

UE Pharmacie - Chimie – Chimie physique

Chapitre 5 de thermochimie : Déplacements d'équilibre

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 5 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

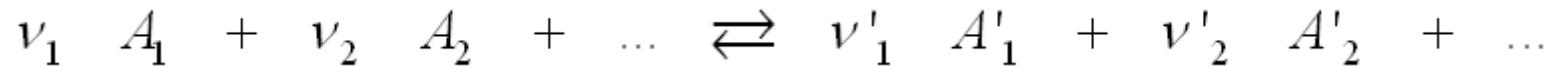
I.2) Evolution suite à une perturbation

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

I.4) Loi générale de modération

I.1) Déplacement d'équilibre

Système chimique fermé siège de la réaction :

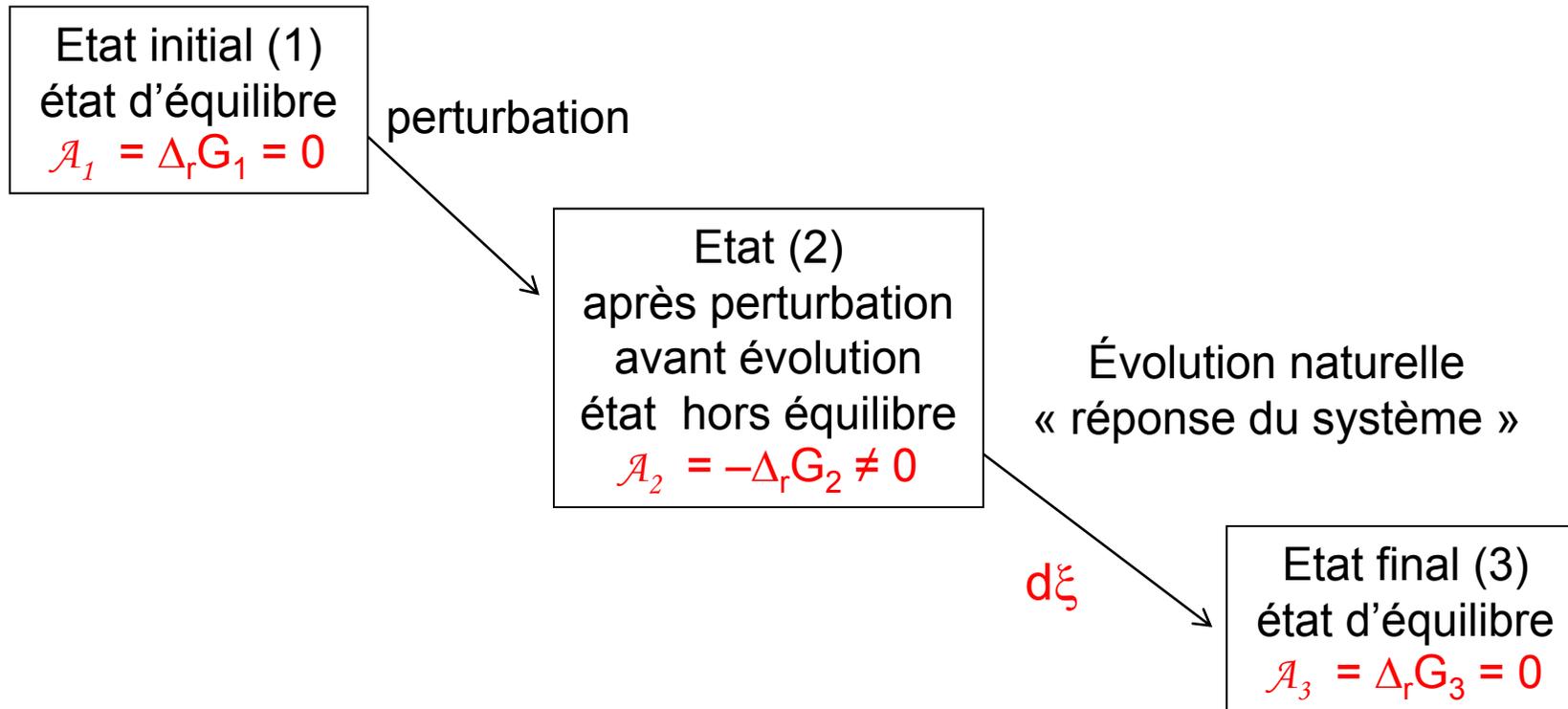


à l'état d'équilibre : $\mathcal{A} = \Delta_r G = 0$.

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

But de l'étude : étudier la réponse du système à une perturbation (variation de la température, de la pression ou des quantités de matière).

I.2) Evolution suite à une perturbation



Condition d'évolution $\mathcal{A}_2 \times d\xi > 0$ ou $\Delta_r G_2 \times d\xi < 0$

Le signe de \mathcal{A}_2 (ou 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

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

Etat (1) : $\mathcal{A}_1 = 0$

Modification de T

→ modification de $K^0(T)$

Si K^0 augmente $K^0 > Q_r$ et $\mathcal{A}_2 > 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct).

Si K^0 diminue $K^0 < Q_r$ et $\mathcal{A}_2 < 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

Etat (1) : $\mathcal{A}_1 = 0$

Modification de P ou des quantités de matière

→ modification de $Q_r(P, \xi)$

Si Q_r diminue $K^0 > Q_r$ et $\mathcal{A}_2 > 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct).

Si Q_r augmente $K^0 < Q_r$ et $\mathcal{A}_2 < 0$
Déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

I.4) Loi générale de modération

Ou Principe de Le Chatelier

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

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

✓ Réaction exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$)

K^0 diminue lorsque T augmente

✓ Réaction endothermique ($\Delta_r H^0 > 0$)

K^0 augmente lorsque T augmente

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

Réaction endothermique $\Delta_r H^0 > 0$

↗ T, ↗ K^0 , $\mathcal{A}_2 > 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 1 (sens direct)

↘ T, ↘ K^0 , $\mathcal{A}_2 < 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

Réaction exothermique $\Delta_r H^0 < 0$

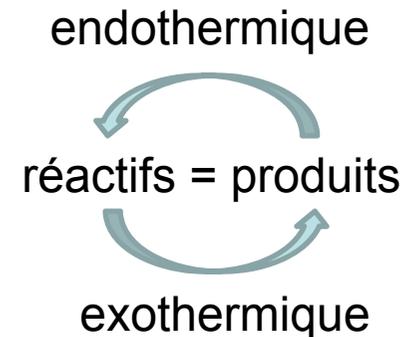
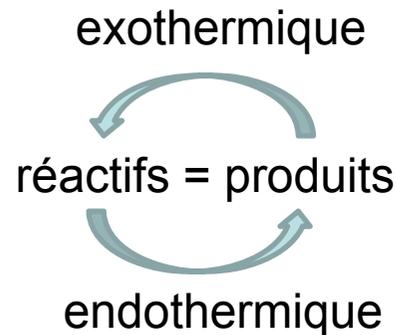
↗ T, ↘ K^0 , $\mathcal{A}_2 < 0$, déplacement de l'équilibre dans le sens 2 (sens indirect)

↘ T, ↗ K^0 , $\mathcal{A}_2 > 0$, 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 → la réaction libère de l'énergie thermique

Endothermique → la réaction absorbe de l'énergie thermique



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

↗ T, déplacement d'équilibre dans le sens endothermique

↘ T, déplacement d'équilibre dans le sens exothermique

II.3) Exemples

synthèse du méthanol $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

A partir de l'état d'équilibre à 298K, 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 de la production de CO (g) et $\text{H}_2 \text{(g)}$)

Dissociation de $\text{PCl}_5 \text{(g)}$: $\text{PCl}_5 \text{(g)} = \text{PCl}_3 \text{(g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)}$

A partir de l'état d'équilibre à T, on perturbe le système en augmentant T

$\Delta_r H^0 > 0$ (= 92,3 kJ.mol^{-1} , supposée indépendante de la température)

↗ T => déplacement d'équilibre dans le sens endothermique c'est-à-dire dans direct (sens de la production de $\text{PCl}_3 \text{(g)}$ et $\text{Cl}_2 \text{(g)}$)

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

Au cas par cas....

(il faut pouvoir exprimer Q_r)

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

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

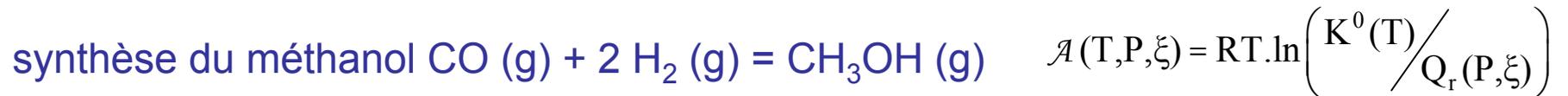
- ✓ Exprimer Q_r
- ✓ Regarder si la perturbation de la pression totale augmente ou diminue Q_r
- ✓ Conclure

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

III.3) Exemples



Méthode systématique : $Q_r = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P_{\text{CO}} \times (P_{\text{H}_2})^2} \times (P^0)^2$ $P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} \times P_T$

$$Q_r = \frac{\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{T,g}} \times P_T}{\frac{n_{\text{CO}}}{n_{T,g}} \times P_T \times \left(\frac{n_{\text{H}_2}}{n_{T,g}} \times P_T \right)^2} \times (P^0)^2$$
$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times (n_{T,g})^2}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

↗ P_T , Q_r ↘, $K^0 > Q_r$ et $\mathcal{A}_2 > 0$

Déplacement de l'équilibre dans le sens de la production de $\text{CH}_3\text{OH (g)}$ (sens direct).

III.3) Exemples



↗ P_T : déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses dans le sens de la production de $\text{CH}_3\text{OH (g)}$ (sens direct).



↗ P_T : déplacement de l'équilibre dans le sens de la diminution du nombre de moles gazeuses dans le sens de la formation de $\text{PCl}_5 \text{(g)}$ (sens indirect).

$$Q_r = \frac{P_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} \times \left(\frac{1}{P^0} \right) \quad P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} \times P_T \quad Q_r = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} \times n_{T,g}} \times \left(\frac{P_T}{P^0} \right)$$



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

$$Q_r = \frac{P_{\text{HCl}}}{(P_{\text{H}_2})^{1/2} \times (P_{\text{Cl}_2})^{1/2}} \quad P_i = \frac{n_i}{n_{T,g}} \times P_T \quad Q_r = \frac{n_{\text{HCl}}}{(n_{\text{H}_2})^{1/2} \times (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}$$

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 pouvoir exprimer Q_r)

IV.1) Ajout d'un constituant actif : exemples

IV.2) Ajout d'un constituant inactif : exemples

IV.1) Ajout d'un constituant actif : exemples

Ajouts doivent se faire : à T constante

Ajouts peuvent se faire : à P_T constante ou à V constant

synthèse du méthanol $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times (n_{\text{T,g}})^2}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

Q_r exprimé de cette manière si l'ajout se fait à P_T constante

$$P_T \times V = n_{\text{T,g}} \times RT$$

$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left(\frac{V \cdot P^0}{R \cdot T} \right)^2$$

Q_r exprimé de cette manière si l'ajout se fait à V constant

IV.1) Ajout d'un constituant actif : exemples



$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}} \times (n_{\text{T,g}})^2}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left(\frac{P^0}{P_T} \right)^2$$

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

$Q_r \searrow, K^0 > Q_r$ et $\mathcal{A}_2 > 0$, déplacement d'équilibre sens direct
 $Q_r \nearrow, K^0 < Q_r$ et $\mathcal{A}_2 < 0$, déplacement d'équilibre sens indirect

Ajout de CH_3OH à T et P constantes

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} \uparrow \text{ ET } n_{\text{T,g}} \nearrow$$

$$Q_r \nearrow$$

Déplacement d'équilibre dans le sens de la production de CO (g) et $\text{H}_2 \text{(g)}$

Ajout de CO (ou H_2) à T et P constantes

$$n_{\text{CO}} \text{ (ou } n_{\text{H}_2}) \uparrow \text{ ET } n_{\text{T,g}} \nearrow$$

$$??????$$

IV.1) Ajout d'un constituant actif : exemples

synthèse du méthanol $\text{CO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} = \text{CH}_3\text{OH (g)}$

$$Q_r = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} \times (n_{\text{H}_2})^2} \times \left(\frac{V \cdot P^0}{R \cdot T} \right)^2$$

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

$Q_r \searrow, K^0 > Q_r$ et $\mathcal{A}_2 > 0$, déplacement d'équilibre sens direct
 $Q_r \nearrow, K^0 < Q_r$ et $\mathcal{A}_2 < 0$, déplacement d'équilibre sens indirect

Ajout de CH_3OH à T et V constants

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} \nearrow$$
$$Q_r \nearrow$$

Déplacement d'équilibre dans le sens de la production de CO (g) et $\text{H}_2 \text{(g)}$

Ajout de CO (ou H_2) à T et V constants

$$n_{\text{CO}} \text{ (ou } n_{\text{H}_2}) \nearrow$$
$$Q_r \searrow$$

Déplacement d'équilibre dans le sens de la production de $\text{CH}_3\text{OH(g)}$

IV.1) Ajout d'un constituant actif : exemples

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = RT \cdot \ln \left(\frac{K^0(T)}{Q_r(P, \xi)} \right) \quad \begin{array}{l} Q_r \searrow, K^0 > Q_r \text{ et } \mathcal{A}_2 > 0, \text{ déplacement d'équilibre sens direct} \\ Q_r \nearrow, K^0 < Q_r \text{ et } \mathcal{A}_2 < 0, \text{ déplacement d'équilibre sens indirect} \end{array}$$

Dissociation de PCl_5 (g) : PCl_5 (g) = PCl_3 (g) + Cl_2 (g)

$$Q_r = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} \times n_{\text{T,g}}} \times \left(\frac{P_{\text{T}}}{P^0} \right) = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} \times \left(\frac{RT}{VP^0} \right)$$

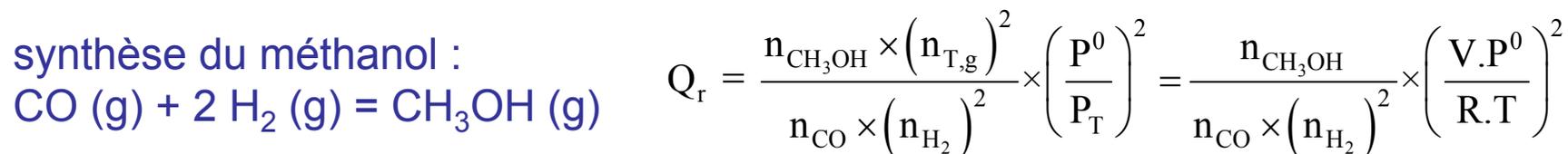
Ajout de PCl_3 ou Cl_2 à T et P constantes	????
Ajout de PCl_3 ou Cl_2 à T et V constants	$Q_r \nearrow$, sens 2
Ajout de PCl_5 à T et P constantes	$Q_r \searrow$, sens 1
Ajout de PCl_5 à T et V constants	$Q_r \searrow$, sens 1

synthèse de HCl (g) : $\frac{1}{2} \text{H}_2$ (g) + $\frac{1}{2} \text{Cl}_2$ (g) = HCl (g)

$$Q_r = \frac{n_{\text{HCl}}}{(n_{\text{H}_2})^{1/2} \times (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}$$

Ajout de HCl à T et P constantes ou à T et V constants	$Q_r \nearrow$, sens 2
Ajout de H_2 ou Cl_2 à T et P constantes ou à T et V constants	$Q_r \searrow$, sens 1

IV.2) Ajout d'un constituant inactif : exemples



Ajout de $\text{N}_2 \text{(g)}$ à T et P constantes
 Ajout de $\text{N}_2 \text{(g)}$ à T et V constants

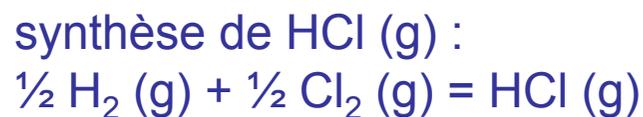
$n_{\text{T,g}} \nearrow$ $Q_r \nearrow$, sens 2
 aucun effet



$$Q_r = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5} \times n_{\text{T,g}}} \times \left(\frac{P_T}{P^0}\right) = \frac{n_{\text{PCl}_3} \times n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{PCl}_5}} \times \left(\frac{RT}{VP^0}\right)$$

Ajout de $\text{N}_2 \text{(g)}$ à T et P constantes
 Ajout de $\text{N}_2 \text{(g)}$ à T et V constants

$n_{\text{T,g}} \nearrow$ $Q_r \searrow$, sens 1
 aucun effet



$$Q_r = \frac{n_{\text{HCl}}}{(n_{\text{H}_2})^{1/2} \times (n_{\text{Cl}_2})^{1/2}}$$

Ajout de $\text{N}_2 \text{(g)}$ à T et P constantes ou à T et V constants

aucun effet

IV.2) Ajout d'un constituant inactif : exemples



$$Q_r = \frac{[\text{A}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad Q_r = \frac{n_{\text{A}^-} \times n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{n_{\text{AH}}} \times \frac{1}{V}$$

Dilution (ajout de H₂O)

On modifie les concentrations

$V \nearrow$, $Q_r \searrow$, déplacement d'équilibre dans le sens de la dissociation de l'acide en sa base conjuguée.

Loi de dilution d'Ostwald :

Plus on dilue un acide faible, plus il se dissocie

La réaction d'un acide faible avec l'eau n'est pas forcément nulle

Un acide faible suffisamment dilué peut se comporter comme un acide fort

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)

Savoir raisonner, au cas par cas, pour l'ajout d'un constituant actif ou inactif à T,P constantes ou T,V constants.

Loi de dilution d'Ostwald

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite 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 Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.