

Le but de cet exercice est de décrire le principe de Le Chatelier dans diverses situations physiques. En soumettant un système composé de gaz (supposés parfaits) réagissant entre eux à différentes contraintes, on étudiera dans quel sens se déplace l'équilibre. À la fin de ce TD, on pourra mettre en évidence un principe très général de la chimie (et même de la physique plus généralement...). Pour indiquer l'importance de ce principe, je met en exergue un texte de Pauling :

*"The student (or the scientist) would be wise to refrain from using the mathematical equation unless he understands the theory that it represents, and can make a statement about the theory that does not consist just in reading the equation. It is fortunate that there is a general qualitative principle, called Le Chatelier's principle, that relates to all the applications of the principles of chemical equilibrium. When you have obtained a grasp of Le Chatelier's principle, you will be able to think about any problem of chemical equilibrium that arises, and, by use of a simple argument, to make a qualitative statement about it...."*

*Some years after you have finished your college work, you may (unless you become a chemist or work in some closely related field) have forgotten all the mathematical equations relating to chemical equilibrium. I hope, however, that you will not have forgotten Le Chatelier's principle."*

---

## 1 Principe de Le Chatelier

On rappelle certains résultats démontrés en cours. Dans un mélange de gaz (supposés parfaits et dont la chaleur spécifique est indépendante de la température) le potentiel chimique de l'espèce  $i$  est  $\mu_i = RT(\phi_i + \ln P + \ln x_i)$ , où  $x_i$  est la fraction molaire de l'espèce  $i$  et où :

$$\phi_i = \frac{c_{Pi}}{R}(1 - \ln T) - \frac{s_{0i}}{R} + \frac{u_{0i}}{RT}$$

1. Quelles sont les unités de  $\phi$  ?
2. Considérons trois espèces chimiques  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$  sous forme gazeuse, réagissant suivant la loi :  $\nu_1 A_1 \rightleftharpoons \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3$ . Écrivez la condition d'équilibre chimique, que vous exprimerez sous la forme :

$$\frac{x_2^{\nu_2} x_3^{\nu_3}}{x_1^{\nu_1}} P^{\nu_2 + \nu_3 - \nu_1} = K(T) \quad (1)$$

Que vaut alors  $K(T)$  ? Si l'on n'est pas à l'équilibre chimique, l'égalité précédente n'est pas satisfaite. Si le membre de gauche est plus grand que celui de droite, dans quel sens se produit la réaction chimique ? Et si il est plus petit ?

3. On considère la réaction



Écrivez la loi d'action de masse pour cette réaction.

4. On place dans une enceinte une mole de  $\text{PCl}_3$  et une mole de  $\text{Cl}_2$ . Le système réagit, puis se stabilise. On choisit nos conditions expérimentales pour que pression et température soient inchangées (mais comment s'y prend-on ?). Exprimez le nombre de moles de  $\text{PCl}_3$  et de  $\text{PCl}_5$  en fonction du nombre de moles de  $\text{Cl}_2$ .

5. Exprimez la loi d'action de masse en fonction de  $n_{\text{Cl}_2}$ . Résolvez cette équation et exprimez  $n_{\text{Cl}_2}$  en fonction de  $P$  et  $K(T)$ . À  $200^\circ \text{C}$ , la constante d'équilibre vaut  $K(T = 200^\circ \text{C}) = 5.4$  bars. Déterminez le nombre de mole de chacune des espèces chimiques à l'équilibre lorsque la pression vaut 1 bar.

6. À partir de l'équilibre précédent, on augmente la pression du système (mais comment s'y prend-on ?). Dans quel sens se fait la réaction ? Lors de cette réaction, que peut-on dire sur le volume du

système. Formulez votre observation en une phrase : “*Lorsqu’on augmente la pression, le système réagit de sorte ...*”.

**7.** À partir de l’état d’équilibre chimique réalisé en **4.**, on ajoute une quantité  $A$  de  $\text{Cl}_2$ . Le système n’est a priori plus à l’équilibre. On veut déterminer dans quel sens se déplace l’équilibre (mais avez-vous une idée/intuition?). Déterminez si, lors de cet ajout de  $\text{Cl}_2$ , le membre de gauche de l’équation (1) augmente ou diminue. Concluez sur le sens de la réaction. Que peut-on dire de la variation du nombre de  $\text{Cl}_2$  lors de cette réaction? Formulez votre observation en une phrase : “*Lorsqu’on augmente la quantité d’une espèce chimique, le système réagit de sorte ...*”.

**8.** Revenons à l’équilibre obtenu en **4.**. On veut maintenant déterminer dans quel sens évolue le système si l’on varie la température. Dans ce but :

- Calculez la dérivée de la constante d’équilibre par rapport à la température.
- Exprimez cette dérivée en fonction de  $\Delta h = \nu_2 h_2 + \nu_3 h_3 - \nu_1 h_1$
- Quelle est l’interprétation physique de cette quantité (rappelez-vous que  $\Delta P = 0$ ). Dans quel cas la réaction est exothermique (qui dégage de la chaleur)? Endothermique (qui absorbe de la chaleur)?
- Dans le cas d’une réaction  $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$  exothermique, comment varie  $K(T)$  lorsqu’on augmente  $T$ ? Dans quel sens se déroule la réaction pour retrouver un nouvel état d’équilibre?
- Exprimez votre observation en une phrase : “*Lorsqu’on augmente la température, le système réagit de sorte ...*”.

**9.** Essayez de résumer les trois conclusions précédentes en une seule phrase (plus générale). Vous venez d’écrire une version du principe de Le Chatelier.

**10.** Pour conclure, je vous donne la version originale (due à Le Chatelier)

“*Si une réaction chimique à l’équilibre est sujette à une modification de certains paramètres qui fait que celle-ci est déplacée par rapport à sa position d’équilibre, il s’en suit que ladite réaction cherche à se réajuster à un nouvel état d’équilibre. La réaction évolue dans la direction qui —au moins en partie— contrecarre la modification imposée.*”