CHAPITRE III :

EQUILIBRES EN SOLUTION

III.1. Introduction

Les réactions réversibles *atteignent un état d'équilibre*, c'est lorsque les vitesses de réaction (V_r) directe et indirecte sont les mêmes.

Pour calculer les quantités de réactifs et de produits à cet état d'équilibre, nous aurons recours à une nouvelle expression mathématique appelée « constante d'équilibre » *Kp* ou *Kc*. *Ainsi, l'équilibre correspond à l'état thermodynamique de fin réaction.*

Les équilibres que nous étudions sont dynamiques et non statiques. Ceci veut dire qu'il y a toujours du mouvement au niveau moléculaire et ce, dans les deux sens de la réaction. Comme ces mouvements se déroulent à la même vitesse, le système semble immobile ou statique, mais il en est tout le contraire. Ainsi on observe qu'à l'équilibre : V_r(directe) = V_r(indirecte) ; auquel les concentrations des réactifs et des produits sont constantes.

La compréhension et l'étude des équilibres permettent d'agir sur les facteurs qui conduisent à les modifier dans le sens souhaité.

III.2. Loi d'action de masse, constante d'équilibre

III.2.1. L'étude des réactions en phase gazeuse et Kp

Soit la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ (III- 1)

Initiale (ou à t=0)	a	b	0	0
Final	0	0	c	d

D'un point de vue thermodynamique :

$$\Delta G_T^p = \sum_{n=1}^{k} G\ (\text{produits}) - \sum_{n=1}^{k} G\ (\text{réactifs}) \quad \text{(III- 2)}$$

$$\Rightarrow \quad \Delta G_T^p = (cG_C + dG_D) - (aG_A + bG_B) \quad \text{(III- 3)}$$

On sait que : $G_T^p = G_T^0 . R_T . \ln P$ (III- 4)

Il vient alors :

$$\Delta G_T^p = (cG_C^0 + dG_D^0) - (aG_A^0 + bG_B^0) + (cRT\ln p_C + dRT\ln P_D) - (aRT\ln p_A + bRT\ln P_B) \quad \text{(III- 5)}$$

$$\Rightarrow \Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + R\,T\ln\left(\frac{P_c^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right) \quad \text{(III- 6)}$$

On **définit** la constante d'équilibre ***Kp*** comme suit :

$$\boldsymbol{Kp} = \frac{\mathbf{P_c^c \cdot P_D^d}}{\mathbf{P_A^a \cdot P_B^b}} \quad \text{(III- 7)}$$

Avec :

ΔG_T^p : Enthalpie libre (enthalpie de Gibbs) totale de réaction.

ΔG_T^0 : Enthalpie standard de réaction.

(*A* , *B*) : les réactifs.

(*C*, *D*) : les produits.

(a, b, c, d) : les coefficients stœchiométriques.

R : constante des gaz parfaits.

T : température.

(P_c^c , P_D^d) : les pressions partielles des produits.

(P_A^a , P_B^b) : les pressions partielles des réactifs.

Kp : constante d'équilibre par rapport aux pressions.

On remplace (I-7) en (I-6), il vient alors :

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + R\,T\ln Kp \quad \text{(III- 8)}$$

à l'équilibre $\Delta G_T^p = 0$ (III- 9)

$$\Rightarrow 0 = \Delta G_T^0 + R\,T\ln Kp \qquad \Rightarrow \quad \boldsymbol{\Delta G_T^0 = -\,R\,T\ln Kp} \quad \text{(III-10)}$$

Et $\ln Kp = -\frac{\Delta G_T^0}{R\,T}$ $\Rightarrow$ $\boldsymbol{Kp = \exp(-\frac{\Delta G_T^0}{R\,T})}$ (III- 11)

(Loi d'action de masse)

III.2.2. Réactions en phase liquide et Kc

Pour la réaction générale: $aA + bB \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} cC + dD$ (III- 12)

L'expression de la constante d'équilibre (*Kc*) s'exprime comme suit :

$$\boldsymbol{Kc} = \frac{[\boldsymbol{C}]^{\boldsymbol{c}}.\ [\boldsymbol{D}]^{\boldsymbol{d}}}{[\boldsymbol{A}]^{\boldsymbol{a}}.\ [\boldsymbol{B}]^{\boldsymbol{b}}} \quad \text{(III- 13)}$$

Au point de vue de la cinétique chimique :

$$V_r \text{ (directe)} = k_1\,[A]^a\,.\,[B]^b \quad \text{(III- 14)}$$

Et $V_r \text{(indirecte)} = k_2[C]^c.\,[D]^d$ (III- 15)

Comme ***à l'équilibre*** les vitesses sont les mêmes (V_r directe = V_r indirecte), on a :

$$k_1\,[A]^a.\,[B]^b = k_2[C]^c.\,[D]^d \quad \text{(III- 16)}$$

et $$\frac{\boldsymbol{k_1}}{\boldsymbol{k_2}} = \frac{[\boldsymbol{C}]^{\boldsymbol{c}}.\ [\boldsymbol{D}]^{\boldsymbol{d}}}{[\boldsymbol{A}]^{\boldsymbol{a}}.\ [\boldsymbol{B}]^{\boldsymbol{b}}} = \boldsymbol{Kc} \quad \text{(III- 17)}$$

k_1 et k_2 : sont les constantes de vitesses dans le sens directe(sens1) et dans le sens indirecte(sens2).

- ***Les informations obtenues à partir de Kc***

Plusieurs informations peuvent être obtenues à partir d'une réaction chimique et de l'expression de *Kc* :

a) Valeur de Kc pour la réaction inverse

Soit la réaction générale suivante : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$Kc = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b} = 50 \quad \text{(III- 18)}$$

Si nous voulons connaître la valeur de *K'c* pour la réaction inverse, soit :

$$cC + dD \rightleftharpoons aA + bB \quad \text{(III-19)}$$

*N*ous n'avons pas besoin d'effectuer de calculs détaillés :

$$Et \quad K'c = 1/Kc = \frac{[A]^a . [B]^b}{[C]^c . [D]^d} = 1/50 \quad \text{(III- 20)}$$

Ainsi, la valeur de la nouvelle constante d'équilibre pour la réaction inverse, K'c, est l'inverse de la constante d'équilibre dans le sens direct.

b) Valeur de Kc pour une même réaction mais dont « n » a changé

Si nous voulons connaître la valeur de *K''c* pour la réaction suivante :

$$^1/_2 aA + {}^1/_2 bB \rightleftharpoons {}^1/_2 cC + {}^1/_2 dD \quad \text{(III- 21)}$$

On aura :

$$K''c = (Kc)^{1/2} = \frac{[C]^{1/2\,c} . [D]^{\frac{1}{2}d}}{[A]^{\frac{1}{2}a} . [B]^{\frac{1}{2}b}} = (50)^{1/2} = \sqrt{50} \quad \text{(III- 22)}$$

Ainsi, quand on multiplie les coefficients stœchiométriques d'une équation par un facteur commun, *n*, on élève la valeur de *Kc* de l'équation originale à la puissance *n* pour obtenir la valeur de *Kc*, soit *K''c*.

c) Valeur de Kc d'une réaction globale à partir des réactions élémentaires

Soit la réaction globale suivante :

$$N_2O + {}^3/_2\, O_2 \rightleftharpoons 2\, NO_2 \qquad \text{(III- 23)}$$

$Kc_{(III\text{-}23)} = ?$

Si nous avons accès aux valeurs de *Kc* pour les réactions élémentaires, nous pourrons connaître la valeur de $Kc_{(III\text{-}23)}$.

$$N_2O + ½\, O_2 \rightleftharpoons 2\, NO \qquad \text{(III- 24)}$$

$$2\, NO + O_2 \rightleftharpoons 2\, NO_2 \qquad \text{(III- 25)}$$

$$N_2O + {}^3/_2\, O_2 \rightleftharpoons 2\, NO_2$$

Où $Kc_{(III\text{-}24)} = 1{,}7 \times 10^{-13}$; $Kc_{(III\text{-}25)} = 4{,}67 \times 10^{13}$; $Kc_{(III\text{-}23)} = ?$

On peut alors trouver la relation entre les trois valeurs de *Kc* :

$$Kc_{(III\text{-}24)} * Kc_{(III\text{-}25)} = \frac{[NO]^2}{[N_2O]\,.\,[O_2]^{\frac{1}{2}}} * \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2.[O_2]} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O]\,.\,[O_2]^{\frac{3}{2}}} = Kc_{(III\text{-}23)}$$

$$\Rightarrow Kc_{(III\text{-}24)} * Kc_{(III\text{-}25)} = \mathbf{Kc_{(III\text{-}23)}} = 1{,}7 \times 10^{-13} * 4{,}67 \times 10^{13} = \mathbf{7{,}9}$$

d) Valeur de Kp à partir de Kc

Soit la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Sachant de l'équation (III-7) que : $Kp = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$

Mais quelle est la relation entre *Kc* et *Kp* ?

De l'équation des gaz parfaits, on déduit : $P = n/V = RT = CRT$ (III- 26)

Avec

P : pression

n : nombre de mole

V : volume

R : constante des gaz parfaits

T : Température

Ci : Concentration de l'espèce « i » ; $Ci = n/V = [i]$

On remplace l'expression de p dans l'équation (III-7) précédente, on trouve :

$$\boldsymbol{Kp} = \frac{([C]RT)^c \cdot ([D]RT)^d}{([A]RT)^a \cdot ([B]RT)^b} = Kc \frac{(RT)^{c+d}}{(RT)^{a+b}} = \boldsymbol{Kc\ (RT)^{\Delta n}} \quad \text{(III- 27)}$$

Où : $\Delta n = \sum_{n=1}^{k} n(\text{produits}) - \sum_{n=1}^{k} n(\text{réactifs})$ (III-28)

$$\Rightarrow \Delta n = (c + d) - (a + b) \quad \text{(III- 29)}$$

III.2.3. Relations utiles

- La ***pression totale*** : $P_t = \sum Pi = n_t\ RT / V$ (III- 30)
- La ***pression partielle*** : $Pi = P_t . Xi$ (III- 31)
- *La **fraction molaire** : $Xi = \frac{n_i}{\sum n_i}$* avec $\sum Xi \leq 1$ (III- 32)

Où n_i : est le nombre de mole du constituant *i*

n_t : étant le nombre de mole total.

III.2.4. La constante d'équilibre relative aux fractions molaires, Kx :

Pour la réaction : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Les fractions molaires des différents constituants est donnée par :

$$X_A = \frac{nA}{(n_A+n_B+n_C+n_D)} = \frac{nA}{n_t} \quad \text{(III- 33)}$$

$$X_B = \frac{nB}{(n_A+n_B+n_C+n_D)} = \frac{nB}{n_t} \quad \text{(III- 34)}$$

$$X_C = \frac{nC}{(n_A+n_B+n_C+n_D)} = \frac{nC}{n_t} \quad \text{(III- 35)}$$

$$X_D = \frac{nD}{(n_A+n_B+n_C+n_D)} = \frac{nD}{n_t} \quad \text{(III- 36)}$$

La constante d'équilibre relative aux fractions molaires, *Kx*, s'écrira :

$$\boldsymbol{Kx} = \frac{\boldsymbol{X_C^c \,.\, X_D^d}}{\boldsymbol{X_A^a \,.\, X_B^b}} \quad \text{(III- 37)}$$

On sait de l'équation (III-31) que : $X_i = \frac{ni}{\sum n_i} = \frac{Pi}{Pt}$ (III- 38)

En remplaçant l'équation (III- 38) dans (III- 37), il vient alors :

$$\boldsymbol{Kx} = \frac{\boldsymbol{P_C^c \,.\, P_D^d}}{\boldsymbol{P_A^a \,.\, P_B^b}} \,.\, \boldsymbol{P_t^{-((c+d)-(a+b))}} = \boldsymbol{Kp.\, P_t^{-\Delta n}} \quad \text{(III- 39)}$$

Application : soit la réaction qui se déroule en phase gazeuse :

$$CH_3CH_2O-CH_{3\,(g)} \rightleftharpoons CH_3COCH_{3\,(g)} + H_{2\,(g)}$$

Pour 1 mole de réactif et pour une dissociation de 56% ; calculer les constantes d'équilibre K_P , K_C et K_X . Sachant que P_t= 0.95 atm à T= 25 °C.

Corrigé :

Pour cette réaction :

$$H_3CH_2O-CH_{3\,(g)} \rightleftharpoons CH_3COCH_{3\,(g)} + H_{2\,(g)} \qquad \textbf{Total}$$

Soit :	$A_{(g)}$	$\rightleftharpoons$	$C_{(g)}$	+	$D_{(g)}$	
à t = 0	n_0		0		0	n_0
à $t_{éq}$	$(1-\alpha)n_0$		αn_0		αn_0	$\mathbf{(1+\alpha)n_0}$

étant donnée que $\alpha = 0.56$ et P_t = 0.95 atm

On a alors : $Kp = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a} = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A}$

avec : $P_C = X_C \cdot P_t = \left(\frac{\alpha n_0}{(1+\alpha)n_0}\right) \cdot P_t = \left(\frac{\alpha}{(1+\alpha)}\right) \cdot P_t = \left(\frac{0.56}{(1+0.56)}\right) \cdot 0.95 = 0.341\ am$

$P_D = X_D \cdot P_t = \left(\frac{\alpha n_0}{(1+\alpha)n_0}\right) \cdot P_t = \left(\frac{\alpha}{(1+\alpha)}\right) \cdot P_t = \left(\frac{0.56}{(1+0.56)}\right) \cdot 0.95 = 0.341\ am$

$P_A = X_A \cdot P_t = \left(\frac{(1-\alpha)n_0}{(1+\alpha)n_0}\right) \cdot P_t = \left(\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\right) \cdot P_t = \left(\frac{1-0.56}{1+0.56}\right) \cdot 0.95 = 0.267\ am$

Alors :

$$\boldsymbol{K_P} = \frac{\left(\frac{\alpha}{(1+\alpha)}\right).Pt \cdot \left(\frac{\alpha}{(1+\alpha)}\right).Pt}{\left(\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\right).Pt} = \frac{\alpha^2 P_t}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 P_t}{1-\alpha^2} = \frac{(0.56)^2.0.95}{1-(0.56)^2} = \mathbf{0.43}$$

et

$$\boldsymbol{Kc} = Kp\,(RT)^{-\Delta n} = 0.43.(0.082.298)^{-0.68} = \mathbf{0.05}$$

Où : $\Delta n = (c + d) - (a)$

$\Rightarrow \Delta \boldsymbol{n} = (0.56 + 0.56) - 0.44 = \mathbf{0.68}$

On sait encore : $\boldsymbol{Kx} = Kp.\,P_t^{-\Delta n} = 0.43.(0.95)^{-0.68} = \mathbf{0.46}$

III.2.5. Les équilibres des solides et des liquides purs

Les réactions qui ne font intervenir que des gaz sont des réactions homolytiques quant à leur milieu de déroulement. Dans les réactions hétérogènes, les réactifs et les produits ne coexistent pas dans la même phase, il ne faut donc pas les considérer dans l'expression de *Kc*. Bien que les quantités de ces solides ou liquides purs varient durant une réaction chimique, ces phases demeurent pures et leurs concentrations constantes. Ils ne font pas partie de l'équilibre qui s'établit entre les autres espèces. De plus, si on ajoute ou on retire un composé solide ou liquide pur dans le mélange à l'équilibre, cela ne le modifie pas pour autant. Si nous considérons une réaction contenant seulement des liquides purs, il est impératif cette fois-ci d'en tenir compte dans l'expression de *Kc*.

III.3. Lois de déplacement des équilibres

On considère la réaction :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$ (exp. la réaction d'estérification)

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G_T^p = 0$

$$\Rightarrow 0 = \Delta G_T^0 + R\,T \ln Kp \qquad \Rightarrow \quad \Delta G_T^0 = -R\,T \ln Kp$$

Et $$\ln Kp = -\frac{\Delta G_T^0}{R\,T} = \ln\left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\right)$$

S'il y'a déplacement de l'équilibre $\Rightarrow Kp \neq cte$ (III- 40)

III.3.1. Quand les constantes d'équilibre (Kc ou Kp) sont-elles nécessaires ?

Seulement quand les réactions sont réversibles, mais jusqu'à quel point ?

- **Si** *Kc* ou *Kp* $> 10^{10}$; l'équilibre se déplace complètement vers la droite (réaction directe grandement favorisée). (III- 41)
- **Si** *Kc* ou *Kp* $< 10^{-10}$; l'équilibre se déplace complètement vers la gauche (réaction indirecte grandement favorisée). (III- 42)

- **Si** *Kc* ou Kp = 1, cela veut dire que k(directe) = k(indirecte) , donc l'équilibre est également déplacé. (III- 43)

Ce sont les vitesses de réaction qui déterminent le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre. Parfois, même si *Kc* est élevé, la réaction directe est très lente car son énergie d'activation (*Ea*) est très élevée, et elle n'atteint jamais l'équilibre. Il faut donc considérer l'aspect cinétique et thermodynamique.

III.3.2. Prédiction du sens du déplacement de l'équilibre(le quotient réactionnel Qc)

Lorsqu'on veut étudier une réaction chimique, on peut mettre au départ certaines quantités de réactifs ou produits ou encore les deux. Ce sont alors des états qui ne sont pas à l'équilibre. En utilisant ces valeurs, on peut alors calculer le rapport entre leurs concentrations qui s'exprimera sous l'expression de *Qc*.

Soit la réaction générale suivante : aA + bB ⇌ cC +dD

Le quotient réactionnel est donné par la formule :

$$Qc = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b} \quad \text{(III- 44)}$$

Avec les valeurs de concentrations initiales (pas à l'équilibre)

Lors du mélange des espèces A, B, C et D, l'évolution du système peut se faire, soit dans le sens direct de l'écriture de cette équation, soit dans le sens inverse de cette écriture.
Le sens direct de l'écriture de l'équation est souvent dit ***sens1*** alors que le sens inverse constitue le ***sens 2*** ou ***sens – 1***.

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} cC+dD \quad \text{(III- 45)}$$

Lorsque le système cesse d'évoluer, il atteint son état final caractérisé par son avancement final, noté ξ_f .

Si cet avancement final ξ_f est inférieur à l'avancement maximal ξ_{max} , l'état final du système alors obtenu constitue un état d'équilibre chimique. Cet état d'équilibre, dans lequel coexistent toutes les espèces mises en jeu par la réaction considérée, peut être caractérisé par un quotient de réaction noté **$Q_{éq}$.**

Le critère d'évolution spontanée de tout système chimique, établi en thermodynamique, est admis sous la forme suivante :

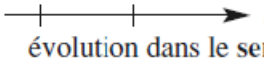
Tout système, qui peut être le siège d'une réaction d'équation donnée, évolue de façon telle que le quotient de réaction Q associée à cette équation tend vers une valeur $K_e(T)$ qui ne dépend que de la température.

À l'équilibre chimique : $Q_{éq} = K_e(T)$ (III- 46)

La comparaison de *Qc* versus *Kc* nous permet de déterminer dans quel sens se déplacera l'équilibre :

- Si $Qc < Kc$, l'équilibre de la réaction se déplacera dans le sens direct (sens1) ; car Vr(directe) > Vr(indirecte). (III- 47)

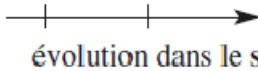
$$Q \rightarrow K_e$$



évolution dans le sens 1 (III- 48)

- Si $Qc > Kc$, l'équilibre de la réaction se déplacera dans le sens indirect (sens2) ; car Vr(directe) < Vr(indirecte). (III- 49)

$$K_e \leftarrow Q$$



évolution dans le sens 2 (III- 50)

- Si $Qc = Kc$, aucun déplacement de l'équilibre ; car Vr(directe) < Vr(indirecte). (III- 51)

$$\xrightarrow[\text{pas d'évolution du système}]{Q = K_e} Q \qquad \text{(III- 52)}$$

Remarque :

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique : bien que la composition du système n'évolue plus, les deux réactions qui s'effectuent en sens inverse continuent de se produire, mais avec des vitesses opposées. Ainsi, pour le système général étudié ci-dessus, à l'équilibre chimique, il se consomme, à tout instant, autant de réactif A dans le sens 1 de la réaction qu'il s'en forme dans le sens 2.

III.3.3. Variation de K_P avec la Température :

On a : $\ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$

On dérive par rapport a **T :**

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{-d}{dT}\left(\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \frac{-1}{R}\left[\frac{\Delta G^\circ}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{d\Delta G^\circ}{dT}\right] \qquad \text{(III- 53)}$$

Or, $\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S$ (III- 54)

$$\Rightarrow \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \frac{-\Delta G^\circ}{T^2} - \frac{\Delta S^\circ}{T} = \frac{-\Delta G^\circ - T\Delta S^\circ}{T^2} \qquad \text{(III- 55)}$$

Puisque $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (III- 56)

$$\Rightarrow \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = \Delta H^\circ \qquad \text{(III- 57)}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right) = \frac{-\Delta H^\circ}{T^2}} \leftarrow \text{L'équation de } \textbf{\textit{GIBBS – HELMHOLTZ}} \qquad \text{(III- 58)}$$

$$\text{Et} \quad \boxed{\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{R.T^2}} \leftarrow \text{L'équation de } \textbf{\textit{Vant'hoff.}} \qquad \text{(III- 59)}$$

Avec ΔH° *: variation d'enthalpie de la réaction (en* Cal /mol*).*

Et ΔS° *: variation d'entropie de la réaction (en* Cal /mol.K*).*

Cette équation montre que lorsque **:**

- $\Delta H^{\circ} > 0$ *(réaction endothermique)*

  Si la T° augmente $\Rightarrow K_P$ augmente aussi. (III- 60)

- $\Delta H^{\circ} < 0$ *(réaction exothermique) .*

  Si la T° augmente $\Rightarrow K_P$ diminue. (III- 61)

❖ ***Intégration de l'équation de Vant'hoff :***

On a : $\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R.T^2} \Rightarrow \int_{K_{p_1}}^{K_{p_2}} \mathrm{d}\ln K_P = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \cdot \frac{\mathrm{dT}}{T^2}$ (III- 62)

Si , on suppose que ΔH_T° = Cte dans l'intervalle de température [T_1 et T_2] :

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}\right) = \frac{\Delta H^{\circ}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{(III- 63)}$$

Cette relation permet de calculer K_{p_2} *à* T_2 *connaissant* K_{p_1} *à* T_1 *et de déterminer* ΔH° *connaissant* K_{p_2} *à* T_2 *et* K_{p_1} *à* T_1 *.*

1 ère loi de LE CHATELIER :

Enoncé : *« Dans un système en équilibre à* ***pression constante (p*** *= cte), une augmentation de température(****T****) favorise une réaction qui absorberait de la chaleur ou une réaction endothermique ».*

Application : soit la réaction :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \text{avec} \quad \Delta H^{\circ} = -22\ \frac{Kcal}{mol} < 0$$

Que se passe –t-il lorsque la **Température** augmente ?

Réponse :

Lorsque la température (**T)** augmente la réaction est favorisée dans le sens indirect(ou le sens2), selon la 1ère loi de Le-Châtelier. La réaction étant exothermique, $\Delta H^\circ = -22 \frac{\text{K cal}}{\text{mol}} < 0$).

.

III.3.4. Variation de Kc avec la Température :

On sait que : Kc = Kp $(RT)^{-\Delta n}$ et *ln Kc = ln Kp – Δn ln(RT)* (III- 64)

$$\Rightarrow \quad \frac{d\ln Kc}{dT} = \frac{d\ln Kp}{dT} - \frac{\Delta n}{T} = \frac{\Delta H^\circ - \Delta nRT}{R.T^2} \qquad \text{(III- 65)}$$

Or , $\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = \Delta nRT$ (III- 66)

$$\Rightarrow \quad \mathbf{\frac{d\ln Kc}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{R.T^2}} \qquad \text{(III- 67)}$$

Où ΔU° : Variation de l'énergie interne (en cal).

III.3.5. Influence de la pression totale (P_t) sur le déplacement de l'équilibre :

Soit la réaction qui se déroule en phase gazeuse :

$$aA + bB \quad \rightleftharpoons \quad cC + dD$$

On sait que : $K_x = Kp.\ P_t^{-\Delta n}$

à Température constante (T = cte) $\Rightarrow$ *ln K_x = ln Kp – Δn ln P_t* (III- 68)

Si on dérive par rapport à p $\Rightarrow$ $\frac{d\ln Kx}{dp} = -\frac{\Delta n}{P_t}$ (III- 69)

Car $\frac{d\ln Kp}{dp} = 0$ (III- 70)

- Si $\Delta n = 0 \rightarrow \frac{d\ln K_x}{dP} = 0 \Rightarrow K_x = cte \rightarrow$ pas de variation d'équilibre.

(III- 71)

- Si $\Delta n < 0 \rightarrow K_x = \frac{P_t}{\Delta n} \rightarrow$ une augmentation de P_t fait augmente K_x

(déplacement de l'équilibre dans le sens 1). (III- 72)

- Si $\Delta n > 0 \rightarrow \frac{d \ln K_x}{dP} = \frac{1}{K_x} = \frac{-\Delta n}{P_t}$ et $K_x = \frac{-P_t}{\Delta n}$, lorsque P_t augmente, K_x diminue et l'équilibre se déplace vers le sens 2. (III- 73)

2eme loi de LE CHATELIER :

Enoncé : *« Dans un système en équilibre, à température constante (**T= cte),** une augmentation de la pression totale (P_t) , favorise une réaction qui diminnerait le nombre de moles ou le volume ».*

Application *:* soit la réaction

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Que se passe t-il lorsque la pression totale augmente ($P_t \nearrow$) ?

Réponse :

On a : $\Delta n = \sum_{n=1}^{k} n \text{ produits} - \sum_{n=1}^{k} n \text{ réactifs}$.

$\Rightarrow \Delta n = 2 - 3 - 1 = -2 < 0.$

Alors, selon la 2ème loi de Le Châtelier et à $\Delta n < 0$, la réaction est traversée dans le sens directe (sens 1).

III.3.6. Influence de la concentration sur le déplacement de l'équilibre :

Soit la réaction à l'équilibre : $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$

- Si (T, V) = ctes $\rightarrow K_c = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b} = cte.$ (III- 74)

Si on ajoute une dose de $[A]$ ou de $[B]$ à la réaction, les produit $[C]$ et $[D]$ vont augmenter et l'équilibre va se déplacer dans le sens1.

.

3eme loi de Le CHATELIER :

Enoncé : *« Dans un système en équilibre, une augmentation de concentration de l'un des constituants, fait déplacer l'équilibre dans le sens de la diminution de ce constituant » .*

Exp : - Si on augmente $[A]$ $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens1.

- Si on augmente $[C]$ $\Rightarrow$ l'équilibre se déplace dans le sens 2.

- ***Remarque importante*** :
  *L'introduction **d'une substance inerte** n'a aucun effet sur l'équilibre ; car elle n'affecte pas les concentrations des composés en présence.*

III.4. Le traitement qualitatif de l'équilibre

(Les principes de Le Châtelier)

1. Quand on impose une modification à un système à l'équilibre (variation de quantités, variation de pression totale ou volume, variation de température et ajout d'un catalyseur); le système réagit de façon à s'opposer à cette modification puisqu'il veut revenir à son état d'équilibre. Le système va donc réagir, en déplaçant son équilibre vers la gauche ou la droite, de façon à modifier ses concentrations ou pressions des espèces présentes, dans l'objectif de rétablir l'équilibre initial.

2. Les principes de Le Châtelier permettent ***de prévoir*** le sens du déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur :

« ***Toute modification de l'un des facteurs de l'équilibre, entraine un déplacement de celui-ci dans le sens qui s'oppose à cette modification ».***