

LC16 - Évolution et équilibre chimique

Mathieu Sarrat et Maria Ubero Gonzalez

6 juin 2020

Pré-requis, niveau, objectifs

- Langage de la Thermodynamique, Potentiel chimique, Premier et Second Principes de la Thermodynamique, Grandeurs de réaction.
- Constante d'équilibre, quotient de réaction.
- Conductimétrie.
- Niveau : MP (deuxième année).
- Faire le lien entre les notions introduites en MPSI et la thermochimie du second principe.
- Perturbation d'un équilibre chimique et évolution du système physico-chimique en conséquence.

Introduction

Les réactions chimiques font qu'un système tend à évoluer vers un équilibre dynamique dans lequel réactifs et produits sont présents, mais ne subissent plus de nouvelles transformations. Dans bon nombre de cas, alors que cet équilibre est atteint, le mélange présente des concentrations appréciables à la fois en réactifs et en produits, de sorte que la réaction chimique ne puisse pas être considérée comme totale. Les notions de quotient réactionnel, d'équilibre chimique et de constante d'équilibre ont déjà été introduites en première année. L'objectif de cette leçon est d'établir des liens entre ce qui a été vu à ce sujet et ce qui a été fait en thermochimie cette année (les principes de la thermodynamique, les grandeurs de réaction). On mettra ensuite en évidence la dépendance de l'état d'équilibre vis à vis de plusieurs facteurs (température et pression notamment) et on introduira la notion de déplacement d'équilibre. L'utilisation de ces phénomènes est d'une importance majeure en chimie, en particulier lorsqu'on souhaite optimiser un procédé industriel.

1 Expériences introductives

Commençons par mener deux expériences sur lesquelles nous reviendrons régulièrement au cours de la leçon.

1.1 Dissociation de l'acide formique dans l'eau

livre TS Hachette (pag 328). Regarder mes notes. Regarder la leçon de Mathias et diapos.

Activités Étude expérimentale

4 Détermination d'une constante d'acidité K_A *

Un couple acide/base est caractérisé par sa constante d'acidité K_A . Comment déterminer cette constante ?

Compétence exigible au baccalauréat

- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.

A Détermination de concentrations d'ions par conductimétrie

► Étaloner le conductimètre (fiche n° 12, p. 596).

► Mesurer la conductivité σ d'une solution aqueuse S d'acide méthanoïque $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$ de concentration molaire en soluté apporté $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (doc. 2).

- Convertir la conductivité σ en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau sachant que les couples acide/base mis en jeu sont $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et qu'elle conduit instantanément à un état d'équilibre.
- Reproduire et compléter le tableau d'avancement de la réaction donné ci-dessous :

Équation	+	↔	+
État initial ($x = 0$)	$n_0 = C \cdot V$	Solvant			
État intermédiaire (x)	Solvant			
État final ($x_f = x_{\text{éq}}$)	Solvant			

- Quelle relation a-t-on entre les quantités d'ions $n(\text{HCO}_2^-)_{\text{éq}}$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre ?
- En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre.

Doc. 2 Mesure de la conductivité σ d'une solution.

► En s'aidant de la fiche 12, p. 596, exprimer la conductivité σ en fonction des concentrations des ions dans l'état d'équilibre et des conductivités ioniques molaires :

$\lambda_1 = \lambda(\text{HCO}_2^-) = 5,46 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\lambda_2 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Déduire des résultats précédents, l'expression de la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$. Préciser les unités de chacune des grandeurs.
- Calculer la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-3}$ puis la convertir en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- En déduire la valeur de la concentration $[\text{HCO}_2^-]_{\text{éq}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B Constante d'acidité K_A du couple $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$

- Exprimer la constante d'acidité K_A associée au couple $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$.
- À partir du tableau d'avancement, exprimer la quantité d'acide méthanoïque $n(\text{HCO}_2\text{H})_{\text{éq}}$ dans l'état d'équilibre en fonction de n_0 et de $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}}$.
- En déduire une relation entre les concentrations $[\text{HCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}$, C et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.
- Exprimer la constante d'acidité K_A uniquement en fonction de C et de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$.
- Calculer la valeur de K_A pour le couple étudié.
- Mettre en commun l'ensemble des résultats obtenus par les n groupes de la classe, puis calculer la valeur moyenne $K_{A\text{moy}}$ après suppression des résultats manifestement aberrants.
- Déterminer l'incertitude de répétabilité $U(K_A)$, puis écrire le résultat du mesurement sous la forme $K_{A\text{moy}} \pm U(K_A)$ (fiche n° 3, p. 584).
- À 25 °C, le K_A du couple $\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})/\text{HCO}_2^-(\text{aq})$, donné par les tables, est $K_A = 1,8 \times 10^{-4}$. Cette valeur appartient-elle à l'intervalle de confiance déterminé expérimentalement ? Conclure quant à la qualité des mesures effectuées.
- Diluer dix fois la solution S. Soit S' la solution diluée de concentration molaire en soluté apporté, notée C .
- Reprendre entièrement l'étude précédente pour la solution S' .

Un pas vers le cours...

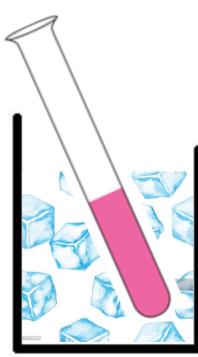
13 Pour un couple acide/base donné, la constante d'acidité K_A du couple dépend-elle de l'état initial du système chimique étudié ?

* Activité à effectuer après avoir étudié le paragraphe 4 du cours.

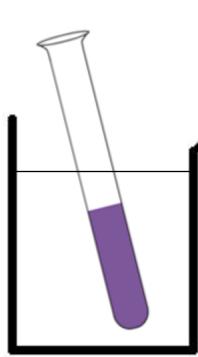
328

1.2 Effet thermochrome

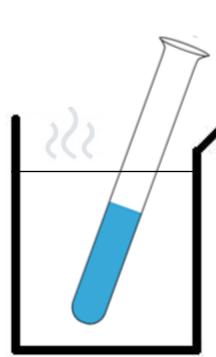
Livre Fosset pag 207. Regarder mes notes TP, leçon de Mathias et diapos.



Eau froide



Eau à Tamb



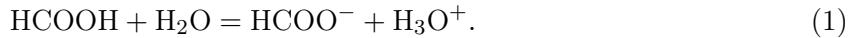
Eau chaude

2 Interprétation thermodynamique

On va maintenant établir un lien entre ce qui a été vu en première année (la loi d'action de masse pour calculer la constante d'équilibre $K^o(T)$, la comparaison du quotient de réaction Q_R avec $K^o(T)$ et ce qui a été introduit en seconde année (principes de la thermodynamique appliqués à la chimie, grandeurs de réaction, potentiel et activité chimique).

2.1 Position du problème

On se limitera au cas relativement simple d'un système physico-chimique siège d'une réaction chimique unique, donnée par une équation bilan. Le système comporte plusieurs constituants appartenant à une ou plusieurs phases. Par exemple, dans le cas de la première expérience menée,



Cette équation peut être écrite sous la forme générique

$$0 = \sum_i \nu_i A_i, \quad (2)$$

où A_i désigne un **constituant physico-chimique participant à la réaction** : un réactif si $\nu_i < 0$, un produit si $\nu_i > 0$, ν_i étant un **nombre stoechiométrique algébrique**, dont la valeur absolue est égale au coefficient stoechiométrique figurant dans l'équation bilan.

En chimie, on travaille souvent à **pression et température extérieures fixées**. Le choix de la fonction enthalpie libre G , fonction de T et p , semble naturel pour modéliser thermodynamiquement le comportement du système :

$$G \equiv G(T, p, \{n_i\}), \quad (3)$$

où n_i désigne la quantité de matière en espèce A_i . À température et pression constantes, la variation de G ne dépend que de celle des n_i :

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_j \neq i\}} dn_i. \quad (4)$$

Le **système est supposé fermé** : sauf précision contraire, la variation des quantités de matière des espèces présentes dans le système sera imputée à une réaction chimique. Dans ce cas, les quantités n_i ne sont pas indépendantes les unes des autres au cours de la réaction. La variation dn_j de la quantité de matière n_j d'un réactif A_j s'accompagne de la disparition ou de la production d'une quantité d'autres espèces parfaitement calculable. On introduit pour cela l'**avancement molaire** ξ (variable de De Donder), tel que

$$n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \xi. \quad (5)$$

Ainsi,

- si $\xi = 0$, le système est dans son état initial ;
- si $\xi > 0$, le système évolue dans le sens direct (formation des produits) ;
- si $\xi < 0$, le système évolue dans le sens indirect (formation des réactifs).

En différenciant (5) et en injectant le résultat dans (4), on obtient

$$dG = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_j \neq i\}} d\xi = \sum_i \nu_i \mu_i(T, p, \text{comp.}) d\xi \quad (6)$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce A_i .

Introduisons l'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ (où Δ_r désigne l'opérateur de Lewis) :

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} = \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (7)$$

Il en découle

$$dG = \Delta_r G \ d\xi. \quad (8)$$

On fait l'**hypothèse de l'équilibre incomplet** : toutes les fonctions thermodynamiques prennent les valeurs d'équilibre du mélange isolé chimiquement non réactif. Comme on a pu le voir auparavant,

$$\mu_i(T, p, \text{comp.}) = \mu_i^o(T) + RT\ln(a_i), \quad (9)$$

où a_i désigne l'activité chimique de l'espèce A_i et μ_i^o son potentiel chimique standard, c'est à dire :

- calculé pour la pression standard $p = p^o = 1$ bar,
- pour un état standard de référence (par exemple solution infiniment diluée si A_i est un soluté, corps pur si solvant ou phase condensée, gaz parfait).

Injectons cette expression dans (7). On obtient la relation importante suivante :

$$\boxed{\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT\ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) = \Delta_r G^o + RT\ln(Q_R)}, \quad (10)$$

avec

- l'**enthalpie libre standard de réaction**

$$\Delta_r G^o = \sum_i \nu_i \mu_i^o(T), \quad (11)$$

fonction de T seulement, et

- le **quotient de réaction**

$$Q_R = \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad (12)$$

introduit en première année, par identification avec la loi d'action de masse.

Jusqu'ici nous n'avons fait qu'écrire l'enthalpie libre du système : à pression et température fixées, sa variation ne provient que d'une variation de la composition du système du fait d'une réaction chimique. Il est temps de contraindre cette variation en appliquant les principes de la thermodynamique.

2.2 Critère d'évolution spontanée

Si une réaction chimique a lieu, c'est que le système est initialement hors-équilibre. Il va évoluer vers un état d'équilibre chimique, comme nous l'avons vu expérimentalement en première partie. Changer les conditions extérieures provoque également une évolution, comme l'a montré la seconde expérience. Toute évolution doit respecter le Premier et le Second Principe de la Thermodynamique :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (13)$$

et

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta_c S, \quad (14)$$

où T_{ext} désigne la température du milieu extérieur. La quantité $\delta_c S$, toujours positive ou nulle, est l'entropie créée dans le système du fait de l'irréversibilité de la transformation subie par le système.

Par définition, l'enthalpie libre s'écrit

$$G = H - TS = U + PV - TS. \quad (15)$$

On différencie cette expression, on injecte le premier principe à la place de dU , on remplace δQ en utilisant le second principe et on suppose que le travail est dû aux forces de pression :

$$dG = (T_{\text{ext}} - T)dS + (p - p_{\text{ext}})dV + Vdp - SdT - T_{\text{ext}}\delta_c S. \quad (16)$$

On suppose une évolution à température et pression constantes ($p = p_{\text{ext}}$ et $T = T_{\text{ext}}$, $dT = 0$ et $dp = 0$), le système étant à l'équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur, de sorte que

$$dG = -T\delta_c S. \quad (17)$$

Puisque $\delta_c S \geq 0$, on en déduit immédiatement un **critère d'évolution spontanée** :

$$\boxed{dG \leq 0}. \quad (18)$$

Le système ne peut évoluer spontanément qu'en réduisant son enthalpie libre !

2.3 Prévision de l'évolution et équilibre chimique

Nous avons calculé dG de deux façons différentes en formulant les mêmes hypothèses. On peut égaliser (8) et (17), ce qui nous conduit à

$$\delta_c S = -\frac{\Delta_r G}{T_{\text{ext}}} d\xi \geq 0. \quad (19)$$

Cette équation, équivalente à $dG \leq 0$, traduit que la seule source d'irréversibilité dans ce problème est la réaction chimique. Les Principes de la Thermodynamique établissent un lien direct entre l'avancement de la réaction chimique et le potentiel chimique des espèces réactives présentes dans le système (à travers l'enthalpie libre de réaction) :

- si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$ et la réaction évolue dans le sens direct (formation des produits),
- si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$ et la réaction évolue dans le sens indirect (formation des réactifs).
- si $\Delta_r G = 0$, alors $\delta_c S = 0$: il n'y a plus de création d'entropie, et donc plus de réaction chimique : **le système est à l'équilibre**.

On peut tracer G en fonction de ξ . La valeur de $\Delta_r G$ à ξ donné correspond à la pente au point d'abscisse ξ . **Cette grandeur varie au cours de la réaction** : $\Delta_r G$ n'est pas une constante. Deux cas sont possibles [DIAPO : $G(\xi)$ et commentaires.] :

- soit la courbe $G(\xi)$ est une fonction monotone : le système évolue jusqu'à atteindre la valeur minimale de G permise par l'avancement qui prend alors la valeur ξ_{\min} ou ξ_{\max} . En ce point, $\Delta_r G \neq 0$, ce n'est donc pas vraiment un état d'équilibre. Cette situation correspond à la disparition d'au moins une espèce A_i du système : **la réaction est totale et il n'y a pas d'équilibre chimique**.
- soit la courbe $G(\xi)$ présente un minimum pour une valeur $\xi = \xi_{\text{eq}}$, correspondant à $\Delta_r G = 0$: le système évolue de sorte que ξ tende vers ξ_{eq} et donc **vers un état d'équilibre chimique**.

Pour parfaire le lien avec ce qui a été vu en première année, reprenons l'équation (10) :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln(Q_R). \quad (20)$$

L'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^o$ **ne dépend que de la température**. Sa valeur est donc fixe dans nos conditions de travail supposées. Par conséquent, la valeur de $\Delta_r G$ est corrélée au quotient réactionnel Q_R , ce qui n'est pas surprenant à la lumière de la discussion précédente. Si un équilibre existe, alors il vérifie

$$0 = \Delta_r G^o + RT \ln(Q_R)^{\text{eq}} \quad \text{donc} \quad (Q_R)^{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right). \quad (21)$$

Le quotient de réaction à l'équilibre $(Q_R)^{\text{eq}}$ prend une valeur appelée constante d'équilibre de la réaction $K^o(T)$:

$$\boxed{K^o(T) \equiv \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) = Q_R^{\text{eq}} \quad \text{ce qui implique} \quad \Delta_r G^o = -RT \ln K^o(T)}. \quad (22)$$

Ceci est la vraie définition de la constante d'équilibre d'une réaction chimique. On en déduit

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_R}{K^o(T)} \right) \quad (23)$$

DIAPO : diagramme d'évolution superposé à $G(\xi)$ et commentaires.

En résumé :

- le signe de $\Delta_r G$ nous informe sur le sens de l'évolution de la réaction,
- le signe de $\Delta_r G^\circ$ nous renseigne si $K^\circ(T)$ est supérieure ou inférieure à 1,
- la valeur de $\Delta_r G^\circ$ nous renseigne sur l'état d'équilibre final, **mais ne dit en aucun cas s'il peut être atteint !**

Car l'avancement réactionnel ξ est nécessairement borné, il ne peut pas prendre n'importe quelle valeur puisqu'il est contraint par les quantités initiales de réactifs introduites dans le système. En des termes moins mathématiques, on ne peut pas consommer plus de réactifs qu'il y en a dans le bêcher.

Si la courbe $G(\xi)$ présente un minimum pour lequel $\Delta_r G = 0$, il n'est pas garanti que le système puisse l'atteindre (il tentera en tout cas de s'en approcher le plus possible). Pour réaliser cet équilibre, l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} doit appartenir aux valeurs permises pour ξ , compte tenu de la quantité de réactifs introduite initialement. Si ce n'est pas le cas, G diminuera autant qu'elle le pourra, **mais l'état final ne sera pas un équilibre**.

3 Influence de perturbations sur l'équilibre

Nous avons expliqué comment la thermodynamique permettait de prédire l'existence d'un équilibre chimique et de calculer la constante qui le caractérise. Que se passe-t-il si l'on vient à perturber un équilibre chimique préalablement réalisé ? Les résultats que nous allons établir dans cette partie vont nous permettre d'expliquer plusieurs observations formulées en première partie.

3.1 Réponse à un changement de température - loi de Van't Hoff

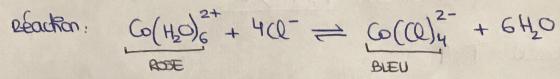
La constante d'équilibre ne dépend que de la température.

3. Influence de perturbations sur l'équilibre

3.1. Réponse à un chang. de température - loi de Van't Hoff.

Interprétation de l'expérience 2:

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$



Réaction endothermique: $\Delta_r H^\circ > 0$.

Quand on met la solution dans de l'eau chaude (augmentation de la température) si on suit la loi de Van't Hoff, la constante d'équilibre K° doit augmenter: $K_2^\circ > K_1^\circ$. De quotient réactionnel étant égal à K_1° avant variation de température, on se trouve dans la situation:

$$Q_R < K_1^\circ$$

La réaction chimique va redémarrer et progresser dans le sens direct, vers la formation des $\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}$ (bleu). Si l'on diminue la température, le contraire se produit.

Il s'agit d'un effet modulateur (on parle de loi de modulation). Une élévation de température force le système à évoluer dans un sens où il absorbe de la chaleur, le but étant de réduire la température et donc de s'opposer à l'augmentation initiale. On retrouve donc qu'une augmentation de température tend à déplacer l'équilibre dans le sens endothermique. À contrario, une diminution de T déplace l'équilibre dans le sens exothermique. Le système évolue de manière à réduire la perturbation ayant provoqué son évolution.

3.2 Influence de la concentration (réactif actif)

3.2. Influence de la concentration. (réactif actif).

$$Q = \frac{[\text{Co}(\text{Cl})_4^{2-}]}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}$$

Pour $T = \text{cte}$:

$$\begin{cases} Q_{(EF)} < Q_{(EI)} = K^o \\ \text{si on } \uparrow [\text{Cl}^-] \rightarrow Q \downarrow \text{ donc évolution sens direct.} \\ \downarrow [\text{Cl}^-] \rightarrow Q \uparrow \text{ donc évolution sens indirect.} \\ Q_{(EF)} > Q_{(EI)} = K^o. \end{cases}$$

L'addition (élimin) d'un soluté actif à T et V ctes, déplace l'équilibre dans le sens de sa consommation (formation).

3.3. Loi de dilution d'Ostwald.

$$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$Q = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]c^o} = \frac{n(\text{HCOO}^-)n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{HCOOH})Vc^o}$$

Ajout d'eau : à T, p , n des ne provoque qu'une augmentation de V et donc une diminution de Q .

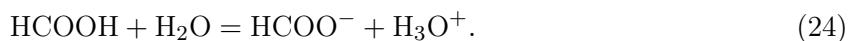
$$Q_{(EP)} < Q_{(EI)} = K^o(T)$$

évolution dans le sens direct.

Suite à un ajout de solvant, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière totale de soluté, et donc d'une compensation de la dilution effectuée : on retrouve encore une loi de modération. Ceci explique par ex. un acide faible se dissocie autant mieux qu'il est dilué.

3.3 Loi de dilution d'Ostwald

Reprendons le cas de la dissociation de l'acide formique dans l'eau :



Le quotient de réaction s'écrit

$$Q_R = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]c^o} = \frac{n(\text{HCOO}^-)n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n(\text{HCOOH})Vc^o} \quad (25)$$

en faisant apparaître le volume total V de la solution et les quantités de matière des différents solutés.

L'ajout d'eau (à pression, température et quantités de matière en solutés fixes) ne provoque qu'une augmentation de volume, et donc une diminution du quotient réactionnel :

$$Q_R(EP) < Q_R(EI) = K^o(T). \quad (26)$$

Le système va évoluer de manière à minimiser son enthalpie libre : la réaction chimique de l'acide avec l'eau reprend, dans le sens direct, jusqu'à un nouvel état final. Il s'ensuit une augmentation du nombre de molécules solvatées par l'eau. Ce nouvel état final est un état d'équilibre vérifiant la loi d'action de masse pour $K^o(T)$, pourvu qu'il reste suffisamment d'acide à dissocier.

On retiendra que suite à l'ajout de solvant, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une augmentation de la quantité de matière totale de soluté, et donc d'une compensation de la dilution effectuée : on retrouve encore une loi de modération. Ceci explique pourquoi un acide faible se dissocie d'autant mieux qu'il est dilué.

4 Conclusion

Regarder la leçon de Mathias. Parler de la loi de le Chatelier en ouverture car je pense que je n'aurai pas le temps d'en parler. Regarder la variance aussi !.

Ouverture vers l'optimisation de procédés industriels. La faisabilité thermodynamique n'implique pas une réaction rapide, d'où la nécessaire prise en compte de la cinétique dans les raisonnements.

A savoir. Réponse à un changement de pression - loi de le Châtelier

Réaction de la leçon de Mathieu. regarder

On peut réitérer le même type d'expérience, mais cette-fois ci en faisant varier la pression. On pourrait introduire le gaz dans une seringue et appuyer brutalement sur le piston de la seringue contenant le dioxyde d'azote. Dans un premier temps, la réduction soudaine du volume disponible pour le gaz provoquerait une intensification de la coloration. Dans un second temps, la coloration s'atténuerait par rapport à celle d'avant la compression.

D'un point de vue thermodynamique, la constante d'équilibre K^o est insensible à la pression : on joue cette fois-ci sur le quotient réactionnel. Ce dernier s'écrit

$$Q_R = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4)p^o}{p^2(\text{NO}_2)}. \quad (27)$$

Rappelons qu'il existe une relation entre pression partielle, fraction molaire de chacun des gaz et pression totale p :

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = x(\text{N}_2\text{O}_4)p \quad \text{et} \quad p(\text{NO}_2) = x(\text{NO}_2)p \quad (28)$$

d'où

$$Q_R = \frac{x^2(\text{N}_2\text{O}_4)p^o}{x^2(\text{NO}_2)p}. \quad (29)$$

Si p augmente Q_R diminue, donc $Q_R(EP) < K^o$ (on avait, avant compression, $Q_R(EI) = K^o$). La réaction va reprendre, dans le sens direct.

Il est intéressant de remarquer que l'exposant affecté à la pression dans l'expression de Q_R dépend directement de la stoechiométrie des composés gazeux dans l'équation de réaction. L'exposant sera positif si la somme des coefficients stoechiométriques des produits gazeux est supérieure à celle des réactifs gazeux, et vice versa. Finalement, on retiendra que **l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution du nombre total de moles gazeuses**.