

## DEFENSE ET ILLUSTRATION DU PRINCIPE DE LE CHATELIER

par André REINHART  
CPR, BP. 3117  
9000Tanger, Maroc

**Résumé :** On montre l'équivalence, pour la prévision du sens de déplacement d'équilibre, entre le principe de Le Chatelier et les principes de la Thermodynamique appliqués à l'affinité chimique.

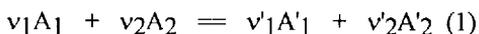
### 1. ENONCE DU PRINCIPE DE LE CHATELIER (1888)

"Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré." (1)

Nous avons souligné intentionnellement la réaction conditionnelle, car c'est son application rigoureuse qui permet les prévisions justes, vérifiées par l'expérience et justifiées par la Thermodynamique. Dans la suite, nous l'appellerons la réaction fictive de Le Chatelier.

### 2. APPLICATION DU PRINCIPE DE LE CHATELIER

Soit la réaction en phase homogène gazeuse :



et l'équilibre réalisé pour la température  $T = T_{eq}$ , la pression  $P = P_{eq}$  et les fractions molaires  $\{x_i = x_i^{eq}\}$ . Toutes les grandeurs d'état ont leurs valeurs à l'équilibre, notamment le volume  $V = V_{eq}$ , l'enthalpie  $H = H_{eq}$  et l'enthalpie libre  $G = G_{eq}$ .

Pour appliquer le principe de Le Chatelier, il est nécessaire de connaître la relation entre la variation de l'avancement de la réaction (1) à partir de l'équilibre et les variations des différents facteurs d'équilibres, tout comme on le fait quand on utilise l'affinité chimique.

On admettra qu'à chaque instant le mélange gazeux est un mélange idéal de gaz parfaits.

On adoptera la notation :  $\sum_i v_i A_i = 0$  avec  $v_i < 0$  pour un réactif de (1) et  $v_i > 0$  pour un produit de (1) et on posera :  $\Delta v = \sum_i v_i$

## 2.1 Déplacement d'équilibre par variation de la température

### 2.1.1 Relation entre la température et l'avancement

La réaction fictive de Le Chatelier est la réaction, entre les constituants à l'équilibre, qui entraîne la variation de la température dans un sens donné. C'est la réaction elle-même qui, ici, en dégageant ou en absorbant de la chaleur, va faire varier la température. Le système est donc thermiquement isolé.

Pour obtenir la relation entre la variation de la température  $dT$  et la variation de l'avancement  $d\xi$  à partir de l'état d'équilibre, il faut donc isoler thermiquement le système, comme pour la mesure de la chaleur de réaction, comme "si elle se produisait seule" dit Le Chatelier.

Soit  $U(T, V, \xi)$  et  $H(T, P, \xi)$  l'énergie interne et l'enthalpie du système fermé. D'après le 1er principe, pour une transformation élémentaire du système :

$dU = -PdV + \delta Q = 0$  pour une transformation adiabatique à volume constant et  
 $dH = \delta Q + VdP = 0$  pour une transformation adiabatique à pression constante.

Les expressions différentielles sont les suivantes:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

$$\text{et } dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

$$\text{avec } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} = \sum_i n_i C_{V,i}(T), \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi} = \sum_i n_i C_{P,i}(T)$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \Delta_r U^0, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \Delta_r H$$

♦ si l'on maintient le volume  $V$  constant :

$$\Delta_r U(T_{eq}, P_{eq}, \{x_i eq\}) d\xi + dT \sum_i n_i eq C_{V,i}(T_{eq}) = 0$$

♦ si l'on maintient la pression  $P$  constante :

$$\Delta_r H(T_{eq}, P_{eq}, \{x_i eq\}) d\xi + dT \sum_i n_i eq C_{P,i}(T_{eq}) = 0$$

Pour un mélange idéal de gaz parfaits :

$$\Delta_r U(T_{eq}, P_{eq}, \{x_i eq\}) = \Delta_r U^0(T_{eq}) \quad \text{énergie interne standard de la réaction}$$

$$\text{et : } \Delta_r H(T_{ea}, P_{ea}, \{x_i ea\}) = \Delta_r H^0(T_{ea}) \quad \text{enthalpie standard de la réaction}$$

<sup>1</sup>La notation  $\Delta_r U$  désigne plus généralement la dérivée  $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,P}$  ; dans le cas des gaz parfaits les deux dérivées sont égales et dans les autres cas elles sont très voisines.

### 2.1.2 Application du principe de Le Chatelier

◆ Si, à partir de l'état d'équilibre, on augmente la température, à pression constante, la réaction qui va avoir lieu a le même sens que la réaction fictive pour laquelle  $dT < 0$  :  $\Delta_r H^0(T_{eq}) d\xi > 0$

Par exemple, si  $\Delta_r H^0(T_{eq}) > 0$  (réaction endothermique),  $d\xi > 0$  : la réaction donnée (1) avance si on augmente la température.

La forme du résultat précédent est applicable au cas d'équilibre hétérogène à  $T$  et  $P$ , à condition de prendre l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}$ . A partir de l'équilibre :  $\Delta_r H(T_{eq}, P_{eq}, \{x_i eq\}) d\xi > 0$ .

◆ Si, à partir de l'état d'équilibre, on augmente la température, à volume constant, la réaction qui va avoir lieu a le même sens que la réaction fictive pour laquelle  $dT < 0$  :  $\Delta_r U^0(T_{eq}) d\xi > 0$  avec  $\Delta_r U^0(T_{eq}) = \Delta_r H^0(T_{eq}) - \Delta \nu RT$

Par exemple, si  $\Delta_r U^0(T_{eq}) > 0$  ( $\Delta_r H^0(T_{eq}) > \Delta \nu RT$ ),  $d\xi > 0$  : la réaction donnée (1) avance si on augmente la température.

## 2.2 Déplacement d'équilibre par variation de la pression

### 2.2.1 Relation entre la pression et l'avancement

La réaction fictive de Le Chatelier est la réaction, entre les constituants à l'équilibre, qui entraîne la variation de la pression dans un sens donné. C'est la réaction elle-même qui, ici, en augmentant ou en diminuant le nombre de moles, va faire varier la pression. Le système est donc mécaniquement isolé.

Pour obtenir la relation entre la variation de la pression  $dP$  et la variation de l'avancement  $d\xi$ , à partir de l'état d'équilibre, il faut donc isoler mécaniquement le système, c'est à dire maintenir constant son volume  $V = V_{eq}$ , comme "si elle se produisait seule" dit Le Chatelier.

La relation cherchée s'obtient à partir de l'équation d'état :

$$P = n \frac{RT_{eq}}{V_{eq}} \text{ avec } n = n_{eq} + \xi \Delta \nu$$

$$\text{On obtient : } dP = \Delta \nu \frac{RT_{eq}}{V_{eq}} d\xi$$

### 2.2.2 Application du principe de Le Chatelier

Si, à partir de l'état d'équilibre, on augmente la pression, la réaction qui va avoir lieu a le même sens que la réaction fictive pour laquelle  $dP < 0$  :  $\Delta \nu d\xi < 0$

Par exemple, si  $\Delta v > 0$ ,  $d\xi < 0$  : la réaction donnée (1) régresse si on augmente la pression.

## 2.3 Déplacement d'équilibre par variation de la composition

### 2.3.1 Relation entre la composition et l'avancement

La composition du système est donnée, non par l'ensemble des quantités de matière  $n_i$ , mais par l'ensemble des fractions molaires  $x_i$ . Si l'on augmente la quantité de l'un des constituants, par exemple  $n_i$ , toutes les concentrations se trouvent modifiées:  $x_i$  augmente et toutes les autres diminuent. Il faut donc tenir compte, à la fois, de l'augmentation de  $n_i$  et de l'augmentation de la quantité de matière totale.

A partir de l'équilibre :  $n_i = n_{i\text{ eq}} + v_i \xi$ ,  $n = n_{\text{ eq}} + \xi \Delta v$  et  $x_i = n_i / n$ .

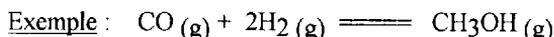
La différentielle logarithmique de cette expression donne :

$$\frac{dx_i}{x_i} = \frac{dn_i}{n_i} - \frac{dn}{n} = \left( \frac{v_i}{n_i} - \frac{\Delta v}{n} \right) d\xi$$

On en déduit, au voisinage de l'équilibre,  $\frac{dx_i}{x_i} = \left( \frac{v_i}{x_i} - \Delta v \right) \frac{d\xi}{n}$

### 2.3.2 Application du principe de Le Chatelier

Si, à partir de l'état d'équilibre, on augmente  $x_i$ , la réaction qui va avoir lieu a le même sens que la réaction fictive pour laquelle  $dx_i < 0$  :  $(v_i - x_i \Delta v) d\xi < 0$



Supposons qu'à l'équilibre :  $n_{\text{CO eq}} = 5$  moles,  $n_{\text{H}_2 \text{ eq}} = 2$  moles et  $n_{\text{CH}_3\text{OH eq}} = 1$  mole (à T et P donnés)

Si on ajoute de l'oxyde de carbone CO, la réaction sera telle que :

$[-1 - \frac{5}{8} (-2)] d\xi < 0$ , soit  $d\xi < 0$ , la réaction régresse, ce qui est un résultat non évident.

### 2.3.3 Cas des solutions aqueuses

La composition du système est donnée par l'ensemble des concentrations molaires  $[A_i]$ . Si l'on augmente la quantité de l'un des constituants, par exemple  $A_i$ , on ne modifie pas les autres, contrairement au cas précédent des fractions molaires.

A partir de l'équilibre:  $[A_i] = [A_i]_{eq} + \nu_i \xi / V$  et donc :  $d[A_i] = \nu_i d\xi / V$  ( $\xi / V$  est ici l'avancement volumique et l'on suppose le volume constant).

Si donc, à partir de l'équilibre, on augmente la quantité de  $A_i$ , la réaction qui va avoir lieu, d'après le principe de Le Chatelier, a le même sens que la réaction pour laquelle  $d[A_i] < 0$  :  $\nu_i d\xi < 0$

Ainsi, si  $A_i$  est un réactif ( $\nu_i < 0$ ), on aura :  $d\xi > 0$  : la réaction avance et si  $A_i$  est un produit, c'est le contraire.

Exemple : Considérons la réaction  $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  que l'on cite souvent comme contre-exemple du principe de Le Chatelier parce que, si, à partir de l'équilibre particulier obtenu avec HA seul, on ajoute encore HA, la fraction molaire dissociée, au lieu d'augmenter, "comme le prévoit le principe de Le Chatelier", au contraire, diminue.

La fraction molaire dissociée est une fonction particulière des concentrations et le principe de Le Chatelier ne prévoit pas le sens de variation des fonctions mais seulement le sens d'une réaction. Dans le cas présent, il prévoit tout à fait correctement, que, si on ajoute HA, la réaction de dissociation avance.

Pour appliquer le principe de Le Chatelier à la variable "fraction molaire dissociée" dans l'exemple précédent, il faut connaître:

1°) le sens de variation de cette variable par rapport à  $[HA]$  et

2°) la relation entre  $\alpha$  et l'avancement  $\xi$  de la réaction, à  $C_a$  constant, à partir de l'équilibre.

La fraction molaire dissociée est définie par :  $\alpha = 1 - \frac{[HA]}{C_a} = \frac{[A^-]}{C_a}$  puisque

$$C_a = (HA) + (A^-).$$

C'est, manifestement, une fonction décroissante de  $[HA]$  et la relation entre  $\alpha$  et l'avancement  $\xi$  de la réaction, à  $C_a$  constant, à partir de l'équilibre, s'obtient en

$$\text{différenciant} \quad \alpha = \frac{[A^-]_{eq} + \xi / V}{C_a eq} \quad d\alpha = \frac{d\xi}{C_a eq}$$

A l'aide de ces deux informations, on peut appliquer correctement le principe de Le Chatelier. Si on augmente la quantité de HA, on diminue sa fraction molaire dissociée. Donc, d'après le principe de Le Chatelier, la réaction qui va avoir lieu a le même sens que la réaction fictive pour laquelle  $d\alpha > 0$  :  $\frac{d\xi}{C_a eq} > 0$ .

On obtient le même résultat que plus haut: c'est la réaction de décomposition qui avance, et toujours, conformément au principe de Le Chatelier. Pour résumer

cette discussion, disons que c'est seulement dans la réaction fictive que  $\alpha$  augmente, le système étant isolé ( $C_a$  constant). La réaction fictive ne sert qu'à déterminer le sens de la réaction réelle.

### 3. VARIATION DE L'AFFINITE AU VOISINAGE DE L'EQUILIBRE

L'affinité de la réaction en phase homogène :  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  dans un état décrit par  $T, P$  et  $\{x_i\}$  est, par définition:

$$A(T, P, \{x_i\}) = -\Delta_r G(T, P, \{x_i\}) = -\sum_j \nu_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n, \{x_i\}} = -\sum_j \nu_j \mu_j(T, P, \{x_i\})$$

Sa variation, pour une variation élémentaire de l'état du système est :

$$dA = -\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} dT - \frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} dP - \sum_i \frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_i} dn_i$$

D'où l'on déduit le sens de la réaction de déplacement d'équilibre à partir des formules suivantes :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{eq} = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{eq} = (\Delta_r S)_{eq} = \frac{(\Delta_r H)_{eq}}{T_{eq}} = \frac{\Delta_r H^0(T_{eq})}{T_{eq}} \quad \text{pour un mélange idéal de gaz parfaits}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{eq} = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P}\right)_{eq} = -(\Delta_r V)_{eq} = -\Delta_r V \frac{RT_{eq}}{P_{eq}} \quad \text{pour un mélange idéal de gaz parfaits}$$

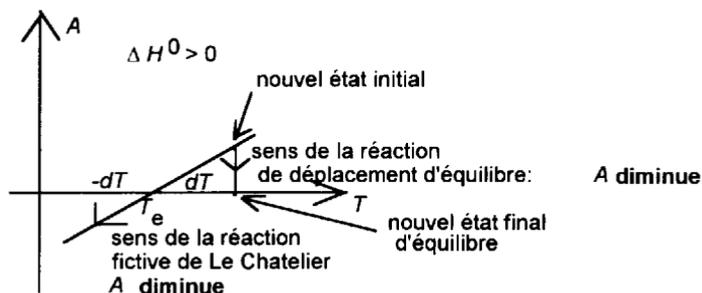
$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{eq} = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial n_i}\right)_{eq} = -\left(\frac{\partial (\sum_j \nu_j \mu_j)}{\partial n_i}\right)_{eq} = \frac{RT_{eq}}{n_{eq}} \left(\Delta_r V - \frac{\nu_i}{x_i}\right) \quad \text{pour un mélange idéal de gaz parfaits.}$$

### 4. EQUIVALENCE ENTRE LES DEUX DESCRIPTIONS

Tous les résultats précédents démontrent l'équivalence, dans l'étude des déplacements d'équilibre, entre la méthode donnée par le principe de Le Chatelier et la méthode de l'affinité chimique.

L'origine de cette équivalence apparaît très clairement sur le diagramme du type suivant dans le cas d'une variation de la température d'une réaction

endothermique : il représente les variations de l'affinité  $A$  au voisinage de l'équilibre.



L'origine de cette équivalence provient de ce que le principe de Le Chatelier fait varier l'affinité de la réaction donnée dans le même sens, et de la même quantité, que va le faire la réaction de déplacement d'équilibre :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{-dA}{-dT}$$

## 5. CONCLUSION

L'application rigoureuse de tous les termes du principe de Le Chatelier, énoncé par Le Chatelier lui-même en 1888 permet, dans tous les cas d'équilibres examinés, d'arriver aux mêmes conclusions qu'avec la méthode de l'affinité chimique basée sur les principes de la Thermodynamique. Les exemples précédents montrent qu'il est équivalent d'appliquer le principe de Le Chatelier ou de calculer l'affinité de la réaction et ses variations au voisinage de l'équilibre. Il suffit, pour chaque équilibre, d'établir la relation entre la variable étudiée, facteur d'équilibre, et l'avancement de la réaction à partir de l'équilibre initial, le système étant isolé par rapport à cette variable. C'est le sens qu'il faut donner à la condition de Le Chatelier "si elle se produisait seule".

## Bibliographie :

- (1) Le Chatelier, Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Annales des Mines, 8<sup>e</sup> série, 1888
- (2) Solaz Portolès, Pourquoi continuer à apprendre le principe de Le Chatelier, BUP Juin 1993