



CHAPITRE I9

PERTURBATION DES SYSTÈMES EN ÉQUILIBRE CHIMIQUE

*Nous considérons un système thermodynamique en équilibre, dont l'évolution de la composition est régie par **une** équation de réaction. Nous supposons que tous les constituants apparaissant dans l'équation sont présents dans le système à l'équilibre (l'équilibre chimique est établi).*

Le système subit une perturbation suite à la modification d'un ou de plusieurs paramètres de description. En général le nouveau système n'est plus en équilibre et nous cherchons à prévoir le sens d'évolution de ce système perturbé, à l'aide d'un calcul d'affinité chimique, sans – en général – nous intéresser au nouvel état final.

*Si le système reste de même espèce après réponse à la perturbation, nous parlons de **déplacement** d'équilibre. S'il n'en est pas ainsi, c'est-à-dire si l'un des constituants physico-chimique disparaît, nous parlons de **rupture** d'équilibre.*

Dans ce chapitre nous étudions en détail l'influence d'une modification de la température et de la pression sur l'état du système. En ce qui concerne la modification de la composition du système, seuls les résultats sont à connaître, conformément aux instructions du programme officiel. Leur démonstration n'est pas exigible au concours, mais est présentée en annexe car elle ne présente aucune difficulté théorique.

Rappelons enfin que la composition du système n'évolue réellement que si la vitesse de réaction est suffisamment grande.

Sommaire

- 1. PRINCIPES DE L'ÉTUDE MATHÉMATIQUE**
- 2. PERTURBATION D'UN ÉTAT D'ÉQUILIBRE PAR MODIFICATION ISOBARE DE LA TEMPÉRATURE**
 - 2.1. Mise en évidence expérimentale
 - 2.2. Modélisation théorique
 - 2.3. Loi de modération de VAN'T HOFF
 - 2.4. Application pratique
- 3. PERTURBATION D'UN ÉTAT D'ÉQUILIBRE PAR MODIFICATION ISOTHERME DE LA PRESSION**
 - 3.1. Étude expérimentale
 - 3.2. Modélisation théorique
 - 3.3. Loi de modération de LE CHÂTELIER
- 4. INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT PUR DANS SA PHASE**
 - 4.1. Modélisation générale
 - 4.2. Introduction d'un constituant pur dans sa phase
- 5. INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT INACTIF DANS UNE PHASE OÙ IL N'EST PAS PUR**
 - 5.1. Principe de l'étude
 - 5.2. Introduction isotherme isochore d'un gaz inactif
 - 5.3. Introduction isotherme isobare d'un gaz inactif
 - 5.4. Introduction d'un soluté indifférent en solution aqueuse infiniment diluée
 - 5.5. Ajout de solvant (dilution)
- 6. INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT ACTIF**
 - 6.1. Modélisation
 - 6.2. Addition isotherme isochore d'un constituant gazeux
 - 6.3. Introduction isotherme isobare d'un gaz actif
 - 6.4. Addition isochore d'un constituant actif en solution
- 7. COMPLÉMENTS**
 - 7.1. Introduction isotherme isobare d'un gaz inactif
 - 7.2. Systèmes en solution aqueuse
 - 7.3. Introduction isotherme isochore d'un constituant gazeux
 - 7.4. Introduction isotherme isobare d'un gaz actif
 - 7.5. Introduction isochore d'un soluté actif en solution

CONCLUSION : LOIS DE MODÉRATION

1. PRINCIPES DE L'ÉTUDE MATHÉMATIQUE

Considérons un système thermodynamique en équilibre, à la pression p et à la température T , constitué de q constituants physicochimiques B_j , éventuellement dispersés dans plusieurs phases notées α , β , etc. On suppose – comme indiqué dans l'introduction – que l'évolution éventuelle de ce système n'est possible que selon une seule réaction chimique d'équation générique $0 = \sum_j \nu_j B_j$. Les quantités de matière des constituants sont notées n_j et leurs fractions molaires dans leurs phases respectives sont notées x_j .

Le système subit une perturbation qui peut être de nature et d'intensité quelconques. Selon la valeur de la variance du système et la nature – intensive ou extensive – des paramètres qui ont été modifiés, la réponse pourra être de nature différente et l'on pourra observer, selon les situations :

- aucune réponse ;
- un déplacement d'équilibre si le système reste de même espèce (le nombre et la nature des espèces physicochimiques reste identique pendant l'évolution) ;
- une rupture d'équilibre si l'un des constituants physicochimiques vient à disparaître.

Quelle que soit la nature et l'intensité de la perturbation exercée, le problème se traite fondamentalement de la même façon. Nous savons que le sens d'évolution du système est déterminé par le signe de l'affinité chimique dans l'état perturbé, selon la relation générale :

$$A \cdot d\xi > 0$$

Nous calculons par conséquent la valeur de l'affinité chimique du système une fois la perturbation réalisée, mais avant que le système n'y ait répondu. Plusieurs expressions de l'affinité chimique sont utilisables :

- $A = A^\circ(T) - RT \ln Q_r$, Q_r étant le quotient de réaction dans l'état perturbé ; cette expression est rarement pratique à utiliser ;
- $A = -\sum_j \nu_j \mu_j$, expression qui sera utilisée lorsque seul l'un des potentiels chimiques varie (ou lorsqu'aucun potentiel chimique ne varie !) ;
- $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} = RT \ln \frac{Q_r(\text{éq})}{Q_r}$, expression pratique quand plusieurs paramètres varient lors de la perturbation.

Dans le cas particulier, dans le cas de « petites » perturbations, il est possible de mener un calcul différentiel au premier ordre à l'aide d'un développement limité de l'affinité, au voisinage de la position d'équilibre. C'est cette démarche que nous adoptons dans les deux sections suivantes, pour étudier l'influence d'une « petite » modification de température ou de pression sur l'état du système. Un calcul différentiel permet aussi d'atteindre rapidement l'état final après relaxation et de dégager ainsi des résultats intéressants.

Nous exprimons ainsi l'affinité chimique en fonction des paramètres intensifs et/ou extensifs de description, notés $\{X_1, X_2, \dots, X_m\}$. Dans l'état initial d'équilibre, ils prennent les valeurs $X_{j,\text{éq}}$ et, dans l'état perturbé, les valeurs $X'_j = X_{j,\text{éq}} + \delta X_j$. Nous exprimons alors l'affinité dans l'état perturbé sous la forme d'un développement limité au premier ordre en δX_j :

$$A(X'_1, X'_2, \dots, X'_m) = A(X_{1,\text{éq}}, X_{2,\text{éq}}, \dots, X_{m,\text{éq}}) + \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial X_j} \right) \cdot \delta X_j$$

Comme nous l'indique le cours de mathématiques, les dérivées partielles sont calculées dans l'état initial (d'équilibre). Or l'affinité chimique y est nulle, ce qui nous permet d'écrire la relation :

$$A(X'_1, X'_2, \dots, X'_m) = \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial X_j} \right) \cdot \delta X_j$$

Dans le cas particulier où seul l'un des paramètres, que nous noterons X_1 , est modifié, nous obtenons l'expression de l'affinité dans l'état perturbé :

$$A(X_1 + \delta X_1, X_2, \dots, X_m) = \left(\frac{\partial A}{\partial X_1} \right)_{X_{j,j \neq 1}} \cdot \delta X_1$$

Le signe de la dérivée partielle de l'affinité, calculée dans l'état initial d'équilibre, renseigne donc sur le sens d'évolution du système et un critère d'évolution général peut s'écrire, dans le cas de la modification infinitésimale d'un seul paramètre :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial X_1} \right)_{X_{j,j \neq 1}} \cdot \delta X_1 \cdot \delta \xi > 0$$

Dans les sections suivantes, nous allons envisager, conformément aux instructions officielles, l'influence d'une modification de la température et de la pression. Ensuite, nous aborderons le principe de l'étude lors de l'ajout d'un constituant, inerte ou actif et nous donnerons le résultat des calculs.

Les autres perturbations (ou des perturbations combinées) seront étudiées en exercice.

Enfin, un ou deux exercices auront pour objet la détermination de l'état final, après relaxation du système, de manière à préciser la « modération » effectuée par la transformation, autrement dit l'effet de la transformation chimique sur la réponse à la perturbation.

2. PERTURBATION D'UN ÉTAT D'ÉQUILIBRE PAR MODIFICATION ISOBARE DE LA TEMPÉRATURE

2.1. Mise en évidence expérimentale

Considérons une solution saturée de diiodure de plomb(II), à la température T . Si nous diminuons la température du système en équilibre, nous observons l'augmentation de la quantité de solide au détriment des quantités d'ions plomb et iode présentes en solution (c'est la célèbre expérience de la « pluie d'or de BERZÉLIUS » en vidéo – mauvaise – sur http://sophiedsc.webege.com/Pluie_dor.html).

Étudions de même la dissociation du tétraoxyde de diazote N_2O_4 (démonstration vidéo sur www2.unine.ch/chs/page9843.html). Ce dernier est en équilibre avec le monomère NO_2 et la position de l'équilibre dépend de la température (favorable au dimère,

incolore, à température inférieure à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, et au monomère, roux, à température supérieure à $140\text{ }^{\circ}\text{C}$). La couleur d'un tube contenant le mélange gazeux est modifiée par variation de la température, de façon totalement renversible.

2.2. Modélisation théorique

Considérons le système en équilibre thermodynamique à la température $T_{\text{éq}}$, sous la pression $p_{\text{éq}}$. L'avancement de l'équation de réaction vaut $\xi_{\text{éq}}$ et les quantités de matière valent $n_{k,\text{éq}}$.

⚡ qui peut, selon le cas, être un état d'équilibre chimique (**déplacement** d'équilibre) ou correspondre à une transformation totale (**rupture** de l'équilibre)

Augmentons la température de $T_{\text{éq}}$ à $T_{\text{éq}} + \delta T$, tout en maintenant constantes les quantités de matière et la pression. Si la cinétique le permet, le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre ⚡. Nous calculons l'affinité chimique après la perturbation mais avant la réponse du système.

Comme l'étude générale l'a montré, nous pouvons écrire la relation :

$$A(T_{\text{éq}} + \delta T, p_{\text{éq}}, \xi_{\text{éq}}) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) \cdot \delta T$$

➤ RAPPEL : la valeur de la dérivée partielle de l'affinité est calculée dans l'état d'équilibre.

La dérivée partielle de l'affinité $A = -\sum \nu_i \mu_i$ par rapport à la température s'écrit :

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -\sum \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial T}$$

Sachant que la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la température est égale à l'opposée de l'entropie molaire partielle, il s'ensuit la relation :

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \sum \nu_i \overline{S}_i = \Delta_r S$$

Puisque le calcul de la dérivée est effectué dans un état d'équilibre, nous avons la relation :

$$0 = A(T_{\text{éq}}, p_{\text{éq}}, \xi_{\text{éq}}) = T_{\text{éq}} \cdot (\Delta_r S)_{\text{éq}} - (\Delta_r H)_{\text{éq}}$$

Nous achevons le calcul en écrivant :

$$A(T_{\text{éq}} + \delta T, p_{\text{éq}}, \xi_{\text{éq}}) = \frac{(\Delta_r H)_{\text{éq}}}{T_{\text{éq}}} \cdot \delta T$$

Nous savons que, dans les modèles habituels (mélanges parfaits de gaz parfaits, phases condensées pour lesquelles nous négligeons la dépendance du potentiel chimique par rapport à la pression), l'enthalpie de réaction est assimilable à l'enthalpie standard de réaction. C'est donc la valeur et le signe de cette dernière qui décident du sens d'évolution de la transformation.

- Si la réaction est athermique ($\Delta_r H^\circ = 0$), il n'y a pas d'évolution, le système reste en équilibre et la température n'est pas un facteur d'équilibre. Tel est le cas de l'estérification d'un acide carboxylique par un alcool.

NOTE : dans ce cas particulier, la relation de VAN'T HOFF indique que la constante d'équilibre est indépendante de la valeur de la température.

- Dans le cas où la réaction n'est pas athermique, le signe de l'enthalpie de réaction calculée dans l'état d'équilibre initial donne donc le sens d'évolution du système :

$$(\Delta_r H^\circ)_{\text{eq}} \cdot \delta T \cdot \delta \xi > 0$$

Considérons par exemple une augmentation de température :

- si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) : l'évolution se fait dans le sens direct, c'est-à-dire ici dans le « sens endothermique »,
- si la réaction est exothermique ($\Delta_r H^\circ < 0$) : l'évolution se fait dans le sens opposé, c'est-à-dire ici encore dans le « sens endothermique », puisque l'enthalpie standard de la réaction opposée est égale à l'opposée de l'enthalpie standard de la réaction directe.

Perturbation d'un système en équilibre lors d'une augmentation isobare de la température

Si la température est facteur d'équilibre, l'évolution de la composition du système lors d'une augmentation de la température se fait systématiquement dans le sens endothermique.

👤 Johannes
VAN'T HOFF
(1852-1911)
*Études de
dynamique
chimique*, p 161.
Il reçut le premier
prix NOBEL de
chimie en 1901.



2.3. Loi de modération de VAN'T HOFF

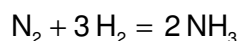
Lors d'une augmentation de température, le système subit une évolution dans le « sens endothermique », ce qui correspond de sa part à une absorption d'énergie thermique. Le système « lutte » donc contre la perturbation en essayant de diminuer son intensité.

Cette observation, qualifiée de « loi de modération », a été publiée pour la première fois par VAN'T HOFF 👤. En effet, l'augmentation de température a tendance, en quelque sorte, à être modérée par la réaction endothermique.

NOTE : nous verrons en exercice comment rendre compte quantitativement de cette observation.

2.4. Application pratique

Le déplacement d'équilibre par modification de la température d'un système est mis en œuvre lors de la synthèse industrielle de l'ammoniac. L'équation de réaction est la suivante, la transformation est exothermique dans le sens direct :



La transformation a lieu en phase gazeuse, par passage du mélange diazote-dihydrogène en proportions stœchiométriques sur plusieurs lits successifs de catalyseur solide, à base de fer, portés à des températures différentes. Le refroidissement du mélange gazeux avant le passage sur le dernier étage catalytique conduit à un système hors équilibre (l'affinité est alors positive) et permet d'augmenter la fraction molaire d'ammoniac dans le mélange, par évolution sur le dernier lit de catalyseur.

- **RAPPEL** : dans certains cas de systèmes hétérogènes, l'évolution du système en équilibre peut conduire à une rupture d'équilibre avec disparition d'une phase condensée.

3. PERTURBATION D'UN ÉTAT D'ÉQUILIBRE PAR MODIFICATION ISOTHERME DE LA PRESSION

3.1. Étude expérimentale

Le système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ en phase gazeuse se prête bien à une étude isotherme de l'influence de la pression. Les résultats montrent qu'une augmentation de la pression totale entraîne un déplacement de l'équilibre vers la formation du dimère, autrement dit dans le sens de la diminution de la quantité de matière en phase gazeuse.

D'autres études expérimentales montreraient que ce résultat est tout à fait général, sauf quand la transformation se fait à quantité de matière gazeuse constante. Dans ce dernier cas, une variation de pression est sans effet sur l'état d'équilibre du système et la pression n'est pas un facteur d'équilibre.

3.2. Modélisation théorique

Considérons le système en équilibre thermodynamique à la température T_{eq} , sous la pression p_{eq} . L'avancement de l'équation de réaction vaut ξ_{eq} et les quantités de matière valent $n_{k,\text{eq}}$.

Augmentons la pression de p_{eq} à $p_{\text{eq}} + \delta p$, tout en maintenant constantes les quantités de matière et la température. Si la cinétique le permet, le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre. Nous calculons l'affinité **après la perturbation** mais **avant la réponse** (relaxation) du système.

Comme l'étude générale l'a montré, nous pouvons écrire (au premier ordre du développement limité) la relation :

$$A(T_{\text{eq}}, p_{\text{eq}} + \delta p, \xi_{\text{eq}}) = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right) \cdot \delta p$$

La valeur de la dérivée partielle de l'affinité est, comme précédemment, calculée dans l'état d'équilibre. Elle s'écrit :

$$\frac{\partial A}{\partial p} = - \sum \nu_i \frac{\partial \mu_i}{\partial p}$$

La dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la pression est égale au volume molaire partiel, ce qui nous permet d'écrire la relation :

$$\frac{\partial A}{\partial p} = - \sum \nu_i \bar{V}_i = -\Delta_r V$$

Comme précédemment, la dérivée de l'affinité et le « volume de réaction » sont calculés dans l'état d'équilibre initial. Nous écrivons finalement l'expression de l'affinité dans l'état perturbé :

$$A(T_{\text{eq}}, p_{\text{eq}} + dp, \xi_{\text{eq}}) = -\Delta_r V \cdot dp$$

Il nous faut donc déterminer le signe du volume de réaction. Pour cela, nous décomposons ce terme sur, d'une part, la phase gazeuse et, d'autre part, les phases condensées :

$$\Delta_r V = \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \bar{V}_i + \sum_{i, \text{ph. cond}} \nu_i \bar{V}_i$$

Le volume molaire partiel d'un constituant gazeux s'identifie, dans le modèle des gaz parfaits, avec le volume molaire du constituant, soit RT/p . Dans le modèle des phases condensées sans volume, la seconde somme a une valeur nulle. Nous pouvons donc écrire, dans les modèles usuels :

$$\Delta_r V = \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) \cdot \frac{RT}{p} \quad \text{ou} \quad \Delta_r V = \Delta_r n_{\text{gaz}} \frac{RT}{p} \quad \text{avec} \quad \Delta_r n_{\text{gaz}} = \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right)$$

NOTE : en réalité, le volume molaire d'une phase condensée est non nul mais négligeable devant celui d'un gaz, ce qui fait que le résultat précédent reste valide. Si la somme des nombres stœchiométriques des constituants gazeux est nulle, le volume de réaction a une valeur absolue très faible, ce qui se traduit par le fait que le système n'évolue pratiquement pas.

L'affinité chimique dans l'état perturbé a pour expression finale :

$$A(T_{\text{éq}}, p_{\text{éq}} + \delta p, \xi_{\text{éq}}) = - \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) \cdot \frac{RT}{p_{\text{éq}}} \cdot \delta p$$

- Si nous sommes dans la situation où $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 0$, l'affinité dans l'état perturbé est nulle et il n'y a pas d'évolution. La pression n'est alors pas un facteur d'équilibre.
- Si la quantité de matière gazeuse varie au cours de la transformation, la pression est facteur d'équilibre et nous pouvons comme précédemment dégager un critère d'évolution général :

$$\Delta_r n_{\text{gaz}} \cdot \delta p \cdot \delta \xi < 0$$

Une augmentation de pression fait par conséquent évoluer la composition du système dans le sens qui correspond à une diminution de quantité de matière gazeuse. Nous retrouvons bien le résultat expérimental concernant le système $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$.

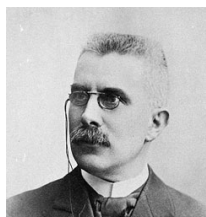
Perturbation d'un système en équilibre lors d'une augmentation isotherme de la pression :

Si la pression est facteur d'équilibre ($\Delta_r n_{\text{gaz}} \neq 0$), l'évolution de la composition du système lors d'une augmentation isotherme de la pression se fait dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse.

✂ Henry Louis
Le CHÂTELIER
(1850-1936),
chimiste et
métallurgiste
français.

*Sur un énoncé
général des lois
des équilibres
chimiques,*

Comptes-rendus
de l'Académie des
sciences,
1884, 99, 786



3.3. Loi de modération de LE CHÂTELIER

Nous retrouvons ici encore une loi de « modération », énoncée par H. LE CHÂTELIER en 1884 ✂. Le système subissant une augmentation de pression, se contracte en diminuant sa quantité de matière gazeuse pour limiter la compression effectuée. Nous invitons le lecteur à se reporter aux exercices pour la mise en évidence quantitative de ce phénomène.

- **RAPPEL** : le déplacement d'équilibre peut se transformer en rupture d'équilibre si le système est hétérogène (en particulier s'il est monovariant).

4. INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT PUR DANS SA PHASE

4.1. Modélisation générale

Considérons un système chimique en équilibre, sous la pression p et à la température T . L'équilibre chimique régi par une seule équation de réaction est établi. Comme précédemment, notons n_k la quantité de matière du constituant B_k .

Nous distinguons deux types de constituants : les constituants « actifs » qui participent à l'équation de réaction et les constituants « inactifs » qui n'y participent pas.

NOTE : un constituant inactif peut jouer, dans le traitement mathématique, le même rôle qu'un constituant actif à condition de lui affecter un nombre stœchiométrique nul dans l'équation de réaction ☺.

L'éventuel constituant inactif est noté B_0 , sa quantité de matière n_0 et le nombre stœchiométrique nul $\nu_0 = 0$.

- **REMARQUE** : pour que le système reste fermé, nous considérons un « sur-système », constitué du système en équilibre et de la petite quantité de constituant ajouté.

Plaçons-nous dans le modèle usuel où la phase gazeuse est assimilée à un mélange parfait de gaz parfaits et où les phases condensées sont supposées pures, non miscibles et de volume molaire nul. Ainsi le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée est égal à son potentiel chimique standard.

4.2. Introduction d'un constituant pur dans sa phase

Il est alors clair que la modification de la quantité de matière d'un constituant en phase condensée (inactif ou actif) ne modifie ni la valeur du potentiel chimique correspondant ni les valeurs des autres potentiels chimiques. Par conséquent, la valeur de l'affinité chimique du système est inchangée : le système conserve son état d'équilibre.

Introduction d'un constituant en phase condensée pure

L'introduction d'un constituant inactif (ou actif) en phase condensée pure n'entraîne ni déplacement, ni rupture d'équilibre : la quantité de matière d'un tel constituant n'est pas facteur d'équilibre.

5. INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT INACTIF DANS UNE PHASE OÙ IL N'EST PAS PUR

Comme nous venons de le voir, la modification de la quantité de matière d'un constituant inactif n'a donc de répercussion sur la valeur de l'affinité que si ce constituant se trouve dans une solution solide, liquide ou en phase gazeuse non pure. Nous étudions par conséquent la modification de la quantité de matière d'un constituant inerte gazeux, puis celle d'un constituant inerte en mélange liquide et, plus particulièrement, en solution suffisamment diluée pour que les corrections de « non infinie dilution » puissent être considérées comme négligeables.

Le système contient un constituant inactif B_0 dont la quantité de matière est noté n_0 .

5.1. Principe de l'étude

Nous considérons un système en équilibre, contenant tous les constituants physico-chimiques actifs et, éventuellement, un constituant physicochimique inerte noté B_0 . Les quantités de matière à l'équilibre sont notées n_k pour k variant de 0 (éventuellement) à q . La température vaut T , la pression vaut p et le volume V . L'introduction du constituant B_i est effectuée de manière isotherme, bien entendu, mais peut se réaliser de manière soit isobare soit isochore.

Si la cinétique le permet, le système va évoluer vers un nouvel état d'équilibre thermodynamique, soit par une transformation limitée et nous aurons un *déplacement d'équilibre*, soit par une transformation totale et nous aurons une *rupture d'équilibre*.

Pour connaître le sens de l'évolution du système, une fois la perturbation effectuée mais avant réponse (relaxation) du système, nous calculons l'affinité chimique dans l'état perturbé et nous déterminons son signe.

Plus précisément, nous écrivons $A = A^\circ(T) - RT \ln Q_r$ ou $A = RT \ln [K^\circ(T)/Q_r]$, Q_r désignant le quotient de réaction dans l'état perturbé. Sachant que le quotient de réaction dans l'état d'équilibre, avant perturbation, est égal à la constante d'équilibre, nous pouvons aussi écrire :

$$A = RT \ln [Q_r / Q_r^\circ]$$

Il suffit donc, en général, de comparer les quotients de réaction avant et après perturbation pour déterminer le signe de l'affinité chimique et, par conséquent, le sens d'évolution de la transformation lors de la relaxation.

Bien entendu, dans le cas où la perturbation est de faible intensité, un calcul différentiel peut être mené.

5.2. Introduction isotherme isochore d'un gaz inactif

Dans ces conditions, le quotient de réaction a pour expression :

$$Q_r = \prod_{\text{gaz}} \frac{p_k}{p^\circ}^{\nu_k} = \prod_{\text{gaz}} (n_k)^{\nu_k} \frac{RT}{V p^\circ}^{\sum \nu_k}$$

Il est clair que l'introduction isotherme isochore d'un constituant inactif dans la phase gazeuse ne change aucune quantité de matière de gaz actif, ni le volume, ni la

température. Par conséquent, le quotient de réaction ne change pas et l'affinité chimique après perturbation est nulle : le système n'évolue pas, il reste en équilibre.

Introduction isotherme isochore d'un gaz inactif

L'introduction isotherme isochore d'une quantité de gaz inactif dans un système en équilibre n'entraîne aucune évolution de la composition de ce système.

5.3. Introduction isotherme isobare d'un gaz inactif

Nous pouvons réaliser l'introduction isotherme isobare d'un constituant inactif en procédant de la façon suivante : accolons deux compartiments (1) et (2) contenant respectivement :

- le gaz inactif B_0 à la température T et sous la pression p ;
- le système en équilibre à la température T , sous la pression p .

Dans l'ensemble du sur-système constitué des deux compartiments, la pression et la température sont donc uniformes.

Puis supprimons la paroi et attendons que la composition du système devienne uniforme, en supposant que la transformation chimique soit suffisamment lente pour que l'homogénéisation de composition ait lieu avant évolution chimique.

Nous exprimons maintenant le quotient de réaction avec la pression puisque celle-ci est connue et fixée. Il vient la relation :

$$Q_r = \prod_{\text{gaz}} \frac{p_k}{p^\circ}^{\nu_k} = \prod_{\text{gaz}} (n_k)^{\nu_k} \frac{p}{p^\circ}^{\sum \nu_k} (n_{\text{gaz}})^{-\sum \nu_k}$$

Après perturbation, seule la quantité totale de gaz a varié, l'ajout de gaz inactif (quantité a) en provoquant évidemment l'augmentation. Par conséquent, l'affinité chimique dans l'état perturbé a pour expression :

$$A = - \left(\sum_{\text{gaz}} \nu_k \right) RT \ln \frac{n_{\text{gaz}}}{n_{\text{gaz}} + a}$$

Le signe de l'affinité chimique est donc celui de la somme des nombres stœchiométriques des constituants gazeux.

Introduction isotherme isobare d'un gaz inactif

L'introduction isotherme isobare d'un gaz inactif provoque une évolution du système dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière gazeuse, qui correspond à $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i > 0$. Si $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i = 0$, l'introduction isotherme isobare d'un gaz inactif ne provoque aucune évolution du système.

- REMARQUE : les conclusions de ce paragraphe ne sont utilisables que dans les modèles de description précités. Si la pression dans le récipient est élevée, les gaz ne sont plus assimilables à des gaz parfaits et les raisonnements ne sont plus

corrects. Nous pouvons en particulier observer de faibles déplacements d'équilibre même si la somme algébrique des nombres stœchiométriques en phase gazeuse est nulle.

5.4. Introduction d'un soluté indifférent en solution aqueuse infiniment diluée

Dans ce type de systèmes, nous négligeons la dépendance des potentiels chimiques vis-à-vis de la pression car celle-ci n'a, comme le montre l'expérience, que peu d'influence sur l'état du système.

Nous pouvons mettre en œuvre un autre mode de démonstration, reposant sur l'utilisation de la définition de l'affinité chimique : $A = -\sum_k \nu_k \mu_k$

En solution aqueuse infiniment diluée, le potentiel chimique du solvant est égal à son potentiel chimique standard. Le potentiel chimique d'un soluté est donné par la relation :

$$\mu_i(T, p, c_1, \dots, c_i, \dots, c_q) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$$

L'ajout d'un soluté indifférent ne modifie par conséquent aucun des potentiels chimiques des constituants actifs, donc ne change par la valeur de l'affinité chimique du système en équilibre chimique.

Ajout d'un soluté inactif dans une solution *très diluée*

Cette opération ne produit aucun déplacement ni rupture d'équilibre.

- REMARQUE : en solution plus concentrée, ou lorsque l'on introduit de grandes quantités d'espèces ioniques chimiquement inertes dans une solution aqueuse, on observe souvent un déplacement des équilibres chimiques établis. Ainsi, le pH d'une solution aqueuse varie lorsque l'on y ajoute de grandes quantités de perchlorate de sodium, espèce *a priori* chimiquement inerte. En effet, l'expression du potentiel chimique fait intervenir un coefficient d'activité dont la valeur est affectée par la *force ionique* I de la solution. Une modification de cette grandeur entraîne donc une modification de la valeur du potentiel chimique et, par conséquent, est susceptible d'induire un déplacement d'équilibre.

5.5. Ajout de solvant (dilution)

La modification de la quantité de matière du solvant entraîne une variation du volume de la solution et, par conséquent, une variation de la valeur de la concentration molaire des espèces solubles. Plaçons-nous, comme nous l'y invite le programme, dans le modèle des solutions diluées. En calculant l'affinité chimique dans l'état perturbé, nous obtenons le résultat suivant, dont la démonstration n'est pas au programme (voir compléments section 7) :

Dilution isotherme isobare d'une solution diluée

La dilution du système entraîne un déplacement d'équilibre (éventuellement une rupture dans le cas d'un équilibre chimique en système hétérogène) dans le sens de l'augmentation de la quantité de solutés.

Si $\sum_{i, \text{solutés}} \nu_i = 0$, la dilution du système ne modifie pas l'état d'équilibre.

La démonstration est tout à fait analogue à celle que nous avons menée dans les cas précédents. Il suffit de former l'expression des quotients de réaction avant et après perturbation et d'exprimer l'affinité chimique dans l'état perturbé.



ATTENTION ! si l'équation de réaction fait intervenir des ions issus du solvant, le raisonnement n'est plus applicable, car la dilution modifie également l'affinité de l'équation d'autoprotolyse de l'eau. L'évolution du système est alors décrite par plusieurs équations et le critère d'évolution de la composition n'est plus celui que nous utilisons usuellement.

- REMARQUE : si la dilution est très importante, il est possible d'assister, pour un système hétérogène, à la disparition d'une phase solide et, par conséquent, à une rupture d'équilibre.

6. INTRODUCTION D'UN CONSTITUANT ACTIF

L'introduction d'un constituant actif dans le milieu réactionnel donne lieu à déplacement ou rupture d'équilibre (et parfois aussi à absence de réponse !), selon la nature du système. Les calculs sont plus complexes mais reposent à chaque fois sur la même méthode.

6.1. Modélisation

Nous laissons de côté dans un premier temps les solutions aqueuses au profit de l'étude des autres systèmes.

Comme nous l'avons indiqué, l'introduction d'un constituant actif non gazeux qui serait initialement pur dans sa phase ne modifie aucune des valeurs des potentiels chimiques.

La quantité de matière d'un constituant actif, pur dans une phase condensée, n'est pas facteur d'équilibre.

Nous étudions par conséquent l'introduction d'un constituant actif gazeux dans le système où l'équilibre chimique est établi. Cette perturbation peut se réaliser soit de façon isotherme isochore, soit de façon isotherme isobare. Le constituant ajouté sera noté B_i et la quantité ajoutée correspondante δn_i .

6.2. Addition isotherme isochore d'un constituant gazeux

Étude théorique

Toujours avec la même méthode, nous obtenons le résultat suivant :

Addition isotherme isochore d'un constituant actif gazeux

L'introduction isotherme isochore d'un constituant actif gazeux dans un système en équilibre entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation du constituant.

Loi de modération

Nous constatons que la composition du système évolue dans le sens de la consommation de l'excédent de réactif introduit. Cette observation est conforme aux lois de modération que nous avons précédemment mis en évidence : le système « lutte » contre la perturbation, en ayant tendance à faire diminuer la quantité de constituant ajoutée.

6.3. Introduction isotherme isobare d'un gaz actif

L'introduction isotherme isobare d'un constituant actif modifie la quantité de matière du constituant, mais aussi la quantité de matière gazeuse et, par conséquent, les fractions molaires de *tous* les constituants actifs gazeux.

Il n'y a donc aucune loi de modération évidente, ce qui n'est pas étonnant de prime abord puisque l'introduction isotherme isobare d'un constituant actif entraîne la variation de *toutes* les fractions molaires des constituants actifs. Les lois de modération ne sont observables immédiatement que si la valeur d'un seul paramètre est modifiée.

- REMARQUE : le calcul montre que l'introduction d'une quantité significative de l'un des constituants ne conduit pas aux mêmes conclusions numériques que l'étude précédente.

En fait, une fois de lourds calculs effectués, il est possible de montrer que, dans le nouvel état d'équilibre, après relaxation du système, la fraction molaire du constituant dont la quantité de matière a été augmentée a moins varié pour un système en transformation chimique que pour un système où il n'y aurait pas d'autre source de variation de quantités de matière que l'ajout du constituant.

6.4. Addition isochore d'un constituant actif en solution

Nous raisonnons sur l'introduction dans une solution aqueuse siège d'un équilibre chimique établi, d'une petite quantité de constituant soluble, à volume constant. Si le solvant intervient explicitement dans l'équation de réaction, l'augmentation de sa quantité de matière se traduit par une dilution du système, problème que nous avons traité dans la section 5, paragraphe 5.5.

Dans le modèle des solutions diluées, le traitement du problème est en tous points analogue à celui de l'introduction isochore d'un constituant gazeux.

Introduction isotherme isochore d'un constituant actif soluble

L'introduction isotherme isochore d'un constituant actif soluble entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation du constituant introduit.

Il est clair, pour les raisons indiquées au paragraphe 3.2., que l'introduction d'un constituant insoluble dans la solution n'entraîne aucun déplacement d'équilibre.

Cette méthode est mise à profit pour rendre totale une transformation thermodynamiquement peu favorable. Par exemple, en chimie organique, nous avons signalé le principe de l'entraînement hétéroazéotropique de l'eau pour rendre totale l'estérification ou l'acétalisation. En effet, la soustraction de l'eau du mélange réactionnel en équilibre, en solution dans le toluène, entraîne un déplacement de l'équilibre, à volume constant, dans le sens de la formation de l'eau, donc dans le sens de formation de l'ester ou de l'acétal.

7. COMPLÉMENTS

Les démonstrations qui ne sont pas exigibles sont présentées ici. Se reporter à la partie correspondante du corps de texte pour la modélisation.

7.1. Introduction isotherme isobare d'un gaz inactif

Nous présentons ici une autre démonstration du résultat établi dans la section 5, différentielle cette fois.



ATTENTION ! Nous ne pouvons utiliser cette méthode de calcul qu'à la condition **expresse** que le système contienne, dans son état d'équilibre initial, une quantité non nulle de gaz inactif notée n_0 . Dans le cas contraire, le calcul de la dérivée partielle de l'affinité n'a aucun sens et il faut procéder comme à la section 5.

Calculons la nouvelle valeur de l'affinité chimique \mathcal{A}' , dans l'état perturbé, avant l'évolution vers un nouvel état d'équilibre.

Comme dans les sections précédentes, nous pouvons écrire : $\mathcal{A}' = \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial n_0} \right) \cdot \delta n_0$

La valeur de la dérivée partielle de l'affinité est calculée dans l'état initial d'équilibre.

Seules les valeurs des potentiels chimiques en phase gazeuse sont modifiées par l'introduction du gaz inactif. En effet, la modification de la quantité de matière de gaz inactif entraîne une modification de la quantité de matière totale en phase gazeuse et, par conséquent, de la valeur de la fraction molaire de chacun des constituants actifs.

La dérivée partielle de l'affinité par rapport à n_0 s'écrit donc :

$$\frac{\partial A}{\partial n_0} = - \sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \mu_i \quad \text{avec} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left[y_i \cdot \frac{p}{p^\circ} \right] \quad \text{et} \quad y_i = \frac{n_i}{n_0 + \sum_{k, \text{gaz}} n_k}$$

Nous en déduisons : $\frac{\partial A}{\partial n_0} = \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) \frac{RT}{n_{\text{gaz}}}$ en posant : $n_{\text{gaz}} = n_0 + \sum_{k, \text{gaz}} n_k$

L'affinité chimique après ajout de la quantité dn_0 de gaz inactif s'écrit finalement :

$$A(\text{état perturbé}) = \left(\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i \right) \frac{RT}{n_{\text{gaz}}} \cdot \delta n_0$$

Le signe de l'affinité est donc celui de $\Delta_r n_{\text{gaz}}$, somme algébrique des nombres stœchiométriques en phase gazeuse.

- Si ce terme est positif, l'évolution se fait dans le sens direct, avec augmentation de la quantité de matière gazeuse.
- Si ce terme est négatif, l'évolution se fait dans le sens inverse, qui correspond ici aussi à une augmentation de la quantité de matière gazeuse.
- Si la somme des nombres stœchiométriques en phase gazeuse est nulle, l'affinité chimique dans l'état perturbé est nulle et la composition du système n'évolue pas.

Introduction isotherme isobare d'un gaz inactif

L'introduction isotherme isobare d'un gaz inactif provoque une évolution du système dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière gazeuse, qui correspond à $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i > 0$.

Si $\sum_{i, \text{gaz}} \nu_i = 0$, le système n'évolue pas.

- **RAPPEL :** les conclusions de ce paragraphe ne sont utilisables que dans les modèles de description utilisés. Si la pression dans le récipient est élevée, les gaz ne sont plus assimilables à des gaz parfaits et les raisonnements ne sont plus valables. Nous pouvons en particulier observer de faibles déplacements d'équilibre même si la somme algébrique des nombres stœchiométriques en phase gazeuse est nulle.

7.2. Systèmes en solution aqueuse

Dans ce type de systèmes, nous négligeons la dépendance des potentiels chimiques vis-à-vis de la pression car celle-ci n'a, comme le montre l'expérience, que peu d'influence sur l'état du système. Ne se posent donc ici que le problème de l'introduction dans la solution aqueuse de constituants chimiques inactifs ou de la modification de la quantité de solvant.

Ajout de solvant (dilution)

La modification de la quantité de matière du solvant entraîne une variation du volume de la solution et, par conséquent, une variation de la valeur de la concentration molaire des espèces solubles. Plaçons-nous, comme nous l'y invite le programme, dans le modèle des solutions diluées.

La nouvelle valeur de l'affinité, dans l'état perturbé, s'exprime comme précédemment par la relation :

$$A(\text{état perturbé}) = \left(\frac{\partial A}{\partial n_0} \right) \cdot dn_0 = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) \cdot dV$$

Le potentiel chimique d'une espèce insoluble ne dépend pas de V . Compte tenu de l'expression de chacun des potentiels chimiques pour les espèces solubles, nous écrivons la dérivée partielle de l'affinité sous la forme :

$$\frac{\partial A}{\partial V} = - \sum_{k, \text{ soluté}} \left[\nu_k \cdot \frac{\partial}{\partial V} \left(\mu_k^o(T) + RT \ln \frac{n_k}{VC^o} \right) \right] \text{ ce qui donne tous calculs faits :}$$

$$\frac{\partial A}{\partial V} = \left(\sum_{k, \text{ soluté}} \nu_k \right) \cdot \frac{RT}{V}$$

Le signe de l'affinité chimique dans l'état perturbé est, comme dans le cas de la phase gazeuse, celui de la somme algébrique des nombres stœchiométriques des solutés.

Dilution isotherme isobare d'une solution diluée

La dilution du système entraîne un déplacement d'équilibre (éventuellement une rupture dans le cas d'un équilibre chimique en système hétérogène) dans le sens de l'augmentation de la quantité de solutés. Si la quantité de soluté ne varie pas pendant la transformation, la dilution du système est sans effet sur l'état d'équilibre.



ATTENTION ! si l'équation de réaction fait intervenir des ions issus du solvant, le raisonnement n'est plus applicable, car la dilution modifie également l'affinité de l'équation d'auto-protolyse de l'eau. L'évolution du système est alors décrite par plusieurs équations et le critère d'évolution de la composition n'est plus celui que nous utilisons usuellement.

- REMARQUE : si la dilution est très importante, il est possible d'assister, pour un système hétérogène, à la disparition d'une phase solide et, par conséquent, à une rupture d'équilibre.

7.3. Introduction isotherme isochore d'un constituant gazeux

Étude théorique

L'affinité chimique dans l'état perturbé s'écrit, avec les notations introduites précédemment :

$$A(T, V, n_1 + \delta n_1, n_2, \dots, n_q) = \left. \frac{\partial A}{\partial n_1} \right|_{T, V, n_{j,j \neq 1}} \cdot \delta n_1$$

Comme le montre l'expression du potentiel chimique, seul le potentiel chimique de B_1 dépend de n_1 . La dérivée partielle de l'affinité se réduit donc à l'expression suivante :

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = -\nu_1 \frac{RT}{n_1}$$

L'affinité chimique dans l'état perturbé prend alors la forme suivante :

$$A(T, p, n_1 + \delta n_1, n_2, \dots, n_q) = -\nu_1 \frac{RT}{n_1} \cdot \delta n_1$$

L'affinité est donc de signe contraire au nombre stœchiométrique du constituant introduit, ce qui signifie que le système évolue dans le sens qui tend à faire disparaître ce constituant.

Introduction isotherme isochore d'un constituant actif gazeux

L'introduction isotherme isochore d'un constituant actif gazeux dans un système en équilibre entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation du constituant.

Loi de modération

Nous constatons que la composition du système évolue dans le sens de la consommation de l'excédent de réactif introduit. Cette observation est conforme aux lois de modération que nous avons précédemment mises en évidence : le système « lutte » contre la perturbation, en ayant tendance à faire diminuer la quantité de constituant ajoutée.

7.4. Introduction isotherme isobare d'un gaz actif

L'introduction isotherme isobare d'un constituant actif modifie la quantité de matière du constituant, mais aussi la quantité de matière gazeuse et, par conséquent, les fractions molaires de tous les constituants actifs gazeux. Nous utilisons les mêmes notations que dans le paragraphe précédent pour écrire l'expression de l'affinité dans l'état perturbé :

$$A(T, p, n_1 + \delta n_1, n_2, \dots, n_q) = \left. \frac{\partial A}{\partial n_1} \right|_{T, p, n_{j,j \neq 1}} \cdot \delta n_1$$

Exprimons les potentiels chimiques des constituants à l'aide des quantités de matière et de la pression totale, maintenue constante :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left[\frac{n_i}{\sum_{k, \text{gaz}} n_k} \cdot \frac{p}{p^\circ} \right]$$

Pour $i \neq 1$ nous exprimons la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à n_i

sous la forme, en posant $n_{\text{gaz}} = \sum_{k, \text{gaz}} n_k$: $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} = -\frac{RT}{n_{\text{gaz}}}$

Si $i = 1$, l'expression est différente : $\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} = -\frac{RT}{n_{\text{gaz}}} + \frac{RT}{n_1}$

Rassemblons dans l'expression de la dérivée partielle de l'affinité les termes de même nature, ce qui nous conduit à la formule suivante :

$$\frac{\partial A}{\partial n_1} = -v_1 \frac{RT}{n_1} + \left(\sum_{k, \text{gaz}} v_k \right) \frac{RT}{n_{\text{gaz}}}$$

L'expression de l'affinité dans l'état perturbé est alors :

$$A(T, p, n_1 + \delta n_1, n_2, \dots, n_q) = \left[-v_1 \frac{RT}{n_1} + \left(\sum_{k, \text{gaz}} v_k \right) \frac{RT}{n_{\text{gaz}}} \right] \cdot \delta n_1$$

Nous la mettons sous la forme finale, en faisant apparaître la fraction molaire y_1 de B_1 dans l'état d'équilibre initial :

$$A(T, p, n_1 + \delta n_1, n_2, \dots, n_q) = \frac{RT}{n_{\text{gaz}}} \left[\left(\sum_{k, \text{gaz}} v_k \right) - \frac{v_1}{y_1} \right] \cdot \delta n_1$$

Le sens de l'évolution n'est donc pas immédiat à déterminer. Il dépend de la fraction molaire à l'équilibre du constituant introduit et de *l'ensemble* des nombres stœchiométriques en phase gazeuse.

Prenons l'exemple du système chimique qui intervient dans la synthèse de l'ammoniac, régie par l'équation suivante :



L'affinité dans l'état perturbé par l'apport d'une petite quantité du gaz B_1 s'écrit :

$$A(T, p, n_1 + \delta n_1, n_2, n_3) = \frac{RT}{n_{\text{gaz}}} \left[-2 - \frac{v_1}{y_1} \right] \cdot \delta n_1$$

⚠ Cette hypothèse est irréaliste dans les conditions de synthèse industrielle, sous une pression de près de 300 p°...

Nous assimilons le mélange gazeux à un mélange parfait de gaz parfaits ⚠. Considérons dans un premier temps l'addition isotherme isobare d'une petite quantité de dihydrogène ($v_{\text{H}_2} = -3$) au système en équilibre. Il est aisé de vérifier que l'affinité est positive et que le système évolue donc dans le sens de la consommation du dihydrogène.

Nous laissons le soin au lecteur de vérifier que l'addition d'une petite quantité d'ammoniac ($v_{\text{NH}_3} = 2$) entraîne le déplacement de l'équilibre dans le sens de la consommation de l'ammoniac.

Envisageons maintenant l'addition d'une petite quantité de diazote ($v(\text{N}_2) = -1$). Le signe de l'affinité est celui de $[1 - 2y(\text{N}_2)]$ et le sens de l'évolution dépend donc de la valeur de la fraction molaire initiale en diazote. Les résultats sont les suivants :

— Si $y_{\text{N}_2} = 0,5$: l'affinité est nulle et il n'y a pas de déplacement d'équilibre ;

- si $y_{N_2} > 0,5$: l'affinité est négative et le système évolue dans le sens de la formation de diazote ;
- si $y_{N_2} < 0,5$: l'affinité est positive et le système évolue dans le sens de la consommation de diazote.

Il n'y a donc aucune loi de modération évidente, ce qui n'est pas étonnant de prime abord puisque l'introduction isotherme isobare d'un constituant actif entraîne la variation de *toutes* les fractions molaires des constituants actifs. Les lois de modération ne sont observables immédiatement que si la valeur d'un seul paramètre est modifiée.

- REMARQUE : le calcul montre que l'introduction d'une quantité significative de l'un des constituants ne conduit pas aux mêmes conclusions numériques que l'étude précédente.

7.5. Introduction isochore d'un soluté actif en solution

Nous raisonnons sur l'introduction dans une solution aqueuse, siège d'un équilibre chimique établi, d'une petite quantité de constituant soluble, à volume constant. Si le solvant intervient explicitement dans l'équation, l'augmentation de sa quantité de matière se traduit par une dilution du système, problème que nous avons traité dans la section 4, paragraphe 4.3.

Dans le modèle des solutions diluées, le traitement du problème est en tous points analogue à celui de l'introduction isochore d'un constituant gazeux. En effet, seul le potentiel chimique du constituant ajouté voit sa valeur modifiée et nous pouvons écrire :

$$A(T, V, n_1 + \delta n_1, n_2, \dots, n_q) = -\nu_1 \frac{RT}{n_1} \cdot \delta n_1$$

Introduction isotherme isochore d'un soluté actif

L'introduction isotherme isochore d'un soluté actif entraîne un déplacement d'équilibre dans le sens de la consommation du constituant introduit.

Il est clair, pour les raisons indiquées au paragraphe 4.2., que l'introduction d'un constituant insoluble dans la solution n'entraîne aucun déplacement d'équilibre.

CONCLUSION : LOIS DE MODÉRATION

Dans tous les cas, il est possible de mettre en évidence, avec plus ou moins de facilité, une loi de modération, comme l'avait pressenti Henry LE CHÂTELIER dans son mémoire dès 1884. On observe que la transformation chimique entre l'état perturbé et l'état final après relaxation tend à modérer la perturbation que le système a subie. Mais il n'est pas toujours simple (et c'est même parfois totalement contre-intuitif) de faire apparaître une telle loi. Il faut aller caractériser l'état final du système après

relaxation pour constater qu'une grandeur a moins varié après transformation chimique qu'en son absence.

Ainsi, l'ajout isotherme isobare de diazote à un système en équilibre régi par l'équation : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$ peut se traduire, selon la composition de ce système, par la production de diazote ! Mais il y a bien modération de l'ajout de diazote puisque l'on constate, tous calculs faits après relaxation, que la fraction molaire en diazote a moins varié que s'il n'y avait pas eu production de diazote, du fait de la variation de toutes les fractions molaires pendant à la fois l'ajout de diazote et la relaxation...