

UE Pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 4 de thermochimie : **Déplacements d'équilibre**

Pierre-Alexis GAUCHARD
Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Chapitre 4 de thermochimie
Déplacements d'équilibre

I. Position du problème

II. Influence d'une modification de la température

III. Influence d'une modification de la pression

IV. Influence de l'ajout d'un constituant

I. Position du problème

I.1) Déplacement d'équilibre

I.2) Evolution suite à une perturbation

**I.3) Méthode systématique de recherche du sens
de l'évolution**

I.4) Loi générale de modération

I.1) Déplacement d'équilibre



À l'état d'équilibre : $\Delta_r G = 0$.

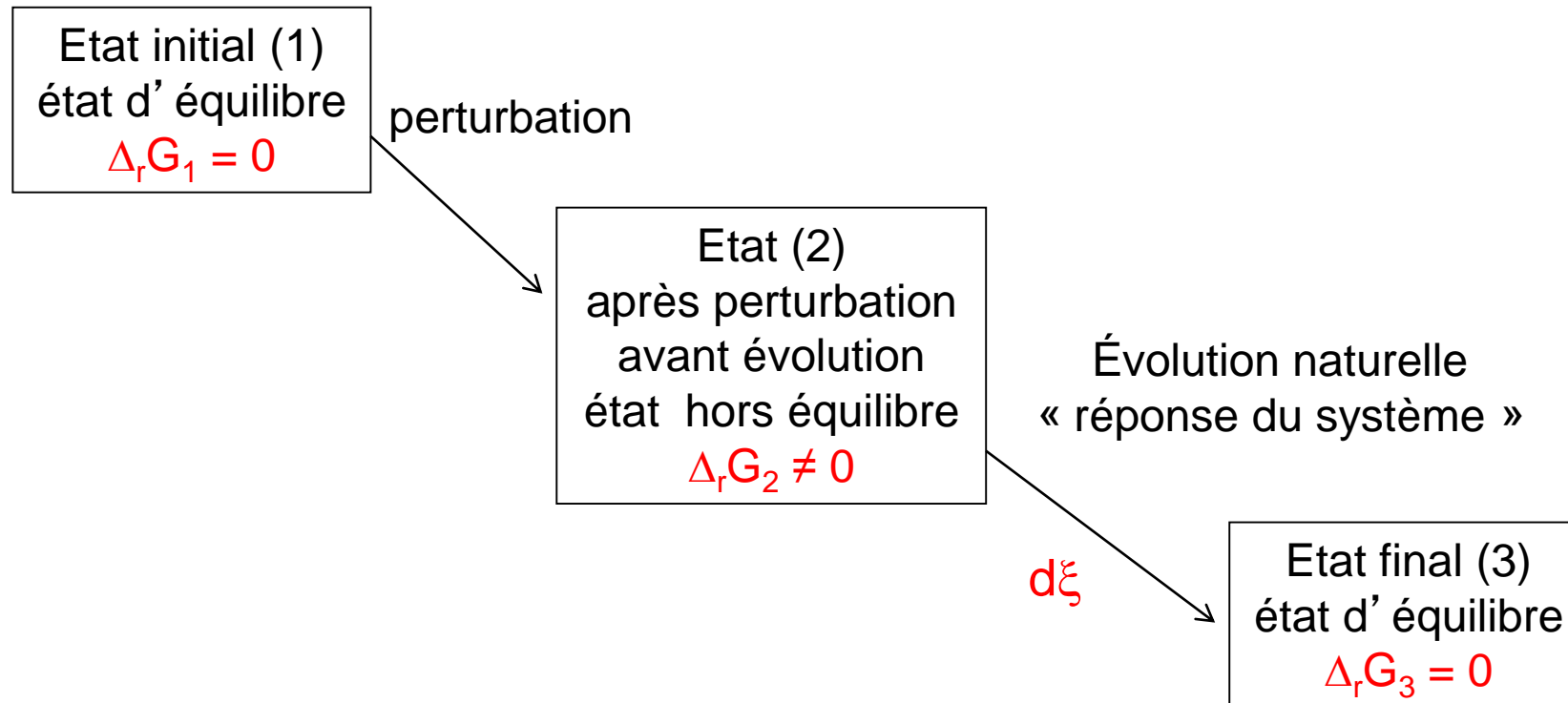
La température, la pression et les quantités de matière sont fixées.

But de l'étude : étudier la réponse du système
à une perturbation d'un paramètre

✧ physique (variation de la température ou de la pression)

✧ chimique (variation des quantités de matière).

I.2) Evolution suite à une perturbation



Condition d'évolution $\Delta_r G_2 \times d\xi < 0$

Le signe de $\Delta_r G_2$ nous donne le sens d'évolution du système lors de sa réponse à la perturbation

I.3) Méthode de recherche systématique du sens de l'évolution

$$\Delta_r G (T,P,\xi) = RT.\ln\left(\frac{Q_r}{K^0(T)}\right)$$

Etat (1) : $\Delta_r G_1 = 0$
Modification de T
→ modification de $K^0(T)$

Si K^0 augmente $K^0 > Q_r$ et $\Delta_r G_2 < 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct).

Si K^0 diminue $K^0 < Q_r$ et $\Delta_r G_2 > 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect).

Etat (1) : $\Delta_r G_1 = 0$
Modification de P ou des quantités de matière
→ modification de $Q_r(P,\xi)$

Si Q_r diminue $K^0 > Q_r$ et $\Delta_r G_2 < 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct).

Si Q_r augmente $K^0 < Q_r$ et $\Delta_r G_2 > 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect).

I.4) Loi générale de modération

La réponse du système tend à s'opposer à la perturbation pour en modérer les effets.

II. Influence d'une modification de température

Modification de température à pression constante

II.1) Méthode systématique

**II.2) Application de la loi générale de modération :
loi de Van't Hoff**

II.3) Exemples

II.1) Méthode systématique

$$\frac{d\left(\ln\left(K^0(T)\right)\right)}{dT} = + \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- ✓ Réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$)
K⁰ diminue lorsque T augmente
- ✓ Réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$)
K⁰ augmente lorsque T augmente

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = RT \cdot \ln\left(\frac{Q_r}{K^0(T)}\right)$$

Réaction endothermique $\Delta_r H^0 > 0$

↗ T, ↗ K⁰, $\Delta_r G_2 < 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct)

↘ T, ↘ K⁰, $\Delta_r G_2 > 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

Réaction exothermique $\Delta_r H^0 < 0$

↗ T, ↘ K⁰, $\Delta_r G_2 > 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

↘ T, ↗ K⁰, $\Delta_r G_2 < 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct)

II.2) Application de la loi générale de modération : loi de Van't Hoff

Exothermique \rightarrow la réaction libère de la chaleur

Endothermique \rightarrow la réaction absorbe de la chaleur

La réponse du système tend à s'opposer à la perturbation pour en modérer les effets.

$\nearrow T$, déplacement d'équilibre dans le sens endothermique

$\searrow T$, déplacement d'équilibre dans le sens exothermique

II.3) Exemples

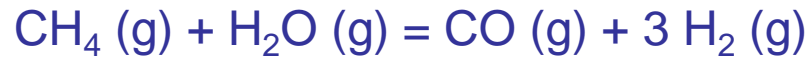


A partir d'un état d'équilibre, on perturbe le système en augmentant T

$$\Delta_r H^0_{298} = -90,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction exothermique

↗ T : déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans indirect (sens 2)



A partir d'un état d'équilibre, on perturbe le système en augmentant T

$$\Delta_r H^0 = +206,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction endothermique

↗ T : déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans direct (sens1)

III. Influence d'une modification de pression

Modification de pression à température constante

III.1) Méthode systématique

**III.2) Application de la loi générale de modération :
loi de le Chatelier**

III.3) Exemples

III.1) Méthode systématique

$$\Delta_r G (T,P,\xi) = RT.\ln\left(\frac{Q_r}{K^0(T)}\right)$$

Modification de P_T , $K^0(T)$ reste inchangée, Q_r est modifié

- ✓ Exprimer Q_r en fonction de P_T
- ✓ Regarder si la perturbation de la pression totale augmente ou diminue Q_r
- ✓ Conclure

III.2) Application de la loi générale de modération : loi de Le Chatelier

La réponse du système tend à s'opposer à la perturbation pour en modérer les effets.

↗ P, déplacement d'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz

(sens pour lequel $\dot{\bar{n}}_{i, \text{gaz}} < 0$)

↘ P, déplacement d'équilibre dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz

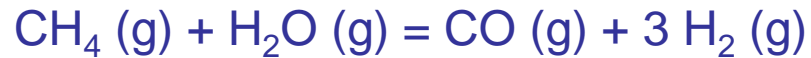
(sens pour lequel $\dot{\bar{n}}_{i, \text{gaz}} > 0$)

III.3) Exemples



$$\Delta n_{i, \text{gaz}} = 1 - 1 - 2 < 0$$

↗ P_T : déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz dans le sens 1 (sens direct).



$$\Delta n_{i, \text{gaz}} = 1 + 3 - 1 - 1 > 0$$

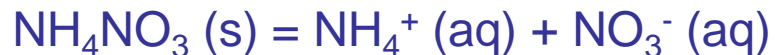
↗ P_T : déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles de gaz dans le sens 2 (sens indirect).



$$\Delta n_{i, \text{gaz}} = 1 - 1/2 - 1/2 = 0$$

Aucun effet d'une perturbation de la pression sur l'équilibre
La pression n'est pas facteur d'équilibre

Réaction de dissolution du nitrate d'ammonium :



Pas de gaz

La pression n'est pas facteur d'équilibre

IV. Influence de l'ajout d'un constituant

pas d'application simple de la loi générale de
modération

Utilisation de la méthode systématique au cas par cas
(il faut exprimer Q_r)

Cf. exercices des chapitres 6 et 7

CQFR

Application de la loi de modération

- ✓ pour une perturbation de température (loi de Van' t Hoff)
- ✓ pour une perturbation de pression (loi de Le Chatelier)

Mentions légales

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits en Première Année Commune aux Etudes de Santé (PACES) à l'Université Grenoble Alpes, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.