

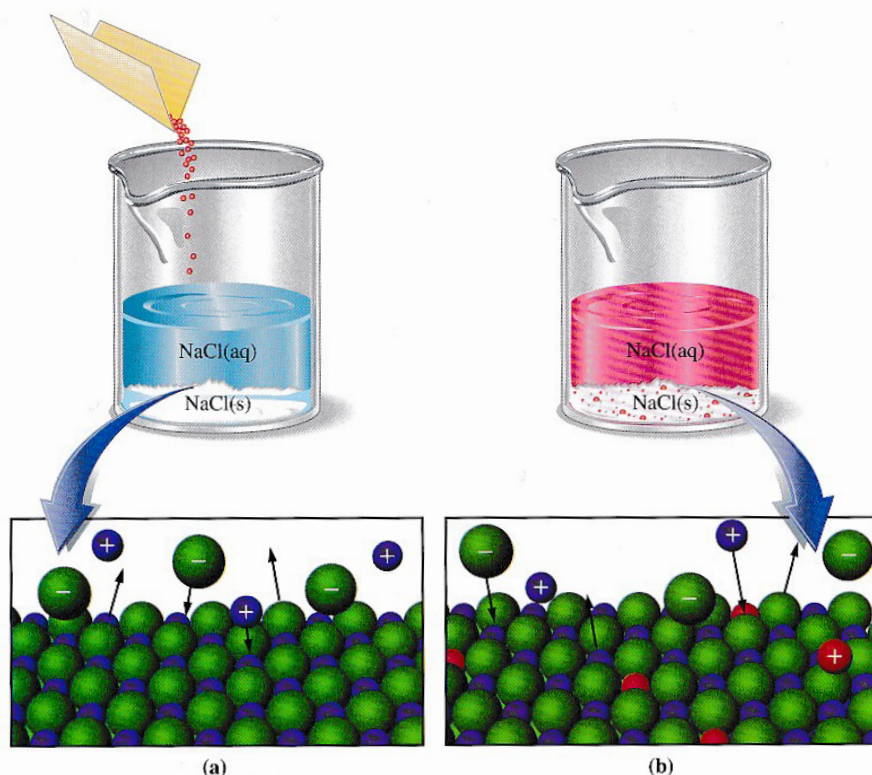
Extrait de Hill 2: équilibre chimique

3.1 Le caractère dynamique de l'équilibre

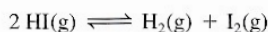
Comme nous l'avons déjà mentionné, un équilibre suppose que des processus opposés se produisent à des vitesses égales. Dans la pression de vapeur à l'équilibre, la vitesse d'évaporation du liquide est égale à celle de la condensation de sa vapeur. De même, dans les équilibres de solubilité, les vitesses de dissolution et de cristallisation du solide sont égales. Par ailleurs, les équilibres que nous étudions sont *dynamiques* et non *statiques*. On peut avoir recours à la radioactivité pour démontrer le caractère dynamique de l'équilibre, tel que l'illustre la **figure 3.1**. Si on ajoute une petite quantité de chlorure de sodium solide, NaCl(s), contenant des traces de sodium ²⁴ radioactif à une solution aqueuse saturée de NaCl, on détecte aussitôt la radioactivité aussi bien dans la solution que dans le solide non dissous, ce qui indique qu'un peu de solide est passé en solution. Puisque la concentration d'une solution saturée demeure constante, on peut conclure que la vitesse de dissolution du solide est exactement égale à sa vitesse de cristallisation.

► **Figure 3.1**
Équilibre dynamique dans la formation d'une solution saturée

(a) Du NaCl solide radioactif (en rouge) est ajouté en traces à une solution aqueuse saturée de NaCl. (b) La radioactivité apparaît immédiatement dans la solution (représentée en rose). Une partie du chlorure de sodium radioactif se dissout et, en même temps, du chlorure de sodium radioactif et non radioactif cristallise. La dissolution et la cristallisation ne s'arrêtent pas, même si la solution aqueuse est saturée.



La **figure 3.2** montre comment les concentrations varient en fonction du temps dans trois expériences portant sur une réaction qui fait intervenir l'acide iodhydrique gazeux, HI(g), l'hydrogène gazeux, H₂(g), et l'iode gazeux, I₂(g), à 698 K. Les courbes sont semblables à celles de certains graphiques du chapitre 2 présentant la concentration en fonction du temps. On remarque toutefois une différence importante: après le temps t_e à partir duquel l'équilibre est atteint, les courbes forment un palier. Si, dans une réaction, les réactifs et les produits atteignent des concentrations constantes et différentes de zéro, c'est que cette réaction est réversible et que la réaction directe n'est pas complète. Pour indiquer qu'elle est réversible, on utilise une flèche double entre les réactifs et les produits dans l'équation chimique.



La cinétique chimique s'intéresse surtout à la portion *avant* t_e du graphique de la concentration en fonction du temps, alors que l'étude de l'équilibre chimique porte surtout sur ce qui se passe *après* t_e .

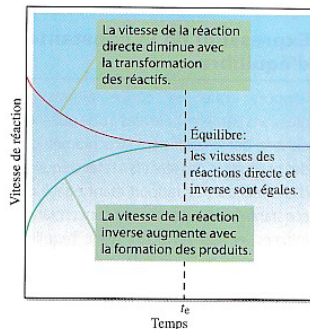
À l'état d'équilibre, les vitesses des réactions directe et inverse sont égales, et les concentrations des réactifs et des produits demeurent constantes.

On pourrait démontrer que l'équilibre dans cette réaction est dynamique en introduisant un peu de $I_2(g)$ contenant de l'iode 131 radioactif en traces dans le mélange à l'équilibre. La radioactivité apparaîtrait rapidement dans $HI(g)$ de même que dans $I_2(g)$.

Prenons comme exemple d'équilibre dynamique vos efforts pour vider un canot qui prend l'eau. L'eau qui s'introduit dans le bateau est analogue à une réaction directe, et l'eau qui est rejetée par-dessus bord est analogue à la réaction inverse. Si vous rejetez l'eau aussi rapidement qu'elle s'introduit, le niveau de la flaque au fond du bateau demeurera constant, tout comme les concentrations des réactifs et des produits d'une réaction à l'équilibre.

Équilibre

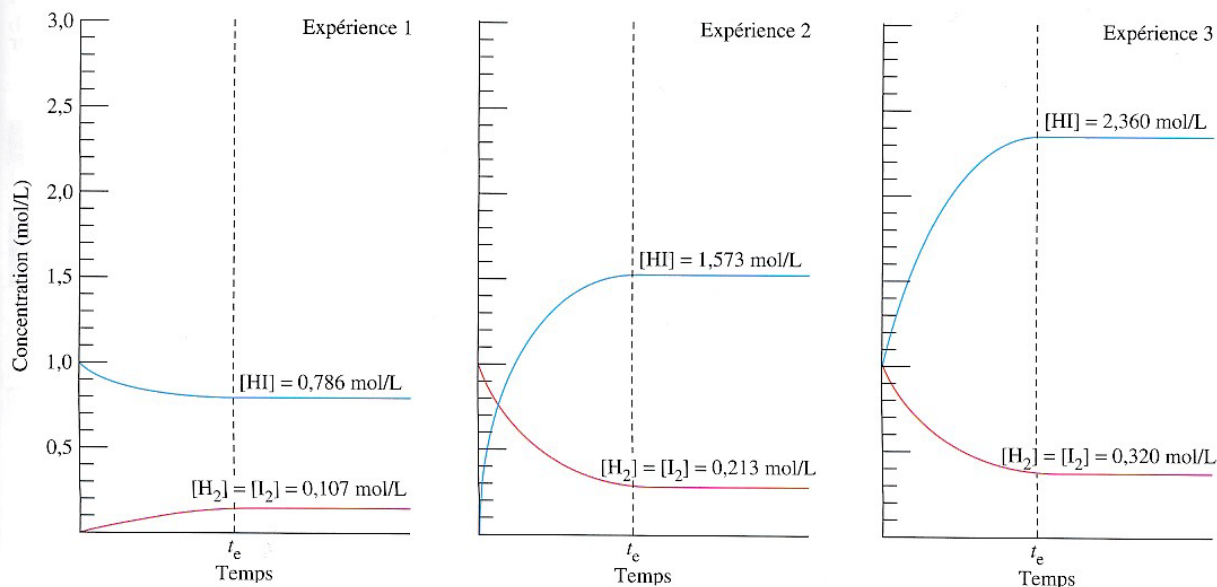
État prévalant lorsque les vitesses des réactions directe et inverse sont égales, et que les concentrations (ou pressions partielles) des réactifs et des produits demeurent constantes.



3.2 L'expression de la constante d'équilibre

Dans l'expérience 1 de la figure 3.2, on introduit $HI(g)$ dans un récipient et, au départ, seule la réaction directe a lieu, car il n'y a pas de H_2 ni de I_2 . Cependant, aussitôt que se forme un peu de ces produits, la réaction inverse commence. Avec le temps, la réaction directe ralentit, parce que la concentration de $HI(g)$ diminue. À mesure que $H_2(g)$ et $I_2(g)$ s'accumulent, la réaction inverse s'accélère. Quand le temps t_e est atteint, les réactions directe et inverse se produisent à la même vitesse, et le mélange réactionnel est à l'équilibre.

Examinons maintenant les données de la quatrième colonne du **tableau 3.1** : les concentrations à l'équilibre de HI , de H_2 et de I_2 . Nous remarquons qu'elles n'ont rien en commun dans les trois expériences. Utilisons une méthode par tâtonnement (appelée



▲ **Figure 3.2**

Graphique de la concentration en fonction du temps pour la réaction réversible $2 HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ à 698 K

À partir du temps t_e , la réaction est à l'équilibre, si bien que les concentrations des réactifs et des produits ne varient plus. Le tableau 3.1 (à la page suivante) présente les données illustrées dans ces trois graphiques.

approche heuristique) pour essayer de trouver une caractéristique commune de l'état d'équilibre. Considérons, par exemple, les rapports des concentrations à l'équilibre présentés dans les cinquième et sixième colonnes du tableau 3.1.

$$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{2[\text{HI}]}$$

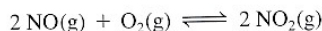
Ces rapports n'ont aucun point commun; leurs valeurs sont différentes dans les trois expériences. Dans la septième colonne du tableau 3.1, chaque concentration est élevée à une puissance qui est donnée par le coefficient stœchiométrique correspondant de l'équation chimique équilibrée. En tenant compte des erreurs expérimentales, nous constatons que les rapports ont bien la même valeur dans les trois expériences. Le rapport ci-dessous entre les concentrations à l'équilibre est appelé **expression de la constante d'équilibre**. Sa valeur est constante quelles que soient les concentrations initiales des réactifs et des produits. On l'appelle **constante d'équilibre en fonction des concentrations** et on la désigne par le symbole K_c .

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = 1,84 \times 10^{-2} \quad (\text{à } 698 \text{ K})$$

L'indice c, dans K_c , signifie que la constante est exprimée en concentrations (concentrations molaires volumiques). On indique la température parce que les constantes d'équilibre en dépendent. Ainsi, la valeur $K_c = 1,84 \times 10^{-2}$ (à 698 K) ne s'applique qu'à la réaction : $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$, et seulement à 698 K.

Il ne faut pas oublier qu'on peut atteindre l'équilibre à partir d'un état initial dans lequel seuls les réactifs sont présents (expérience 1 dans le tableau 3.1). On peut également l'atteindre à partir des produits (expérience 2). Ou encore, les réactifs et les produits peuvent tous être initialement présents (expérience 3). Dans chacun de ces cas, la valeur de K_c est la même.

L'oxydation du monoxyde d'azote, $\text{NO}(\text{g})$, en dioxyde d'azote, $\text{NO}_2(\text{g})$, une réaction qui contribue à la formation du smog, constitue un autre exemple de réaction réversible.



Dans cette équation, le rapport suivant entre les concentrations à l'équilibre a une valeur constante :

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$$

Expression de la constante d'équilibre

Rapport entre les concentrations (ou pressions partielles), élevées à une puissance donnée par le coefficient stœchiométrique, des produits et des réactifs à l'état d'équilibre d'une réaction, ce rapport étant égal à une constante indépendante des concentrations initiales et de la façon dont l'équilibre est atteint.

Constante d'équilibre en fonction des concentrations (K_c)

Valeur de l'expression de la constante d'équilibre lorsque les termes du rapport sont exprimés en concentrations molaires volumiques.

TABLEAU 3.1 Trois expériences impliquant la réaction $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ à 698 K

Expériences	Concentrations initiales (mol/L)	Concentrations à l'équilibre (mol/L)	$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]}$	$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{2[\text{HI}]}$	$\frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$
1	[HI]: 1,000	0,786	0,0146	0,007 28	0,0185
	[H ₂]: 0,000	0,107			
	[I ₂]: 0,000	0,107			
2	[HI]: 0,000	1,573	0,0288	0,0144	0,0183
	[H ₂]: 1,000	0,213			
	[I ₂]: 1,000	0,213			
3	[HI]: 1,000	2,360	0,0434	0,0217	0,0184
	[H ₂]: 1,000	0,320			
	[I ₂]: 1,000	0,320			

Ces deux exemples nous permettent de formuler les généralisations suivantes à propos de l'expression d'une constante d'équilibre :

- Les concentrations des produits apparaissent au numérateur, et celles des réactifs, au dénominateur. (On exprime les concentrations en concentrations molaires volumiques, mais on n'indique pas les *unités* dans l'expression de K_c .)
- Les exposants des concentrations sont identiques aux coefficients stœchiométriques de l'équation chimique équilibrée. Considérons la réaction hypothétique suivante et l'expression de la constante d'équilibre correspondante.



$$K_c = \frac{[G]^g [H]^h \dots}{[A]^a [B]^b \dots} \quad (3.1)$$

L'utilité de la constante d'équilibre est mise en évidence lorsqu'on examine, par exemple, une réaction au cours de laquelle la décomposition de HI(g) à 698 K produit des concentrations à l'équilibre de H₂ et de I₂ de 0,0250 mol/L. Pour trouver la concentration à l'équilibre de HI, il faut d'abord écrire l'expression de la constante d'équilibre, dans laquelle on substitue ces concentrations.

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(0,0250)(0,0250)}{[HI]^2} = 1,84 \times 10^{-2}$$

Puis on résout l'équation pour trouver [HI].

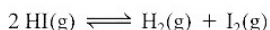
$$[HI]^2 = \frac{(0,0250)(0,0250)}{1,84 \times 10^{-2}}$$

$$[HI] = \sqrt{\frac{(0,0250)(0,0250)}{1,84 \times 10^{-2}}} = 0,184 \text{ mol/L}$$

Nous expliquerons d'autres exemples de calculs découlant des expressions des constantes d'équilibre plus loin dans ce chapitre.

L'état d'équilibre du point de vue de la cinétique

Soit la réaction suivante :



Remarque: voir chapitre cinétique

À l'équilibre, la vitesse de la réaction directe égale celle de la réaction inverse. Par ailleurs, au chapitre 2 (exemple 2.7, page 86, et exemple 2.10, page 98), nous donnons les lois de vitesse de ces deux réactions.

$$\text{Vitesse de la réaction directe} = k_d [HI]^2$$

$$\text{Vitesse de la réaction inverse} = k_i [H_2] [I_2]$$

À l'équilibre, les vitesses sont les mêmes, de sorte que les membres de droite des deux équations sont égaux.

$$k_d [HI]^2 = k_i [H_2] [I_2]$$

En déplaçant les deux constantes de vitesse du même côté de l'équation

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = K_c$$

nous constatons que la constante d'équilibre, K_c , est égale au rapport des constantes de vitesse, k_d/k_i .

L'état d'équilibre du point de vue de la thermodynamique

Au chapitre 6, nous montrerons qu'il existe une relation entre la constante d'équilibre et d'autres propriétés thermodynamiques fondamentales. Nous définirons alors la *constante*

d'équilibre thermodynamique, K_{eq} . De plus, nous apprendrons comment utiliser les tableaux de données thermodynamiques pour *prédire* les valeurs des constantes d'équilibre.

Afin d'être conformes à l'expression de la constante thermodynamique ($\ln K_{\text{eq}} = \Delta G^\circ/RT$) que nous verrons au chapitre 6, nous avons considéré les constantes d'équilibre comme des nombres sans unités. Dans le présent chapitre, nous utiliserons les concentrations molaires volumiques et les pressions partielles (en kilopascals) dans les expressions des constantes d'équilibre. Dans les deux cas, nous omettrons les unités. Nous verrons au chapitre 6 pourquoi il est permis de le faire.

3.3 Les modifications des expressions des constantes d'équilibre

Il faut parfois modifier l'expression d'une constante d'équilibre pour la rendre applicable à une situation particulière. Dans cette section, nous traitons de quelques-unes de ces modifications importantes.

La modification de l'équation chimique

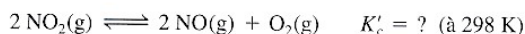
L'équation suivante est une façon de décrire la *formation* de $\text{NO}_2(\text{g})$ à 298 K.



À l'aide de données expérimentales appropriées (concentrations des réactifs et des produits à l'équilibre), nous pourrions établir la valeur numérique suivante de K_c pour cette réaction.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = 4,67 \times 10^{13} \text{ (à 298 K)}$$

Si c'est la *décomposition* de $\text{NO}_2(\text{g})$ à 298 K qui nous intéresse, nous pourrions écrire l'équation chimique *inverse* de sa formation.



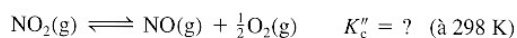
Toutefois, nous n'avons pas besoin d'effectuer une autre série d'expériences pour établir la valeur de la nouvelle constante d'équilibre, désignée par K'_c . La constante d'équilibre de la décomposition de $\text{NO}_2(\text{g})$ est l'*inverse* de celle de sa formation.

$$K'_c = \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4,67 \times 10^{13}} = 2,14 \times 10^{-14}$$

La modification qui précède illustre une règle générale.

La constante d'équilibre de la réaction inverse est l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction directe. Autrement dit, pour la réaction inverse, la constante d'équilibre est $1/K_c$.

Supposons que nous décidions de décrire la décomposition de $\text{NO}_2(\text{g})$ à partir de *une* mole de réactif au lieu de deux.



Encore une fois, nous n'avons pas besoin d'autres données expérimentales puisque nous connaissons la relation suivante.

$$K_c'' = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = \left[\frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} \right]^{1/2} = (K_c')^{1/2} = \left[\frac{1}{K_c} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{1}{4,67 \times 10^{13}}}$$

$$= 1,46 \times 10^{-7}$$

Cette relation illustre une autre règle générale.

Quand on multiplie les coefficients stœchiométriques d'une équation par un facteur commun, n, on élève la constante d'équilibre de l'équation originale à la puissance n pour obtenir la constante d'équilibre de la nouvelle équation.

Dans l'exemple qui précède, n égale $\frac{1}{2}$. Si on double les coefficients dans une équation, le facteur n égale 2; et ainsi de suite.

En résumé, l'expression d'une constante d'équilibre et sa valeur numérique dépendent de la façon dont l'équation chimique est écrite. *Il est donc nécessaire d'écrire l'équation chimique équilibrée lorsqu'on mentionne une valeur pour sa constante d'équilibre, K_c .*

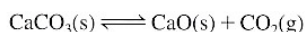
La constante d'équilibre dans le cas des solides et des liquides purs (équilibre hétérogène)

Les réactions qui ne font intervenir que des réactifs et des produits gazeux, comme celles que nous avons traitées jusqu'à présent dans ce chapitre, sont des *réactions homogènes*: le milieu réactionnel n'est constitué que d'une seule phase gazeuse. Dans les réactions *hétérogènes*, les réactifs et les produits *ne coexistent pas* dans la même phase: il faut dès lors adapter dans ces réactions les expressions des constantes d'équilibre qui sont caractérisées par la règle suivante.

Les concentrations des solides et des liquides purs n'apparaissent pas dans l'expression de la constante d'équilibre d'une réaction hétérogène, parce qu'elles ne varient pas au cours de la réaction.

Bien que les *quantités* de solides et de liquides purs varient durant une réaction, ces phases demeurent pures et leurs *concentrations* demeurent constantes.

Considérons la décomposition *réversible* du carbonate de calcium, CaCO_3 , le principal constituant du calcaire.



Si on chauffe du $\text{CaCO}_3(\text{s})$ pur dans un contenant fermé, il se décompose en oxyde de calcium, $\text{CaO}(\text{s})$, et en dioxyde de carbone, $\text{CO}_2(\text{g})$. Le $\text{CaO}(\text{s})$ et le $\text{CO}_2(\text{g})$ se recombinent également pour former le $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Si on retire la moitié de la quantité de CaCO_3 en équilibre, on éliminera bien sûr la moitié du nombre de moles de CaCO_3 présentes, mais aussi la moitié du volume du CaCO_3 . Lorsque la quantité et le volume diminuent simultanément, la concentration molaire volumique de CaCO_3 reste la même. Il en est de même pour le $\text{CaO}(\text{s})$ formé, dont la concentration molaire volumique reste la même, car la quantité et le volume augmentent simultanément. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $\text{CaO}(\text{s})$ sont deux solides; donc le volume occupé par ceux-ci dépend uniquement de la quantité de matière présente. Toutefois, à mesure que la quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ augmente, la concentration et la pression de CO_2 augmentent aussi dans le contenant fermé, dont le volume est constant (rappelons que le volume d'un gaz dépend du récipient dans lequel il se trouve). En conséquence, le CO_2 apparaît dans l'expression de la constante d'équilibre, mais pas le CaCO_3 et le CaO .

$$K_c = [\text{CO}_2(\text{g})] \quad \text{et} \quad K_p = P_{\text{CO}_2}$$

Si le composant ajouté ou éliminé est un solide ou un liquide pur dans un mélange *hétérogène* à l'équilibre, il n'y a *pas de modification* de l'état d'équilibre. Comme nous l'avons vu, les solides et les liquides n'apparaissent pas dans l'expression de la constante d'équilibre. Donc, la pression de $\text{CO}_2(\text{g})$ en équilibre avec $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{CaCO}_3(\text{s})$ n'est pas modifiée par les quantités des deux solides présents (**figure 3.3**).

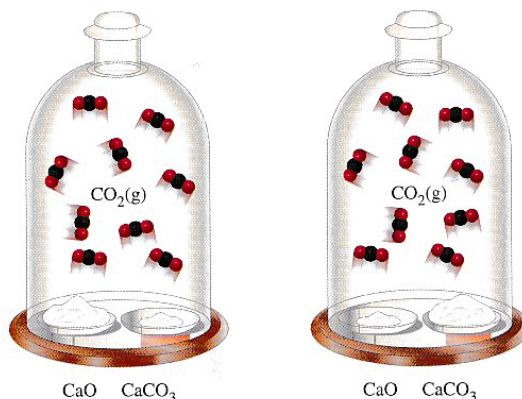
On peut écrire des expressions semblables relatives à l'équilibre entre l'eau liquide pure et sa vapeur.



$$K_c = [\text{H}_2\text{O(g)}] \quad \text{et} \quad K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Dans ce cas, l'ajout ou le retrait d'eau liquide n'influe en rien sur la pression de vapeur de l'eau. De plus, on remarque que la valeur de K_p dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur est donnée simplement par la *pression de vapeur* du liquide.

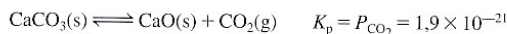
Toutefois, quand on ajoute une espèce réagissante à un mélange *homogène* à l'équilibre ou qu'on l'en élimine, on modifie la concentration du mélange en question, et ce, qu'il soit aqueux, gazeux, liquide ou solide. Si la concentration d'un réactif change, celle de tous les autres réactifs doit changer aussi pour rétablir la valeur constante de K_c . Nous aborderons une telle réaction à la section 3.4.



▲ **Figure 3.3 Équilibre hétérogène**

À la même température, la pression de $\text{CO}_2(\text{g})$ en équilibre avec $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{CaCO}_3(\text{s})$ n'est pas modifiée par les quantités des deux solides présents.

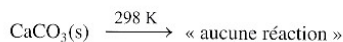
Regardons maintenant une réaction qui aboutit à un résultat différent : la décomposition du calcaire à 298 K.



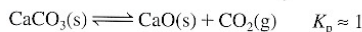
Intuitivement, nous savons que le calcaire, principalement composé de $\text{CaCO}_3(\text{s})$, ne se décompose que dans une faible mesure à des températures normales. La valeur de K_p nous indique que la pression partielle de $\text{CO}_2(\text{g})$ en équilibre avec $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et $\text{CaO}(\text{s})$ est extrêmement petite : $P_{\text{CO}_2} = K_p = 1,9 \times 10^{-21}$ kPa.

Une valeur numérique très petite de K_c ou de K_p signifie que la réaction directe, telle qu'elle est écrite, ne se produit que très faiblement.

En fait, dans de nombreux cas semblables, on dit que la réaction directe ne se produit pas du tout. En conséquence, on décrit parfois une réaction dont la constante d'équilibre est petite de la façon suivante.



La situation est très différente lorsque l'on observe la décomposition du calcaire autour de 1300 K.

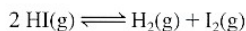


Les réactions directe et inverse sont ici toutes deux importantes. Il est alors nécessaire d'utiliser les expressions de K_p dans les calculs.

Enfin, il faut se rappeler que l'expression d'une constante d'équilibre ne s'applique qu'à une réaction réversible à l'équilibre. Les vitesses de réaction déterminent le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre et, indirectement, le moment à partir duquel il est pertinent d'utiliser l'expression de la constante d'équilibre. Bien que la valeur de K_p de la réaction de $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ à 298 K soit très grande, ce qui semble indiquer que la réaction est complète, celle-ci se produit à une vitesse infiniment lente en raison de son énergie d'activation élevée. La réaction n'atteint jamais l'équilibre à 298 K. Elle n'a lieu que lorsque le mélange est enflammé par une étincelle, chauffé ou catalysé, et elle se produit alors à la vitesse de l'explosion. Les chimistes disent que la réaction de $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ à 298 K est *thermodynamiquement favorisée* (ce qui signifie que K_p est élevée), mais *cinétiquement contrôlée* (ce qui signifie que la vitesse excessivement lente empêche toute réaction notable d'avoir lieu).

Le quotient réactionnel, Q : prédiction du sens d'une transformation nette

Comme nous l'avons signalé, seules certaines concentrations ou pressions partielles de réactifs et de produits sont possibles à l'équilibre dans une réaction donnée, c'est-à-dire que les concentrations doivent correspondre à l'expression de la constante d'équilibre, K_c , et les pressions partielles doivent être conformes à K_p . Cependant, on peut au départ mettre en présence des réactifs ou des produits, ou les deux, à n'importe quelle concentration ou pression partielle. Dans le cas de ces états de *non-équilibre*, l'expression qui a la même forme que K_c ou K_p est appelée **quotient réactionnel** (Q_c ou Q_p). Bien qu'il ne soit *pas* constant dans une réaction, le quotient réactionnel est très utile, car il permet de prédire le sens dans lequel une réaction nette doit se produire pour atteindre l'équilibre. En guise d'illustration, examinons de nouveau la décomposition de HI(g) et les données, à 698 K, que présente le tableau 3.1 (page 120).



La valeur de Q_c dans les conditions initiales de l'expérience 1 Au début de cette réaction, la seule espèce présente est le réactif. Puisqu'il n'y a pas de produits au départ, une réaction nette doit se produire dans le sens de la réaction *directe* (vers la droite). Quand on substitue les concentrations initiales $[\text{HI}] = 1,000 \text{ mol/L}$ et $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,000 \text{ mol/L}$ dans l'expression du quotient réactionnel, on trouve que

$$Q_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(0) \times (0)}{(1,000)^2} = 0$$

La valeur initiale de Q_c est 0 mais, à mesure que se déroule la réaction directe, la valeur du numérateur de ce rapport ($[\text{H}_2][\text{I}_2]$) augmente, et le dénominateur ($[\text{HI}]^2$) diminue. Ces deux variations font augmenter la valeur de Q_c . *L'équilibre est atteint quand $Q_c = K_c$.* Cette analyse permet d'établir la règle suivante.

Si $Q_c < K_c$, la réaction nette se déplace vers la droite, c'est-à-dire qu'on observe la transformation des réactifs en produits. (La vitesse de la réaction directe est plus élevée que celle de la réaction inverse tant que l'équilibre n'est pas atteint.)

La valeur de Q_c dans les conditions initiales de l'expérience 2 Dans ce cas, il n'y a que des produits au départ, et on sait qu'une réaction nette doit avoir lieu dans le sens inverse (vers la gauche). On peut calculer la valeur de Q_c pour les concentrations $[\text{HI}] = 0,000 \text{ mol/L}$ et $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1,000 \text{ mol/L}$.

$$Q_c = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{(1,000) \times (1,000)}{(0,000)^2} \longrightarrow \infty$$

À mesure que la réaction évolue dans le sens inverse, le numérateur de ce rapport diminue et le dénominateur augmente; ensemble, ces deux variations font diminuer la valeur de Q_c . Encore une fois, l'équilibre est atteint quand $Q_c = K_c$. Cette analyse permet d'établir une autre règle.

Quotient réactionnel (Q_c ou Q_p)

Expression ayant la même forme que la constante d'équilibre en fonction des concentrations ou des pressions partielles (K_c ou K_p), mais dans laquelle les termes des rapports sont exprimés en concentrations initiales et non en concentrations à l'état d'équilibre.

Si $Q_c > K_c$, la réaction nette se déplace vers la gauche, c'est-à-dire qu'on observe la transformation des produits en réactifs. (La vitesse de la réaction inverse est supérieure à celle de la réaction directe tant que l'équilibre n'est pas atteint.)

Dans les deux cas précédents, il est possible de prédire le sens d'une réaction nette sans avoir à évaluer Q_c , puisqu'on n'a initialement que des réactifs ou que des produits. Cependant, il est parfois nécessaire de comparer le quotient réactionnel et la constante d'équilibre pour prédire le sens d'une réaction nette. L'exemple 3.6 illustre cette situation à l'aide des données de l'expérience 3 du tableau 3.1.

La **figure 3.4** résume la relation entre les quotients réactionnels et les constantes d'équilibre.

► **Figure 3.4**
Relation entre Q et K
et prédiction du sens
de la réaction

Lorsque les réactifs prédominent dans le mélange réactionnel (en haut), la valeur de Q est plus faible que celle de K et la réaction progresse dans le sens de la formation des produits. Lorsque les produits prédominent (en bas), la valeur de Q est plus grande que celle de K et la réaction progresse dans le sens de la formation des réactifs. À l'équilibre (au centre), la valeur de Q égale celle de K . Notez que les hauteurs des bandes dans les histogrammes à gauche illustrent seulement des tendances ; les hauteurs absolues sont déterminées par la valeur de K .

	État initial	Réaction nette
$Q = \frac{\text{---}}{\text{réactifs}} = 0$	Réactifs seulement	→ (des produits se forment)
$Q = \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}} < K$	Principalement des réactifs	→ (des produits se forment)
$Q = \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}} = K$	À l'équilibre	⇌ (aucune)
$Q = \frac{\text{produits}}{\text{réactifs}} > K$	Principalement des produits	← (des réactifs se forment)
$Q = \frac{\text{produits}}{\text{---}} = \infty$	Produits seulement	← (des réactifs se forment)
R P		

3.4 Le traitement qualitatif de l'équilibre : le principe de Le Chatelier

Lors de la résolution de problèmes d'équilibre, des réponses sans valeurs numériques ou de simples estimations approximatives sont parfois aussi satisfaisantes que des résultats numériques précis. Henry Le Chatelier a formulé, en 1888, une règle qualitative pratique, appelée **principe de Le Chatelier**. Il a énoncé son principe en utilisant une formulation plutôt longue que, pour nos besoins, nous pouvons exprimer de la façon suivante.

Quand on impose une modification à un système à l'équilibre (c'est-à-dire une modification de la concentration, de la température, de la pression ou du volume), le système réagit de manière à atteindre un nouvel état d'équilibre qui réduit au minimum la contrainte imposée par cette modification.

L'application du principe de Le Chatelier à quelques situations particulières permet de mieux en comprendre la portée.

Principe de Le Chatelier

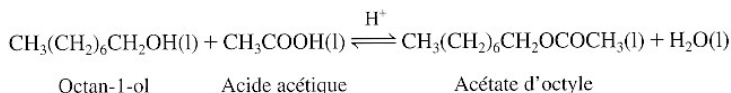
Règle qui permet d'effectuer des prédictions qualitatives et qui s'énonce comme suit : Si on apporte une modification (de la concentration, de la température, de la pression ou du volume) à un système à l'équilibre, celui-ci réagit de manière à atteindre un nouvel état d'équilibre qui réduit au minimum la contrainte imposée par la modification.



C'est à un ester, l'acétate d'octyle, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$, que l'on doit la saveur et l'arôme distinctifs des oranges amères. Il est facile de synthétiser ce composé pour produire des essences artificielles d'orange.

Les modifications de la quantité des espèces réagissantes

Examinons la réaction à la base de la formation de l'acétate d'octyle à partir de l'octan-1-ol et de l'acide acétique.



Le mélange à l'équilibre des quatre composants est homogène ; il n'existe que dans la phase liquide. Puisque les composants coexistent dans une phase homogène, on doit tous les considérer dans l'expression de la constante d'équilibre, et ce, même s'ils sont à l'état liquide.

Considérons la réaction lorsque le mélange est à l'équilibre ; à ce moment, le quotient réactionnel, Q_c , est égal à la constante d'équilibre, K_c .

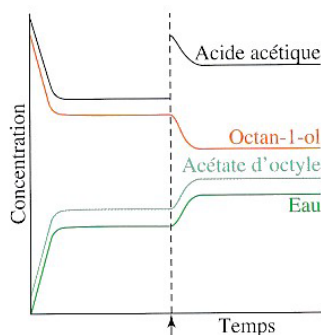
$$Q_c = \frac{[\text{acétate d'octyle}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{octan-1-ol}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_c$$

Modifions alors l'équilibre en ajoutant de l'acide acétique, CH_3COOH . Dans l'expression ci-dessous, nous indiquons en rouge l'augmentation de la concentration d'acide acétique

$$Q_c = \frac{[\text{acétate d'octyle}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{octan-1-ol}][\text{CH}_3\text{COOH}]} < K_c$$

Comme le dénominateur a augmenté, le rapport des concentrations, Q_c , est maintenant inférieur à K_c , mais cette condition n'existe que temporairement. Les concentrations doivent varier de telle sorte que Q_c soit de nouveau égal à K_c , puisque l'ajout ou le retrait de constituants ne modifie pas la valeur de la constante d'équilibre. Il faut donc que le numérateur augmente et, pour y arriver, une partie du CH_3COOH ajouté doit être consommée dans une réaction directe nette. Il y a production de plus d'acétate d'octyle et d'eau. En conséquence, de l'octan-1-ol est consommé. Une fois le nouvel équilibre établi, les concentrations d'acide acétique, d'acétate d'octyle et d'eau sont plus grandes que dans l'équilibre initial (en rouge), et celle d'octan-1-ol est plus petite (en bleu).

$$Q_c = \frac{[\text{acétate d'octyle}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{octan-1-ol}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_c$$



**Addition d'acide acétique
à un mélange à l'équilibre**

Un système à l'équilibre réagit à une augmentation de la concentration d'un composant en produisant de nouvelles concentrations à l'équilibre.

Le principe de Le Chatelier nous conduit à la même conclusion, mais sans que nous ayons besoin d'utiliser le quotient réactionnel. Pour contrer l'effet de l'ajout d'un réactif, il faut favoriser la réaction qui peut en consommer une partie. Dans ce cas, la réaction *directe* consomme l'acide acétique. Dans le nouvel équilibre, la réaction s'est déplacée vers la droite. Le principe de Le Chatelier permet de prédire les résultats suivants pour chaque espèce.

- *L'acide acétique*, CH_3COOH . Une *partie* seulement de l'acide acétique ajouté est consommée dans la réaction directe. Il y a donc plus d'acide acétique dans le nouveau mélange réactionnel que dans l'état d'équilibre initial.
- *L'octan-1-ol*. Il y a moins d'octan-1-ol que dans l'état d'équilibre initial. Une partie de l'octan-1-ol présent dans l'équilibre initial réagit avec une partie de l'acide acétique ajouté.
- *L'acétate d'octyle et l'eau*. Il y a une augmentation de chacun de ces produits dans le nouvel état d'équilibre, parce que la réaction directe est favorisée.

Les chimistes organiciens utilisent souvent de l'acide acétique en excès, à raison de plus de 10 mol d'acide pour 1 mol d'octan-1-ol, qui est plus coûteux. L'équilibre est ainsi déplacé vers les produits, ce qui donne un bon rendement d'acétate d'octyle. Pour améliorer le rendement en acétate d'octyle, on peut aussi éliminer l'eau, tel que l'illustre l'exemple 3.7.

Les modifications de la pression externe ou du volume dans les équilibres gazeux

Dans un mélange à l'équilibre ou à volume constant, il est possible soit d'*augmenter* la pression partielle d'un composant gazeux en *ajoutant* une certaine quantité de celui-ci, soit de *diminuer* la pression du composant gazeux en *éliminant* une partie de celui-ci. Une réaction nette a lieu vers la gauche ou vers la droite, comme nous l'avons vu précédemment (exercice 3.7A).

On peut *augmenter* les pressions partielles de *tous* les gaz du mélange à l'équilibre en *augmentant* la pression externe, ce qui a pour effet de *diminuer* le volume réactionnel. De même, on peut *réduire* les pressions partielles de tous les gaz en *réduisant* la pression externe, ce qui fait *augmenter* le volume réactionnel. On peut également réduire les pressions partielles en transférant le mélange réactionnel dans un récipient sous vide de plus grand volume.

Considérons la décomposition du tétraoxyde de diazote, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, en dioxyde d'azote, $\text{NO}_2(\text{g})$, à 298 K.



La **figure 3.5a** représente un mélange à l'équilibre sous une pression externe de 100 kPa. Les molécules illustrées (17 en tout) sont à peu près dans leurs proportions réelles : il y a 12 molécules N_2O_4 par rapport à 5 molécules NO_2 . Supposons maintenant qu'on élève rapidement la pression externe à 200 kPa. On peut prédire ce qui arrivera en comparant Q_p et K_p .

Mélange initial à l'équilibre Si les pressions partielles sont $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ et P_{NO_2} , comme dans la figure 3.5a, alors l'équilibre initial est décrit par l'expression

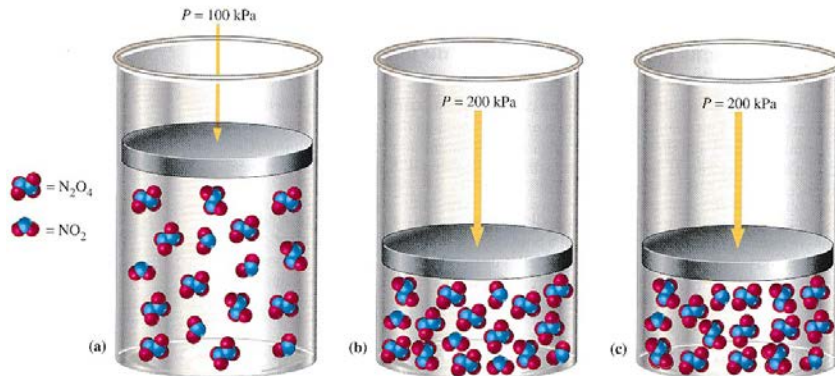
$$Q_p = K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

Perturbation du mélange à l'équilibre Si les quantités de N_2O_4 et de NO_2 demeurent inchangées, comme dans la **figure 3.5b**, chaque pression partielle double, parce que le volume a été comprimé à la moitié de sa valeur initiale, et on obtient

$$Q_p = \frac{2P_{\text{NO}_2} \times 2P_{\text{NO}_2}}{2P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 2 \times \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = 2 \times K_p > K_p$$

Nouveau mélange à l'équilibre Puisque Q_p est plus grand que K_p dans la figure 3.5b, il doit se produire une réaction nette vers la gauche. Le numérateur diminue et le dénominateur augmente, ce qui a pour effet de diminuer Q_p afin qu'il redevienne égal à K_p . Le nouveau mélange à l'équilibre comporte plus de N_2O_4 et moins de NO_2 qu'initialement. La **figure 3.5c** représente le nouvel équilibre, maintenant formé de 13 molécules N_2O_4 et de 3 molécules NO_2 .

Appliquons maintenant le principe de Le Chatelier. Quand on diminue le volume d'un mélange à l'équilibre en augmentant la pression externe, on comprime les molécules dans un espace plus restreint. Cette perturbation favorise la réaction inverse, parce que celle-ci réduit la pression en diminuant le nombre total de molécules dans le mélange. En effet, *une* mole du réactif gazeux (N_2O_4) remplace *deux* moles du produit gazeux (NO_2). Dans la figure 3.5c, on voit que *deux* des molécules NO_2 des figures 3.5a et 3.5b ont été remplacées par *une* molécule N_2O_4 . En conséquence, le nouvel équilibre comporte 16 molécules à la place des 17 présentes dans l'équilibre initial. Le plus petit nombre de molécules s'accommode mieux de l'encombrement causé par le volume réduit.



▲ Figure 3.5
Illustration du principe de Le Chatelier dans la réaction
 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ à 298 K

(a) L'équilibre est atteint à une pression totale de 100 kPa. Sur 17 molécules au total, 5 sont du NO_2 , et 12, du N_2O_4 . (b) La pression totale est portée à 200 kPa. Pour un court instant, les mêmes 17 molécules sont présentes. (c) Le système s'ajuste au volume réduit. Deux molécules NO_2 se combinent pour former une molécule N_2O_4 . Le nouvel équilibre comporte 16 molécules à la place des 17 initiales. De ces 16 molécules, 3 sont du NO_2 , et 13, du N_2O_4 . Remarquez que, dans chaque cas, il y a le même nombre total d'atomes : 29 atomes N et 58 atomes O.

Les énoncés suivants résument l'influence des variations de la pression externe (ou du volume du système) sur un équilibre mettant en jeu des gaz.

- Quand on *augmente la pression* externe (ou qu'on *diminue le volume* du système), l'équilibre se déplace dans le sens qui produit le *plus petit nombre de moles de gaz*.
- Quand on *diminue la pression* externe (ou qu'on *augmente le volume* du système), l'équilibre se déplace dans le sens qui produit le *plus grand nombre de moles de gaz*.
- S'il n'y a *pas de modification* du nombre de moles de gaz dans une réaction, les variations de pression externe (ou du volume du système) n'ont *aucune influence* sur l'équilibre.

Si on provoque des variations de pression ou de volume des gaz en ajoutant un gaz inerte au mélange à l'équilibre, les effets diffèrent quelque peu. Si le gaz inerte est ajouté à une *pression externe constante*, le volume augmente pour s'adapter au gaz ajouté. L'effet est le même que si on transférait le mélange dans un récipient de volume plus grand. Si le gaz inerte est ajouté à un mélange à un *volume constant*, les concentrations et les pressions partielles des réactifs et des produits ne changent pas, et le gaz inerte n'influe pas sur l'équilibre.

Les modifications de la température d'équilibre

Les modifications que nous avons décrites jusqu'à présent n'influent pas sur la valeur de la constante d'équilibre ; par contre, *changer la température* d'un mélange à l'équilibre fait varier la valeur de K_p et de K_c . Si la constante d'équilibre augmente, la réaction directe est favorisée, et l'équilibre est déplacé vers la droite. Si la valeur diminue, la réaction inverse est favorisée, et l'équilibre est déplacé vers la gauche. Le principe de Le Chatelier peut servir à évaluer qualitativement l'influence de la température sur l'équilibre.

On peut déterminer la nouvelle valeur de la constante d'équilibre à la suite d'une variation de température en utilisant l'équation de van't Hoff. Cette équation sera abordée à la section 6.7 (page 317).

Pour élever la température d'un mélange réactionnel, on doit fournir de la chaleur ; pour l'abaisser, on doit en extraire. Chauffer un mélange à l'équilibre favorise la réaction qui peut en absorber une partie : il s'agit de la réaction endothermique. Extraire de la chaleur favorise la réaction exothermique. On résume ces influences de la façon suivante.

Élever la température d'un mélange à l'équilibre déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique ; abaisser la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction exothermique.

Dans l'exemple 3.9, nous montrerons que la chaleur peut également être considérée comme un «réactif» ou un «produit» d'une réaction. On peut donc faire le même raisonnement que si on modifiait la quantité d'une espèce réagissante.

À la section 1.5 (page 29), nous avons vu que la solubilité dans l'eau de la plupart des solides (au moins 95 %) *augmente* avec la température. Dans ces cas, la formation d'une solution est un processus *endothermique* qui est favorisé par une température *élevée*. Cela signifie qu'une plus grande quantité de soluté se dissout avant que la solution ne devienne saturée, c'est-à-dire avant que l'équilibre ne soit atteint.