

## Lois de déplacements des équilibres chimiques

C'est le chapitre qui permet de relier la thermodynamique à l'optimisation des réactions (et éventuellement à l'explication du mauvais rendement de certaines réactions).

### Savoirs :

- Connaître la différence entre paramètre intensif (qui ne dépend pas de la quantité de matière considérée) et paramètre extensif (qui en dépend):

Les paramètres **intensifs** dont la variation entraîne une modification de l'équilibre sont appelés **facteurs de l'équilibre**.

Définition de la variance  $v$  :

Nombre minimum de paramètres intensifs à connaître pour pouvoir déterminer totalement l'état du système en équilibre chimique.

Elle correspond aux degrés de liberté du système : nombre de paramètres que l'on peut modifier tout en restant à l'équilibre.

---

### Savoir-faire :

Calculer la variance :

Utiliser la règle de Gibbs :  $v = c + 2 - \phi$ .

- avec  $c$  : nombre de constituants indépendant.  $c = n - r - q$ 
  - $n$  : nb total de constituants (même ceux qui n'interviennent pas dans la réaction)
  - $r$  : nb de relations d'équilibres entre ces constituants
  - $q$  : nb de relations imposées par l'expérimentateur
- 2 : correspond à T et p (Si l'un est fixé, mettre 1. Si les deux sont fixés, mettre 0)
- $\phi$  : nombre de phases (attention, tous les gaz sont dans une seule phase)

Prévoir les déplacements d'équilibres :

→ Savoir calculer le signe de  $dQ$  (ou  $\frac{dQ}{Q}$ ) et le relier à l'évolution du système :

Si  $dQ > 0$ , le système évolue dans le sens (2)

Si  $dQ < 0$ , le système évolue dans le sens (1)

→ Influence de T et de p.

Influence de T : loi de **Van't Hoff**

Une augmentation de température d'un système en équilibre chimique provoque un déplacement de cet équilibre dans le sens de la réaction endothermique

Influence de p : loi de **Le Chatelier** (= principe de modération)

Une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz, et inversement.

→ Influence de l'ajout de constituants dans le système :

- Constituants **actifs** (qui participent à la réaction) :

**A T et V constants** : l'ajout d'un constituant actif déplace l'équilibre dans le sens de la consommation de ce constituant.

**A T et p constants** : pas de cas général, il faut faire le calcul de  $\frac{dQ}{Q}$  à chaque fois et regarder son signe.

- Constituants **inertes** :

**A T et V constants** : pas de modification de l'équilibre

**A T et p constants** : - l'ajout dans un système constitué de gaz parfaits déplace l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de mole de gaz

- l'ajout de solvant en phase aqueuse provoque une augmentation de la quantité des espèces dissoutes