état d'équilibre. Il est possible de prévoir cette évolution.

Mais afin d'évaluer l'influence de chacune des variables il convient d'en faire varier une seule à la fois en gardant les autres constantes.



### **Phase de perturbation.**

*Nous étudierons successivement l'influence :*

- ✓ *d'une variation* de température ( $dT$  à  $P$  ou  $V$  et  $n$  constants),
- ✓ de pression ( $dP$  à  $T$  et  $n$  constants)
- ✓ et de composition (ajout ou éventuellement retrait d'une quantité  $dn$  de constituant à  $P$  et  $T$  constants).

## *Phase d'évolution ou de relaxation.*

*Pour atteindre un nouvel état d'équilibre suite à une perturbation on va observer une variation de la composition du système résultant de l'évolution de l'équilibre dans le sens 1 ou 2. Cette évolution résultera en:*

- un déplacement d'équilibre s'il s'agit d'un nouvel état d'équilibre du même système, présence des constituants de départ A, B, C et D sans changement du nombre de phases. La constante  $K^\circ$  sera vérifiée dans le nouvel état d'équilibre.
- une rupture d'équilibre s'il s'agit d'un nouvel état d'équilibre d'un système différent, si l'évolution a provoqué la disparition d'au moins 1 des constituants de départ ou l'apparition d'un nouveau constituant ou encore une modification du nombre de phases. La constante  $K^\circ$  n'est dans ce cas plus vérifiée.

L'objectif d'une telle étude est d'optimiser les conditions de réaction afin d'en obtenir le rendement maximum.

## ***2.2 Relation avec la variance***

Un déplacement d'équilibre ne sera possible que si la variance du système est au moins égale à 2 ( $v \geq 2$ ).

En effet pour un équilibre invariant ( $v = 0$ ), ce dernier n'existe que pour des valeurs bien définies des paramètres. Toute modification de l'une d'elles, les autres restant constantes, provoque la rupture de cet équilibre.

Il en est de même pour un équilibre monovariant ( $v = 1$ ). Un tel équilibre est fixé par un seul paramètre, tous les autres en dépendant.

### 3. Déplacement et rupture d'équilibre

#### Principe de Le Châtelier

Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physicochimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet.

Le sens du déplacement est fourni par la condition d'évolution d'un système physicochimique fermé:

$$A d\xi > 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G d\xi < 0$$

## 4 Variation de T à P ou V constant pour un système fermé

### 4 .1 Loi expérimentale de Van't Hoff

Une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à pression ou volume constant entraîne un déplacement ou une rupture de l'équilibre dans le sens de la réaction qui, à p ou V constant, est endothermique.

### 4 .2 Démonstration de la Loi Van't Hoff

La relation montrant l'influence de la T sur la constante d'équilibre  $K^\circ$ :

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

Dans le cas d'une élévation de température ( $dT > 0$ ), le signe de  $d(\ln(K^\circ(T)))$  est celui de  $\Delta_r H^\circ(T)$ .

	Pour une élévation de température		
réaction	Signe de $\Delta_r H^\circ$	Signe de $d(\ln K^\circ(T))$	Sens de l'évolution
endothermique	$> 0$	$> 0$	Sens 1 $\rightarrow$
exothermique	$< 0$	$< 0$	Sens -1 $\leftarrow$
athermique	$\Delta_r H^\circ = 0$	$d(\ln K^\circ(T)) = 0$	Pas d'évolution

***Une augmentation de température (à  $p$  ou  $V$  constant pour un système fermé) provoque*** un déplacement ou une rupture d'équilibre dans le sens endothermique. Inversement une réaction exothermique sera favorisée par une diminution de température.

On remarquera également que pour une réaction athermique ( $\Delta_r H^\circ = 0$ ), pas de transfert de chaleur), la température n'aura aucun effet sur la position de l'équilibre. La température n'est donc plus un facteur d'équilibre dans ce cas particulier et pour l'utilisation du théorème de Gibbs pour le calcul de la variance il conviendra de prendre  $f = 1$ .

## 5 Variation de P à température constante pour un système fermé

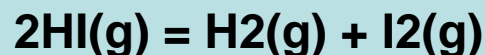
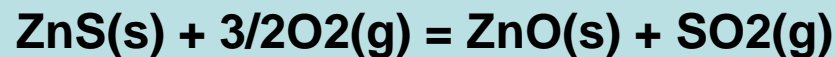
### Loi expérimentale de Le châtelier

Une augmentation de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à T constante provoque un déplacement ou rupture de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne, à température et pression constantes, d'une diminution de volume

Si dans le système, il existe une phase gazeuse, le volume des phases condensées est alors négligeable devant celui de la phase gazeuse et pratiquement inchangé. L'équilibre évolue alors dans le sens d'une diminution de la quantité de matière de gaz

A l'inverse, une diminution de pression provoque un déplacement ou rupture de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne d'une augmentation de volume

### Exemples:



## Démonstration

$$\left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T,ni} = - \left( \frac{\partial \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right)}{\partial p} \right)_{T,ni} = - \sum_i \nu_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,ni}$$

$$\left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T,ni} = - \sum_i \nu_i V_i = -\Delta_r V$$

À T et composition constantes,  $dA = -\Delta_r V dp$

$A d\xi > 0$  devient  $\sum_{i,gaz} \nu_i V_i dp d\xi < 0$

Si augmentation de pression

Signe de $\sum_{i,gaz} \nu_i$	Sens de l'évolution
$< 0$	Sens 1 $\rightarrow$
$> 0$	Sens -1 $\leftarrow$
$= 0$	Pas d'évolution



Une augmentation de pression (à  $T$  constante et pour un système fermé) entraîne un déplacement ou rupture d'équilibre dans le sens d'une diminution de quantité de matière à l'état gazeux. Une diminution de pression entraînera ce déplacement ou rupture dans le sens d'une augmentation de quantité de matière à l'état gazeux.

Une modification de pression est sans effet sur un équilibre pour lequel la quantité de matière à l'état gazeux ne varie pas ou sur un équilibre dans lequel n'interviennent que des phases condensées. En conséquence dans ces deux derniers types d'équilibre la pression ne constitue pas un facteur d'équilibre et pour l'utilisation du théorème de Gibbs pour le calcul de la variance il conviendra de prendre  $f = 1$ .

## 6 Ajout d'un constituant actif en phase gazeuse

L'ajout d'un constituant actif en phase gazeuse, à température et volume constants, provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction qui le consomme

$$A = -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \sum_i \nu_i RT \ln \left( \frac{P_i}{p^\circ} \right)$$

$$dA = -\nu_j RT \left( \frac{dn_j}{n_j} \right)$$

$$-\nu_j RT \left( \frac{dn_j}{n_j} \right) d\xi > 0$$

Ajout d'un constituant actif:  $dn_j > 0$

Nature du  
constituant

Sens de l'évolution

Réactif  $\nu_j < 0$

Sens 1  $\rightarrow$

Produit  $\nu_j > 0$

Sens -1  $\leftarrow$

## Ajout isotherme d'un constituant actif en phase condensée

Un solide ou un liquide pur possède une activité constante :  $a_i = x_i = 1$ . L'ajout de solide ou de liquide non miscible à un système en équilibre ne modifie donc pas la valeur du quotient de réaction. Ce quotient restant constant  $\Delta_r G$  est égal à 0.

L'ajout isotherme d'un constituant actif solide ou un liquide pur à un système en équilibre, qu'il soit effectué à pression ou à volume constant, ne provoque pas de déplacement de l'équilibre. Il faut retenir toutefois qu'un tel constituant doit être introduit en quantité suffisante afin d'être présent dans le milieu réactionnel lorsque l'équilibre est réalisé.

En solution aqueuse l'ajout d'un soluté dilué à température, pression et volume (dans le cas où la variation de volume peut être négligée) constants provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens qui consomme ce soluté.

## 7 ajout d'un constituant inactif

- L'ajout d'un constituant inactif formant une phase condensée pure, à un système maintenu à pression et température constantes ou à volume et température constants, ne provoque pas de déplacement de l'équilibre.
- L'ajout d'un constituant inactif en phase gazeuse parfaite, à T et volume constants, ne provoque aucun déplacement d'équilibre.
- L'ajout d'un constituant inactif en phase gazeuse parfaite, à T et pression constantes, provoque un déplacement de l'équilibre, dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière à l'état gazeux. Cet ajout est toutefois sans effet dans le cas d'un système pour lequel la quantité de matière à l'état gazeux ne varie pas.

### Ajout d'un constituant inactif gazeux: $dn_k > 0$

Signe de $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i$	Sens de l'évolution
$< 0$	Sens 1 $\rightarrow$
$> 0$	Sens -1 $\leftarrow$
$= 0$	Pas d'évolution

## Ajout isotherme d'un constituant inactif en phase condensée

De même que dans le cas d'un constituant actif, l'ajout d'un constituant inactif solide ou liquide pur ne provoque pas de déplacement de l'équilibre, que cet ajout soit effectué à pression ou volume constant.

L'ajout d'un constituant inactif en phase liquide montre que si ce constituant est un soluté dilué, dont l'ajout se fait dans la pratique sous pression constante et en négligeant la variation de volume résultante, alors cet ajout s'effectue sans déplacement de l'équilibre.

Enfin dans le cas de l'ajout d'un solvant, si celui-ci est inactif, cet ajout provoque une dilution des solutés et aura pour effet un déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation de la quantité des espèces dissoutes.

## Loi de modération ou loi de Le Chatelier (1884)

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre peut être résumé de la manière suivante :

*lors de modifications extérieures apportées à un système en équilibre et provoquant une évolution de ce système vers un nouvel état d'équilibre (du même système), l'évolution observée s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère les effets. Quand il énonce cette loi empirique, Le Chatelier ignore que ces conclusions avaient été prévues dans les travaux théoriques de Gibbs aux États-Unis sensiblement à la même période.*