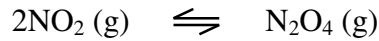


**Exemple** : Soit la réaction suivante :



Pour évaluer la valeur de Q, on écrit l'expression d'équilibre et on y place les **concentrations initiales**:

$$Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_0}{[\text{NO}_2]_0^2}$$

Si  $Q = K$  alors le système est déjà à l'équilibre.

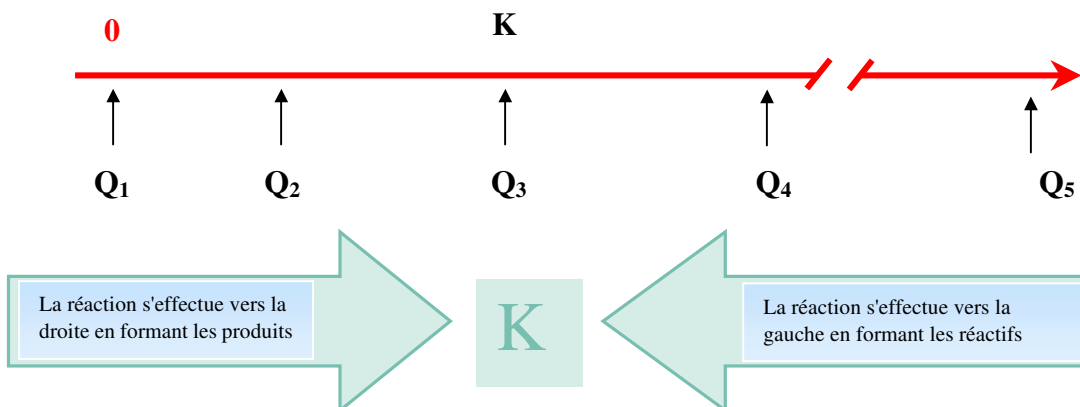
Si  $Q < K$  les réactifs se transforment en produits jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Si  $Q > K$  les produits se transforment en réactifs jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Les données dans le tableau ci-dessous illustrent la position d'équilibre selon la valeur de Q. La constante d'équilibre(K) pour la réaction à 135°C est **0,45**.

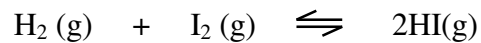
essai	[NO <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ]	Q	Sens de la réaction
1	1,00	0	0 (< K)	vers la droite
2	0,30	0,010	0,11 (< K)	vers la droite
3	0,20	0,018	0,45 (= K)	équilibre
4	0,50	0,250	1,00(> K)	vers la gauche
5	0	1,000	∞ (> K)	vers la gauche

**Représentation linéaire des données du tableau précédent.**



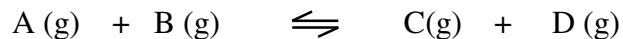
**Exemple :**

On introduit un mélange d'hydrogène, d'iode et d'iodure d'hydrogène, tous à une concentration de 0,0020 mol/L dans un récipient chauffé à 490 °C. À cette température,  $K = 46$  pour la réaction :



Est-ce qu'il se formera ou non davantage de HI ?

**Exercice 11 :** Soit le système suivant :



Les concentrations sont pour A et B de 1,00 mol/L et pour C et D de 2,00 mol/L. La constante d'équilibre est 3. S'il y a lieu, quelles seront les nouvelles concentrations.

**Réponse :**

$$[\text{A}] = [\text{B}] = 1,098 \text{ mol/L}$$

$$[\text{C}] = [\text{D}] = 1,902 \text{ mol/L}$$

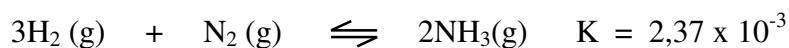
## 4.7 Principe de Le Chatelier

**Énoncé :** Le principe de Le Chatelier dit que si une contrainte (un facteur extérieur) agit sur un système à l'équilibre le système réagit de façon à s'opposer partiellement à cette contrainte.

**Contraintes :** modification de concentration.  
modification de pression.  
modification de température.

### Modification de la concentration

Pour la réaction à l'équilibre suivante :



à l'équilibre      8,80              0,683              1,05

on augmente la conc de  $\text{NH}_3$  à 3,65

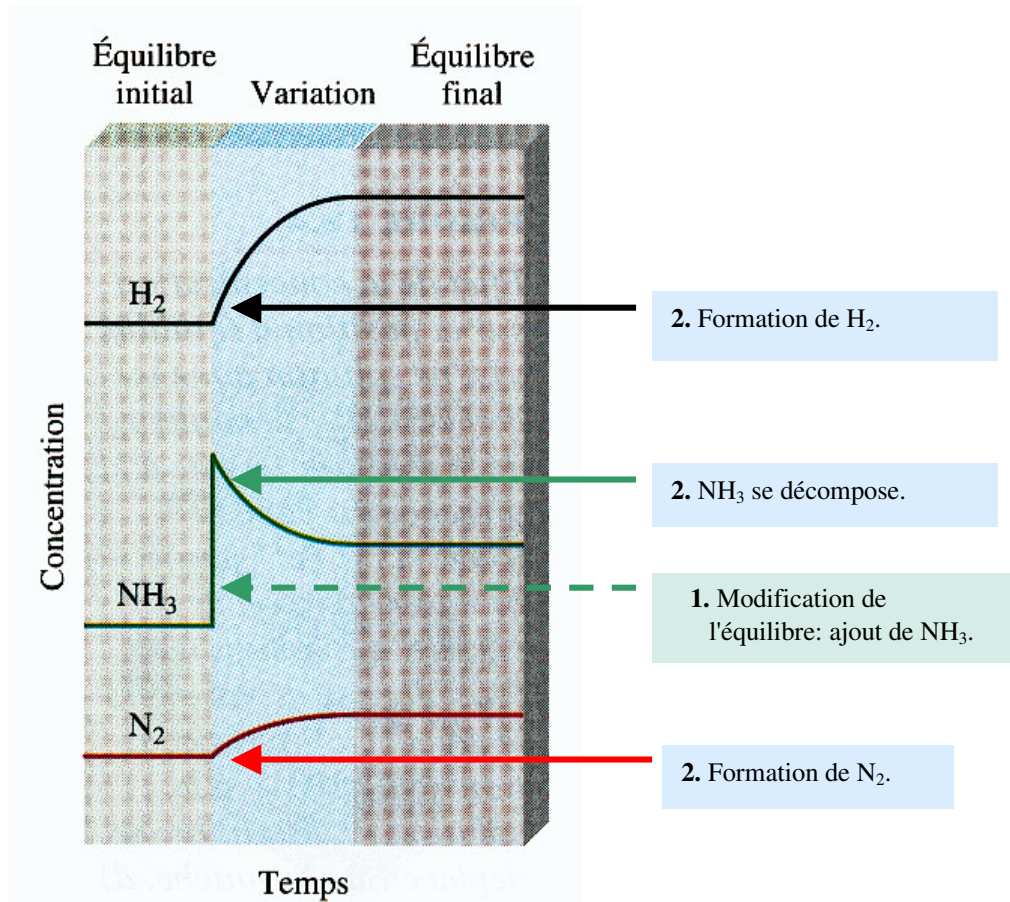
Selon le principe de Le Chatelier pour s'opposer à cette augmentation, une partie du  $\text{NH}_3$  va réagir pour redonner du  $\text{H}_2$  et du  $\text{N}_2$ .

on pourrait calculer la valeur du quotient réactionnel :

$$Q = \frac{[3,65]^2}{[0,683][8,80]^3} = 2,86 \times 10^{-2}$$

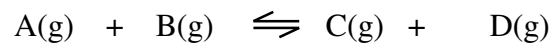
Comme cette valeur est supérieure à la valeur de K, la réaction **se déplace vers la gauche**.

La figure ci-dessous illustre la modification du système à l'équilibre :



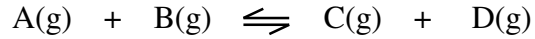
**Exemple:**

Soit la réaction :



À l'équilibre, les concentrations des substances sont respectivement de 0,40 mol/L, 0,60 mol/L, et 0,69 pour les deux produits. On ajoute au système 0,20 mol/l de B. Calculer les concentrations des substances une fois l'équilibre rétabli.

On doit utiliser un tableau de stœchiométrie. Comme le système est déjà à l'équilibre, la première ligne du tableau nous permet de calculer la constante d'équilibre K.



équilibre	e	0,40	0,60	0,69	0,69	<b>K = 2</b>
perturbation	pert		+0,20			
initiale	i	0,40	0,80	0,69	0,69	<b>Q = 1,5</b>
réaction	r	- x	- x	+ x	+ x	
équilibre	e	0,40 - x	0,80 - x	0,69 + x	0,69 + x	

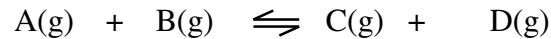
$$2 = \frac{(0,69+x)(0,69+x)}{(0,40-x)(0,80-x)}$$

$$x = 0,044$$

**Réponse :** [A] = 0,356 mol/L [B] = 0,756 mol/L [C] = [D] 0,734 mol/L

### Exercice 12:

Pour la réaction :



Les concentrations à l'équilibre sont respectivement de 0,20 mol/l, 0,20 mol/l, 0,40 mol/l, 0,40 mol/l. On ajoute à ce système à l'équilibre 0,05 mol/L de B et 0,05 mol/l de C. Quelles seront les nouvelles concentrations à l'équilibre.

**Réponse :** [A] = 0,192 mol/L [B] = 0,242 mol/L  
 [C] = 0,458 mol/L [D] = 0,408 mol/L

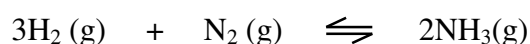
## Modification de la pression.

Pour une réaction chimique s'effectuant en phase gazeuse, il y a différentes façons de modifier la pression :

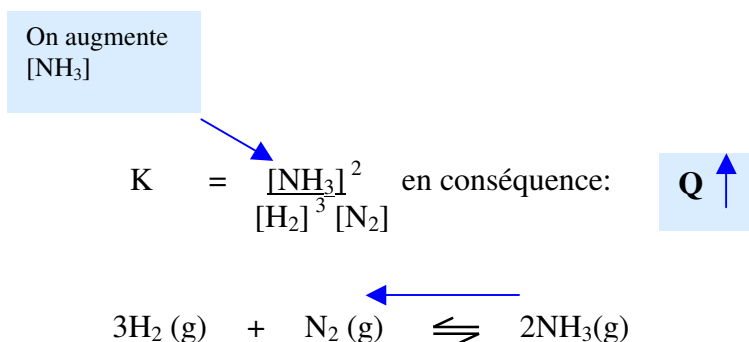
Modifier les quantités des substances participant à l'équilibre.  
Modifier le volume du milieu réactionnel.

### a) Modifier les quantités des substances (volume est constant).

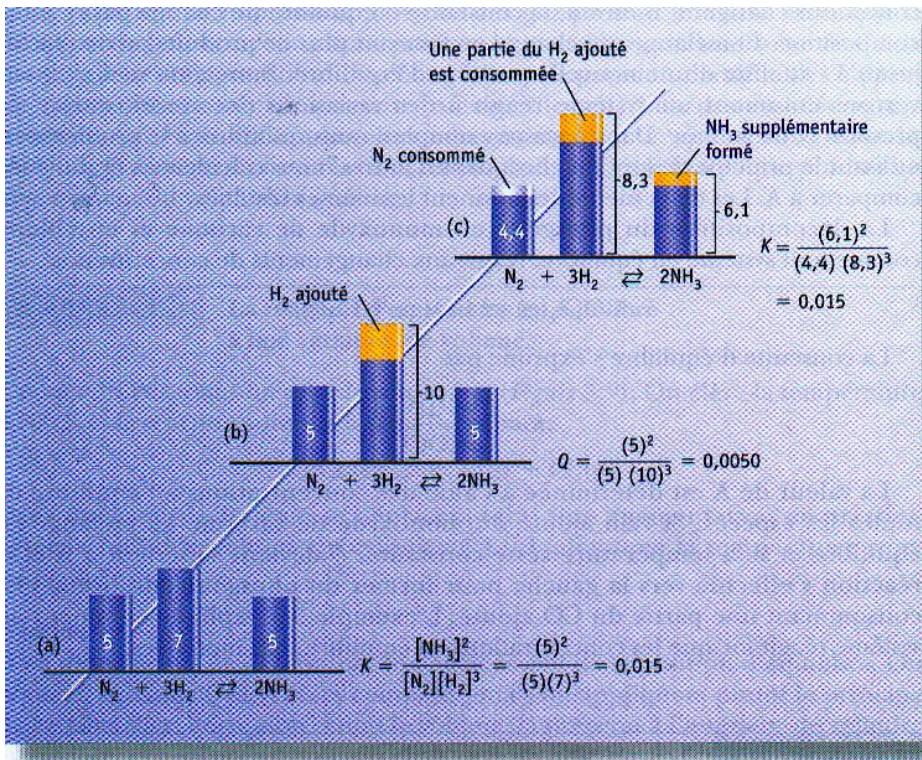
Pour la réaction :



Pour un système à l'équilibre, si on augmente la pression en augmentant la **quantité** de  $\text{NH}_3$  par exemple, ceci revient à augmenter la concentration de  $\text{NH}_3$ . On peut voir la conséquence sur l'équilibre en évaluant le quotient réactionnel comme on l'a déjà fait.



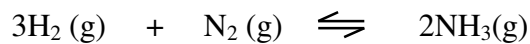
On augmente  $\text{NH}_3$ . Comme  $Q$  devient plus grand que  $K$ , la réaction va consommer le  $\text{NH}_3$  pour donner du  $\text{H}_2$  et du  $\text{N}_2$ .



**Le principe de Le Chatelier: tout système réagit pour s'opposer au changement.** (a) L'azote, l'hydrogène et l'ammoniac sont en équilibre. (b) On augmente la concentration en hydrogène. (c) Le système réagit en consommant une partie de l'hydrogène ajouté. La réaction entraîne une diminution de la concentration de l'azote et une augmentation de celle de l'ammoniac jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

## b) Modification du volume

Pour la même réaction, on peut modifier la pression en diminuant le volume.

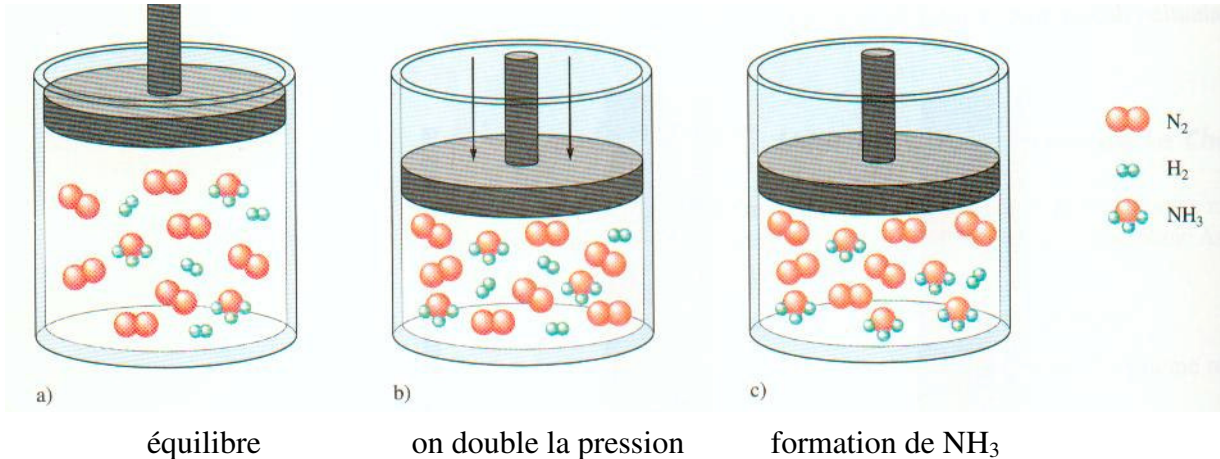


Si pour la réaction ci-dessus à l'équilibre, on double la pression en diminuant le volume de moitié. La concentration de chaque substance est alors doublée car, pour un même nombre de mole, le volume est réduit de moitié. Qu'arrive-t-il au quotient réactionnel :

Au début le système est à l'équilibre ( $K = Q$ ). On double la pression, la valeur de  $Q$  est modifiée :

$$Q = \frac{[2NH_3]_o^2}{[2H_2]_o^3 [2N_2]_o} = \frac{2^2 [NH_3]_o^2}{2^3 \cdot 2 [H_2]_o^3 [N_2]_o}$$

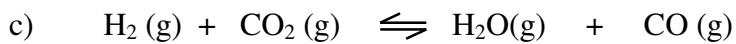
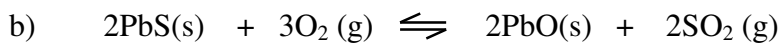
On s'aperçoit que la valeur du dénominateur augmente beaucoup plus rapidement (facteur de 16) que celle du numérateur (facteur de 4). Pour revenir à l'équilibre la réaction se déplacera donc vers la droite pour augmenter la concentration du  $\text{NH}_3$ .



En se basant sur le principe de Le Chatelier, comme le volume est diminué (suite à une augmentation de pression) la réaction favorisée est celle qui produit le plus petit nombre de molécule ( $\text{NH}_3$ ).

### Exercice 13:

Pour les réactions suivantes, dites comment elles se comporteront si on double le volume :



**Réponse:** a) vers la droite b) vers la gauche c) pas d'effet

### Modification de température.

Contrairement aux modifications apportées précédemment, une modification de température apporte une modification de la valeur de  $\mathbf{K}$ .

Soit la réaction endothermique suivante:

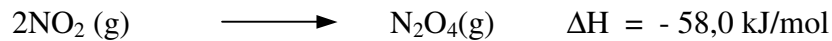


C'est une réaction réversible composée de deux réactions, réaction directe et réaction inverse. Si on considère dans un premier temps la réaction de décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



Cette réaction est endothermique.

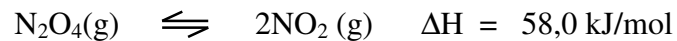
La formation de  $\text{N}_2\text{O}_4$  est par contre exothermique:



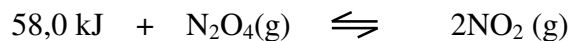
Ce système à l'**équilibre** n'absorbe ni ne dégage de chaleur. Si on le chauffe à volume constant, c'est la réaction endothermique (opposition à la contrainte) qui absorbe la chaleur de l'extérieur. **C'est la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}_4$  qui est favorisée.**

Une façon simple de reconnaître l'effet de la température est de considérer l'énergie comme un produit ou un réactif.

Exemple:

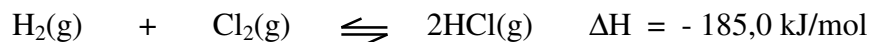


On écrit la réaction :



Lorsque c'est la réaction endothermique qui est écrite, on place l'énergie sur le côté des réactifs. Si on donne de l'énergie (sous forme de chaleur) la réaction consomme de cette énergie et se déplace vers la formation des produits.

**Exercice 14:** Quel sera l'effet des changements de température donnés sur la réaction suivante à l'équilibre?



- a) augmentation de la température.
- b) diminution de la température.

**Réponse:** a) vers la gauche et b) vers la droite.