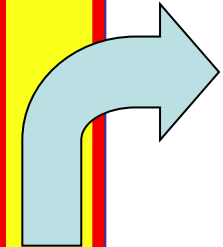


Organisation des transparents



IMPORTANT



Définitions : A retenir



Important : techniques, résumés,
rappels



Démonstration



Analogie : Images pour vous aider à
comprendre



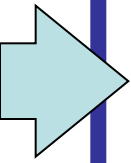
Culture : ne peut faire l'objet d'une
question

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON -1

1^o Année de Santé : UE1

Thermodynamique,
équilibre chimique

Dr. Raphaël TERREUX



- Chapitre 4 : thermodynamique
 1. Système chimique
 2. Transformation
 3. Principes de thermodynamique
 4. Potentiel chimique
- Chapitre 5 : équilibre chimique

4.1 Définition d'un système

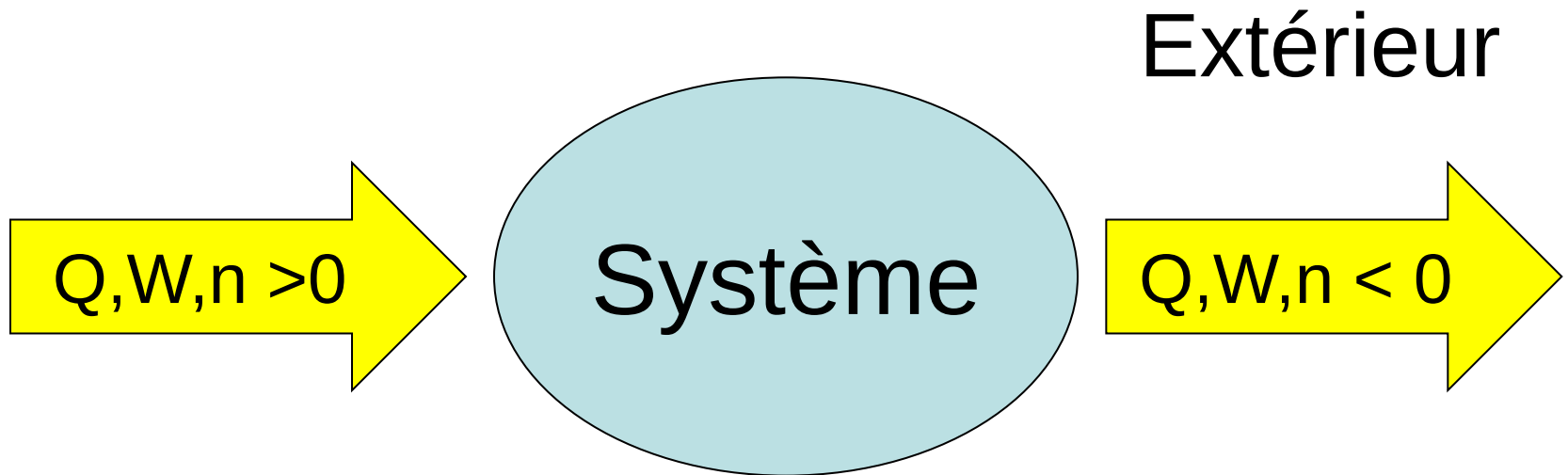
- C'est un échantillon de matière soumis à l'observation, mais plus généralement «la partie de l'univers au sein de laquelle s'effectue la transformation étudiée»
- Le reste est le milieu extérieur ou l'environnement. Le système peut échanger avec le milieu extérieur:
 - de la matière
 - de l'énergie

4.1 Types de systèmes

- **Système isolé**
 - ne peut échanger **ni matière ni énergie** avec l'extérieur: réacteur clos, à volume constant et isolé thermiquement
- **Système fermé**
 - peut échanger **de l'énergie** avec l'extérieur, mais **pas de matière**: cylindre + piston, circuit de fluide d'un réfrigérateur
- **Système ouvert**
 - peut échanger **de l'énergie et de la matière** avec l'extérieur: feu de bois, réacteur ouvert à l'air et non isolé thermiquement
- **Système adiabatique**
 - Se dit d'un système qui n'échange **pas de chaleur** avec le milieu extérieur

4.1 Convention de signes pour les échanges

- C'est la convention «égoïste»
 - Ce que reçoit le système est compté +
 - Ce qu'il donne est compté –



4.1 Etat d'un système

- **A l'échelle moléculaire**
 - Les mesures sur un système concernent toujours un très grand nombre de particules, et pour chaque particule un très grand nombre d'évolutions microscopiques. Les résultats de ces mesures sont les moyennes spatiales et temporelles des grandeurs microscopiques.
- **A l'échelle macroscopique**
 - Parmi les grandeurs mesurées, certaines sont indépendantes et leur choix suffit à la définition de l'état macroscopique du système, on les appelle «variables d'état».

4.1 Variables d'état

- Elles peuvent être «**intensives**», leur valeur est indépendante de la quantité de matière du système, elles peuvent être définies en tout point du système :
 - masse volumique
 - concentration
 - pression
 - température
 - potentiel chimique

Ces grandeurs ne sont pas additives

- Elles peuvent être «**extensives**», leur valeur est proportionnelle à la quantité de matière du système.
 - Volume
 - Masse

Ces grandeurs sont additives

4.1 Variation d'une variable d'état

- La variation de l'une des fonctions d'état ne dépend que de l'état initial et final du système, quel que soit le chemin emprunté
- Convention de signe : Ce qui entre dans le système est compté positivement
- On ne considère que X_{final} et X_{initial}
- Variation :

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$$

4.1 Equation d'état

L'équation d'état relie les variables d'état du système

- Gaz parfait

Pour un gaz parfait (monoatomique) (mais expérimentalement on le retrouve pour d'autres gaz) on a la relation:

$$P.V = n.R.T$$

- P = Pression totale du gaz (Pa)
- V = Volume du gaz (m^3)
- n = nombre de moles (mol)
- T = Température (en K)
- R = constante des gaz parfaits: $8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

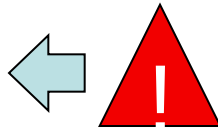
4.1 Mélange de gaz parfaits

- Un mélange de gaz parfaits est dit **idéal** s'il n'y a pas d'interaction entre les molécules des différents gaz. Chaque gaz est défini dans le mélange par sa fraction molaire

$$X_i = \frac{n_i}{N}$$

- n_i : Nombre de moles de constituants i dans le mélange
- N : nombre total de moles dans le mélange

- Nombre sans unité



$$\sum_i X_i = \frac{\sum n_i}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

4.1 Pression partielle

- C'est la pression P_i du gaz i dans un mélange idéal de gaz parfaits qu'aurait le gaz i s'il occupait seul le même volume total. En appliquant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$P_i = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V} = \frac{n_i \cdot n \cdot R \cdot T}{n \cdot V} = \frac{n_i}{n} P$$

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{\sum n \cdot R \cdot T}{V} = \sum P_i$$

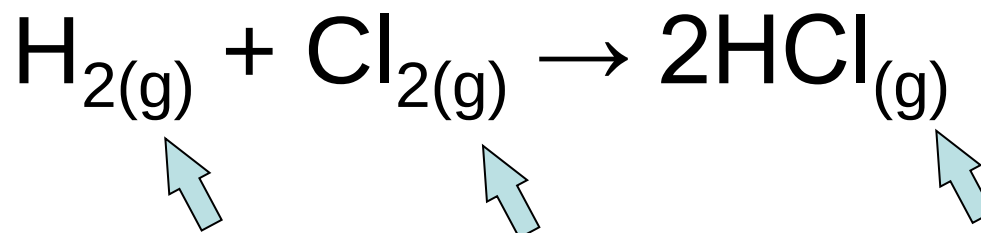
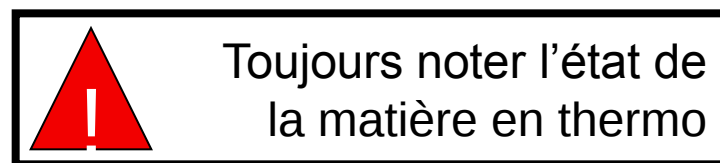
- On obtient ainsi la loi de Dalton :

$$P = \sum P_i$$

$$P_i = x_i \cdot P$$

4.1 Réactions chimiques

- Les réactions chimiques sont une classe particulière de transformations des systèmes
- On les représente classiquement par une **«équation bilan»**



- Les coefficients sont appelés coefficients stoechiométriques

4.1 Conventions pour l'équation bilan

- Les réactifs sont à gauche et les produits à droite.
- Leur état physique doit être mentionné.
- La flèche indique le sens de la réaction.
- Dans les équations bilans, la réaction est équilibrée, c'est à dire que la quantité d'atomes des réactifs est égale à la quantité d'atomes de produits.

(ex. 2 pour Cl ou H dans l'exemple ci dessus).

4.1 Réactif limitant

- Les réactions réelles ne se font pas toujours dans les proportions stœchiométriques.
- Un réactif peut être en défaut par rapport à un autre, c'est le réactif **limitant**.
- La réaction vient à son terme quand le réactif limitant est épuisé.

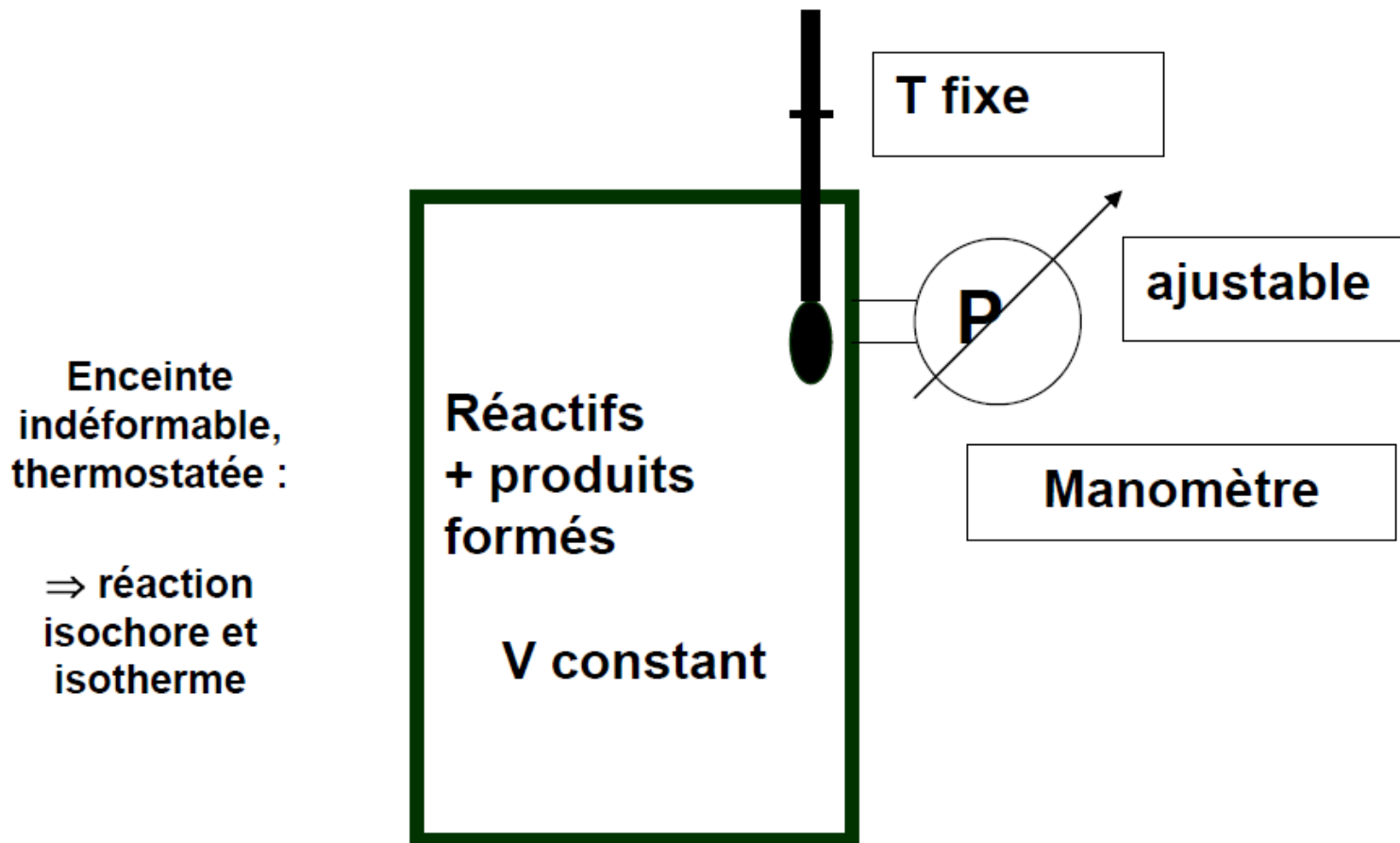
4.2 Transformations d'un système

état initial ; état final

- Un système à l'équilibre peut passer d'un état initial à un état final au moyen d'une **transformation**.
- Celle ci peut être:
 - isotherme (T constante)
 - isobare (P constante)
 - isochore (V constant)
 - quelconque

4.2 Réaction isochore et isotherme

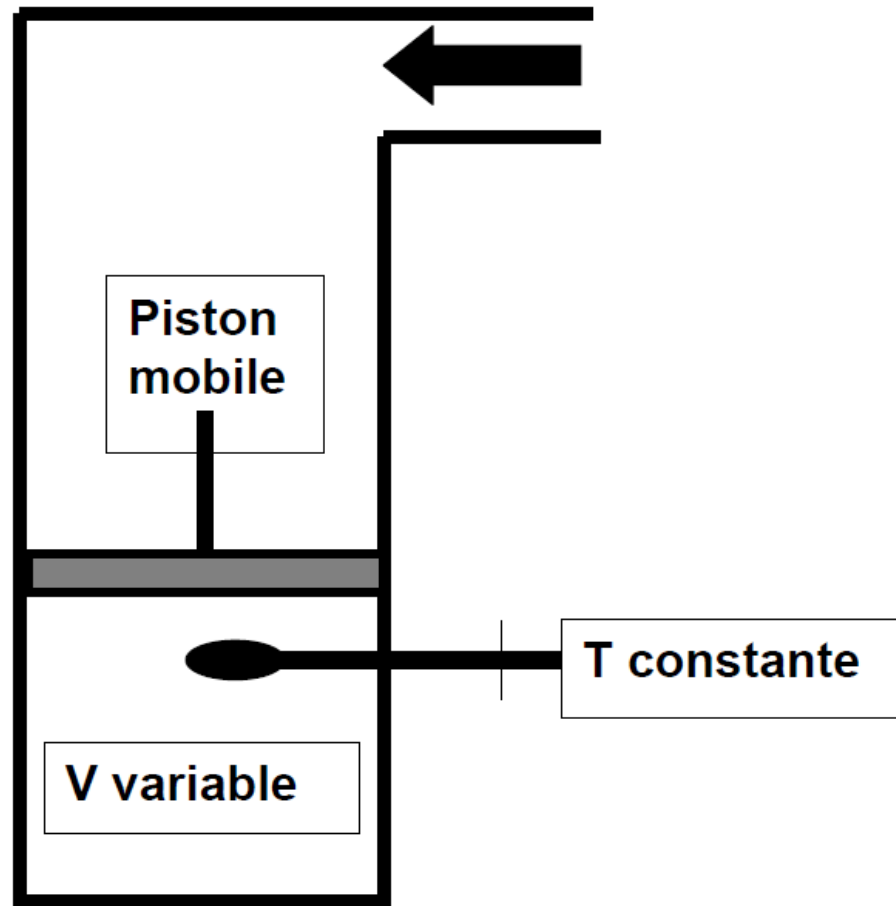
- Réaction à volume et température constants



4.2 Réaction isochore et isotherme

- Réaction à pression et température constantes

⇒ réaction
isobare et
isotherme

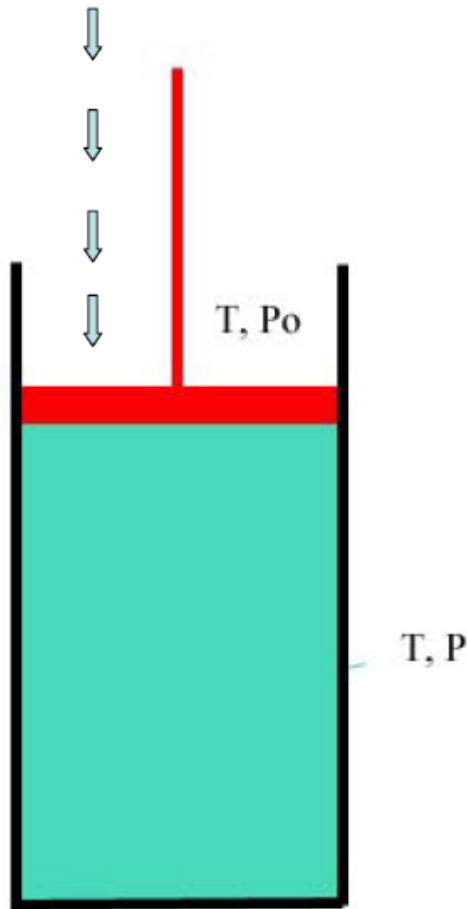


4.2 Transformations réversibles

- L'évolution du système est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer le système comme en équilibre à chaque étape de la transformation
- On parle de **transformation quasi-statique**.
- Si on peut revenir de l'état final à l'état initial par les mêmes étapes intermédiaires, on parle de **transformation réversible**

4.2 Transformations réversibles

Exemple :



On a un réservoir rempli d'un gaz à la pression P , telle que P est $< P_0$, à la température T , uniforme. Le piston est sans frottement

On peut ramener le gaz dans le réservoir à la pression P_0 en actionnant très lentement le piston vers le bas, en permettant aux échanges thermiques de s'effectuer (succession d'équilibres) pour l'amener à la pression P_0 .

On peut revenir de la même manière à l'état initial. La transformation est réversible.

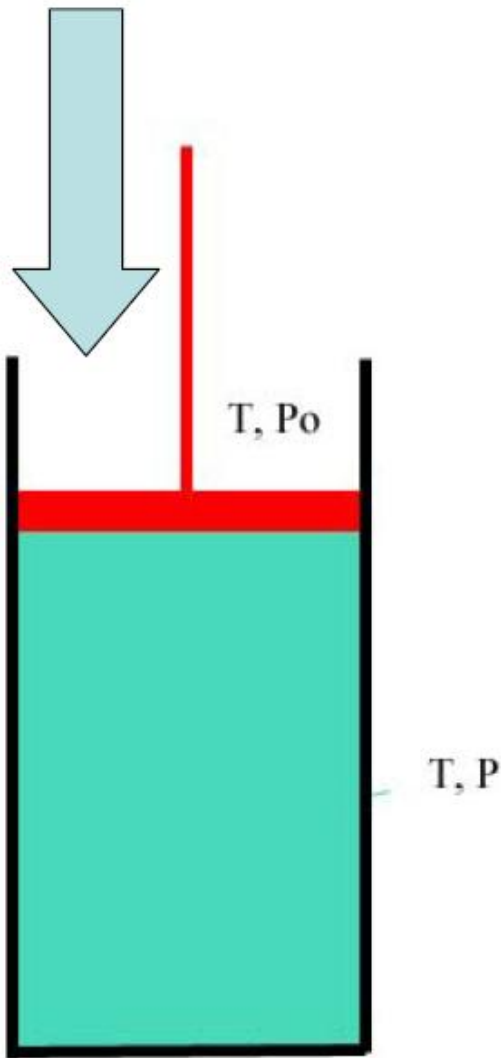
4.2 Transformations irréversibles

- L'évolution du système est brutale, les états intermédiaires et les variables d'état associées ne sont pas définis, on parle de **transformation irréversible**.

4.2 Transformations irréversibles

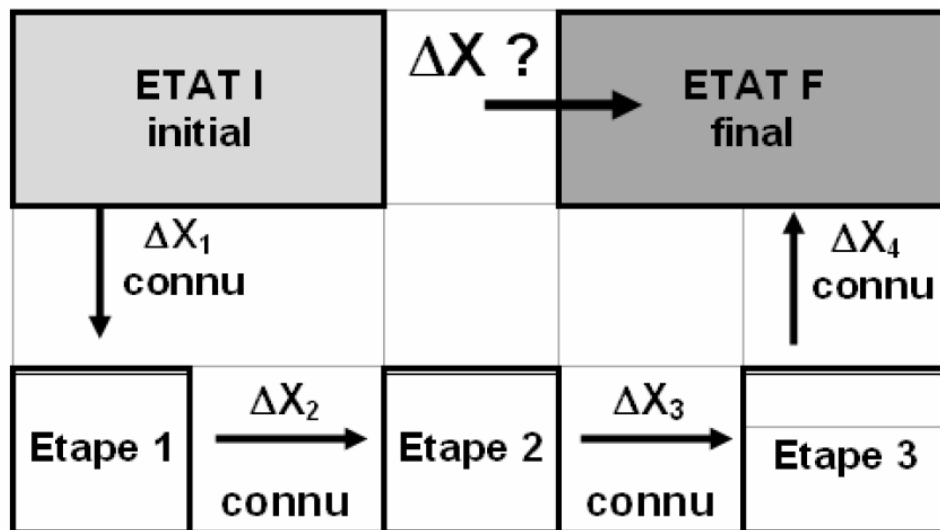
Exemple :

Si on pousse le piston rapidement vers le bas, il va y avoir un échauffement, et la transformation ne sera plus réversible.



4.2 Fonctions d'état

- Une fonction d'état est une fonction des variables d'état, qui est **indépendante** du chemin suivi au cours de la transformation.
- Elle ne dépend que de l'état **initial** et de l'état **final**



$$\Delta X = \Delta X_1 + \Delta X_2 + \Delta X_3 + \Delta X_4$$

4.2 Energie interne d'un système

- Il existe une fonction d'état extensive appelée Energie Interne U . On considère une transformation d'un système fermé au cours de laquelle l'énergie interne évolue entre les temps t_1 et t_2 ainsi qu'entre les valeurs U_1 et U_2 .
- De l'énergie peut être échangée avec l'extérieur sous forme de travail (mécanique, électrique) ou de chaleur

$$t_1 \rightarrow t_2$$

$$U_1 \rightarrow U_2$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

- Dans un référentiel où le système est macroscopiquement au repos, la variation d'énergie interne est égale à la somme des travaux des forces extérieures et des quantités de chaleur reçues.

4.2 Notion de travail W

- Le travail d'une force F le long d'un chemin s est exprimé de la manière suivante en général

$$w = \int F \cdot ds$$

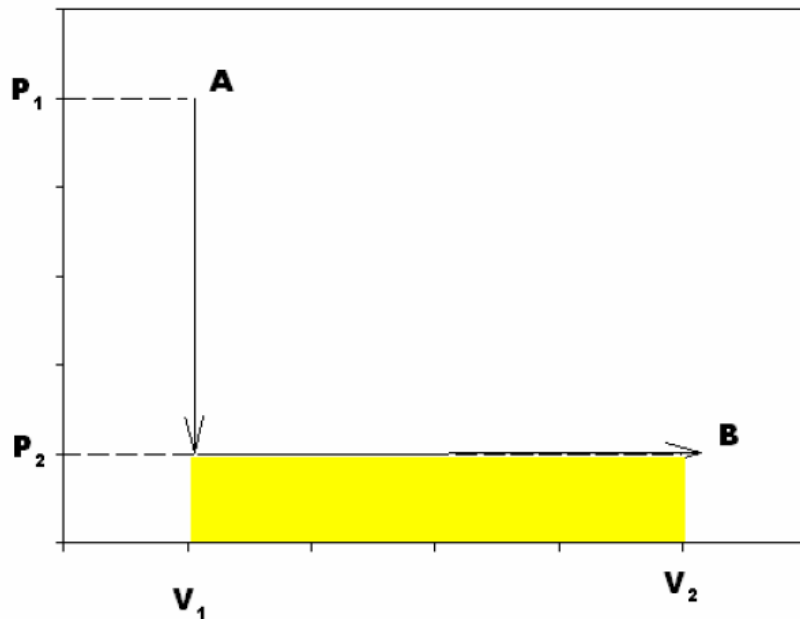
- Les échanges d'énergie mécanique résultent le plus souvent d'une variation de volume du système. Un travail est produit par le système si contre la pression extérieure son volume augmente. Si son volume diminue, il reçoit un travail de l'extérieur

$$dW = -P_{\text{ext}} \cdot dV$$

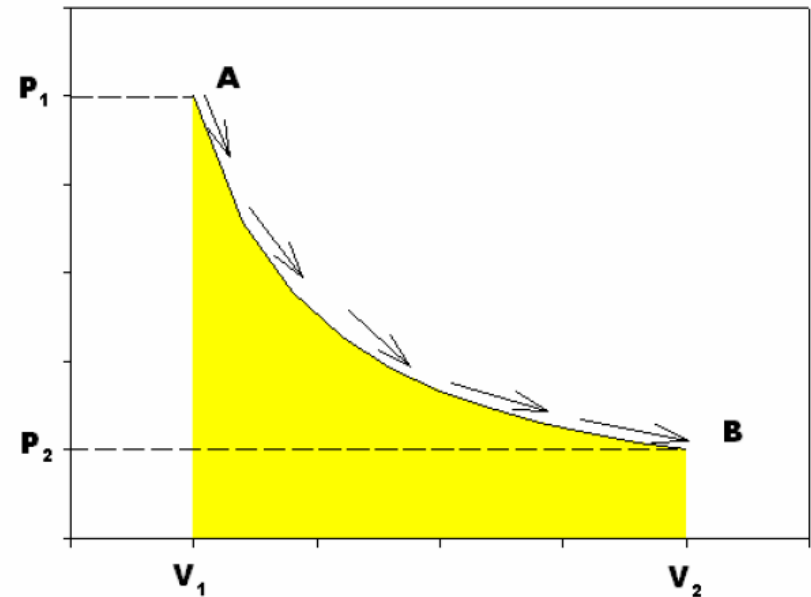
4.2 Fonctions d'état

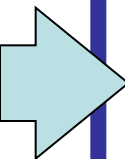
- La figure suivante montre que le travail (aire jaune) n'est pas une fonction d'état, mais dépend du chemin parcouru.

Transformation irréversible



Transformation réversible



- 
- Chapitre 4 : thermodynamique
 1. Système chimique
 2. Transformation
 3. Principes de thermodynamique
 1. Premier principe
 2. Second principe
 4. Potentiel chimique
 - Chapitre 5 : équilibre chimique

4.3 Premier principe

- 1° Enoncé : conservation de l'énergie
 - L'énergie se conserve, elle ne peut être créée ni détruite, et il existe une équivalence entre les différentes formes d'énergie.
 - *Conséquence* : l'énergie d'un système isolé est constante.

- 2° Enoncé
 - L'énergie interne « U » est une fonction d'état, représentée par la somme de la quantité de chaleur « Q » et du travail « W » qu'un système peut échanger avec l'extérieur.
 - Variation : $\Delta U = U(\text{final}) - U(\text{initial}) = W + Q$

4.3 Transformation à volume constant

- Transformation à volume constant
 - Pas de $\Delta V \Rightarrow$ pas de travail mécanique : $W = 0$
 - $\Delta U = Q_v$ la quantité de chaleur dégagée mesurée correspond directement à la variation d'énergie interne

4.3 Transformation à pression constante

- Transformation à pression constante
 - Le travail échangé s'écrit : $W = P. \Delta V$
 - ΔU devient : $\Delta U = Q_p + P. \Delta V$
 - Cette chaleur Q_p peut se mesurer !
 - $Q_p = U + P.V$, on l'appelle **Enthalpie**, on la note «H»
 - $H = U + PV$
 - Par définition, **H est une fonction d'état.**
 - pour les gaz parfaits

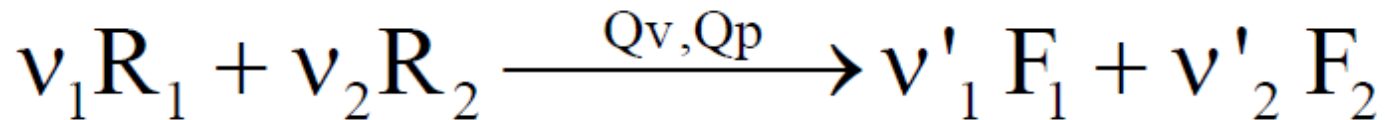
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + \Delta n.RT$$

4.3 Capacité calorifique

- Capacité calorifique : chaleur à fournir à une mole de composé pour augmenter sa température de 1 K
 - On distingue C_p et C_v
 - En grandeur molaire : unité $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- En grandeur massique : unité $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 - pour $\text{H}_2\text{O (l)}$: $C_p = C_v = 75,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 25°C
 - Ou $C_v = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$

4.3 Chaleur de réaction

- En général la chaleur échangée n'est pas une fonction d'état:
- Sa valeur dépend de la nature de la transformation
- La chaleur d'une réaction à température T (à pression constante ou à volume constant), est la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur lorsque tous les réactifs en quantités stœchiométriques ont totalement réagi dans le sens de gauche à droite pour donner les produits formés en accord avec la molécularité de la réaction équilibrée.



4.3 Thermochimie

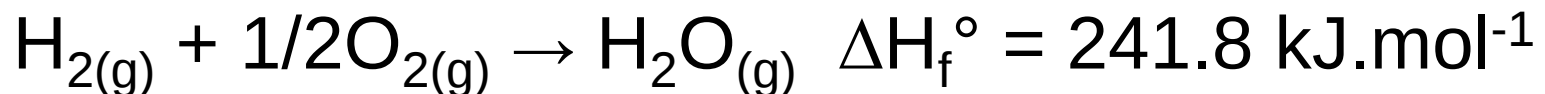
- Dans la grande majorité des cas, on parlera d'enthalpie de réaction ΔH_r : P constante (P°)
- On note l'enthalpie à la fin d'une réaction



- $\Delta H > 0$: réaction endothermique : absorbe de la chaleur
- $\Delta H < 0$: réaction exothermique : produit de la chaleur

4.3 Enthalpie «standard» de formation

- Enthalpie de la réaction par laquelle une mole d'un corps s'est formée, à partir de corps simples, chacun dans leur état standard (1 atm) notée ΔH_f°
- L'enthalpie standard de formation des corps simples à 298 K est nulle par définition
- Ces valeurs sont regroupées dans des tables de données (handbook)
- Exemple :



4.3 Calcul de l'enthalpie d'une réaction

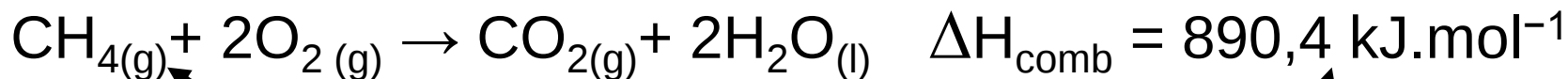
- Calcul de l'enthalpie d'une réaction à partir des enthalpies de formation. La **loi de Hess** permet d'écrire que pour toute réaction, on peut calculer l'enthalpie de la réaction à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits de la manière suivante:

$$\Delta H_R^0 = \sum v_i \Delta H_f^0(\text{produits}) - \sum v_j \Delta H_f^0(\text{réactifs})$$

4.3 Enthalpie standard de combustion

- Enthalpie standard de combustion d'un composé lors de la réaction avec le dioxygène où le carbone du composé se transforme en $\text{CO}_{2(g)}$, l'hydrogène en $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$. Les réactifs et les produits formés sont **dans l'état standard**.

- Exemple



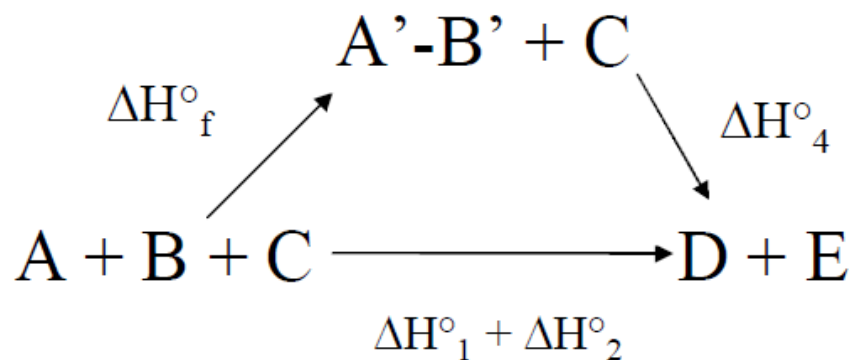
Toujours noter l'état de **standard** de la matière



ΔH de comb en kJ.mol^{-1}
car 1 mole de composé

4.3 Diagramme de HESS

- Loi de HESS : H (fonction d'état) ne dépend que de $E(\text{Final})$ et $E(\text{Initial})$ et pas du chemin suivi.
 - Fondée sur le 1^o principe : ΔH ne dépend pas du chemin suivi
 - Permet de retrouver une ΔH_f° en décomposant la réaction selon d'autres réactions connues avec des chemins différents



$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_f^\circ + \Delta H_4$$

4.3 Variation avec T, calcul de $\Delta_r H^\circ_T$

Loi de Kirchhoff

- Calcule la variation d'enthalpie de réaction à une température T quelconque, depuis l' $\Delta_r H^\circ$, à 298 K ou autre température.

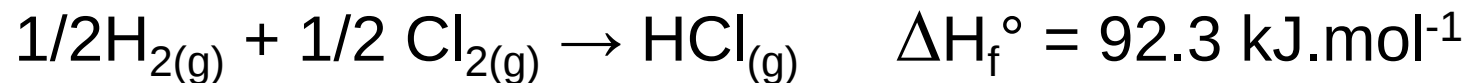
$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

- Si T proche de 298K, on pourra considérer les C_p comme indépendants de la température

$$\Delta_r H^\circ_{T_2} = \Delta_r H^\circ_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$$

4.3 Réaction simple : Énergie de liaison

- Énergie à fournir pour casser une liaison covalente entre 2 atomes à l'état gazeux standard. Souvent différente de ΔH_f° et positive.

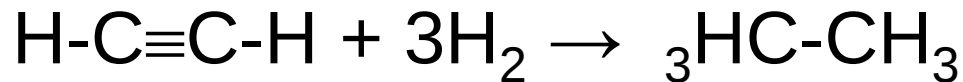


4.3 Calcul d'un $\Delta_r H^\circ_{298}$ à partir des énergies de liaison

- Rappel de la formule :

$$H^\circ_{298} = \sum E_{l,298,produits} - \sum E_{l,298,réactifs}$$

- Exemple :



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} = & -E_l(\text{C}-\text{C}) - 6E_l(\text{C}-\text{H}) \\ & + 2E_l(\text{H}-\text{C}) + E_l(\text{C}\equiv\text{C}) + \\ & 3E_l(\text{H}-\text{H}) \end{aligned}$$

4.3 Second principe de la thermodynamique

Entropie « S »

- Grandeur d'état, reliée à la notion d'ordre microscopique dans un système
- Un état est d'autant plus désordonné qu'il peut prendre un plus grand nombre d'états microscopiques différents.
- S augmente avec le nombre d'états microscopiques d'un système.

4.3 Second principe : énoncé

- Lors d'une transformation spontanée (irréversible) l'entropie macroscopique de l'univers (ensemble système + milieu extérieur) ne peut qu'augmenter

$$\Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}} > 0$$

- On montre que cette relation peut également s'écrire :

$$\Delta H - T \cdot \Delta S < 0$$

4.3 Entropie standard d'une réaction

$$\Delta S_R^0 = \sum v_i S_i^0(\text{produits}) - \sum v_j S_j^0(\text{réactifs})$$

- Les valeurs des entropies standards des produits et réactifs sont données dans des tables thermodynamiques.

4.3 Evolution spontanée

- L'enthalpie libre G est une fonction d'état définie comme $G = H - T.S$ ou

$$\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T. \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta G^{\circ}_T = \sum \Delta G^{\circ}_T (\text{produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_T (\text{réactifs})$$

- $\Delta G < 0$: la réaction peut se produire spontanément
- $\Delta G > 0$: la réaction ne peut pas se produire spontanément
- $\Delta G = 0$: le système est dans un état d'équilibre, il n'a pas tendance à évoluer.

4.4 Généralisation

- Cette relation, valable pour les gaz parfaits se généralise à tous les mélanges au sein de solides, de liquides, ou de gaz. On introduit à la place de P_i une grandeur intensive qui est l'**activité, a_i**

$$G_{T(i)}^P = G_{T(i)}^0 + RT \cdot \ln a_i$$

- L'activité peut s'écrire comme le produit d'un coefficient d'activité γ_i et d'une quantité X_i

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i$$

4.4 Potentiel chimique

- Cette notion d'enthalpie libre molaire permet d'introduire la notion de potentiel chimique du constituant i dans un système, qui est tout simplement son enthalpie libre molaire

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i$$

- On peut aussi introduire le potentiel chimique de la manière suivante:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

- Le potentiel chimique d'une mole de constituant i à T et P données, s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i$$

où:

- a_i est l'activité du constituant i dans le système
- μ_i^0 est le potentiel standard du constituant i à la température T (pression = 1 bar ; état standard dans ces conditions)
- μ_i ne dépend que de T ; unité: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

4.4 Cas des gaz parfaits

- Pour une mole de gaz parfait à la pression P et température T :

$$\mu \cong \mu^\circ + RT \ln P \quad (P \text{ en bar})$$

- Le potentiel chimique d'une mole de gaz parfait i dans un mélange de gaz parfaits est:

$$\mu_i \cong \mu_i^\circ + RT \ln p_i$$

- p_i , pression partielle du gaz i est exprimée en bar
- μ_i° est le potentiel standard du gaz i

4.4 Autres cas

- Potentiel chimique d'un corps pur solide ou liquide :

$$\mu \cong \mu^\circ \quad (\text{ne dépend que de } T)$$

- Potentiel chimique d'un solvant dans une solution diluée :

$$a \cong 1$$

$$\mu \cong \mu^\circ \quad (\text{ne dépend que de } T)$$

4.4 Solution diluée

- Potentiel chimique d'un soluté en solution diluée ($C_i < 0,1 \text{ Mol.L}^{-1}$) :

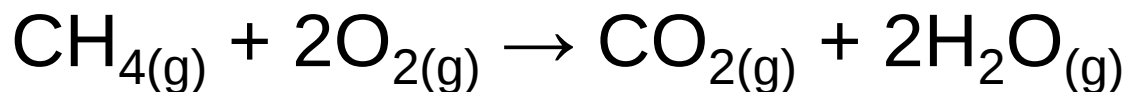
$$\mu \cong \mu^\circ + RT \ln C_i$$

- Avec :
 - C_i : concentration du soluté i en solution. Exprimée en mol.L^{-1}
 - μ_i° est le potentiel standard du soluté ne dépend que de T

- Chapitre 4 : thermodynamique
 1. Système chimique
 2. Transformation
 3. Principes de thermodynamique
 4. Potentiel chimique
- Chapitre 5 : équilibre chimique

5.1 Notion de réversibilité

- Réactions totales



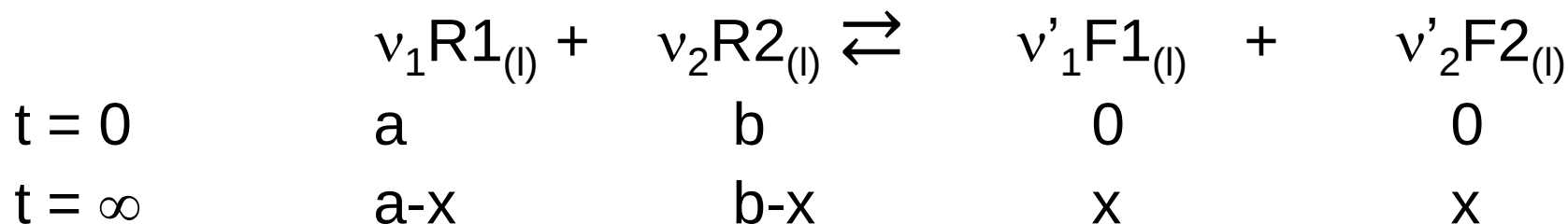
à $t = 0$: 1 2 0 0

à $t = \text{fin}$ 0 0 1 2

- D'autres réactions sont limitées par la réaction inverse : elles sont réversibles.

5.1 Notion de réversibilité

- Système en équilibre



équilibre chimique homogène (liquide)

- Dans ce cas la réaction est réversible. Elle peut aller de:
 - Réactifs $\rightarrow$ Produits
 - Produits $\rightarrow$ Réactifs
- Dans tous les cas elle tend vers l'équilibre, c'est-à-dire le moment où les concentrations n'évoluent plus.

5.1 Quotient réactionnel

- La grandeur $Q = \prod a_i^{v_i}$ sera appelée « quotient réactionnel »
- a = activité (pression partielle, concentration)
- Q est liée à l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$ par la relation :
- $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + R.T \ln(Q)$
- Dans le cas précédent on obtient la relation :

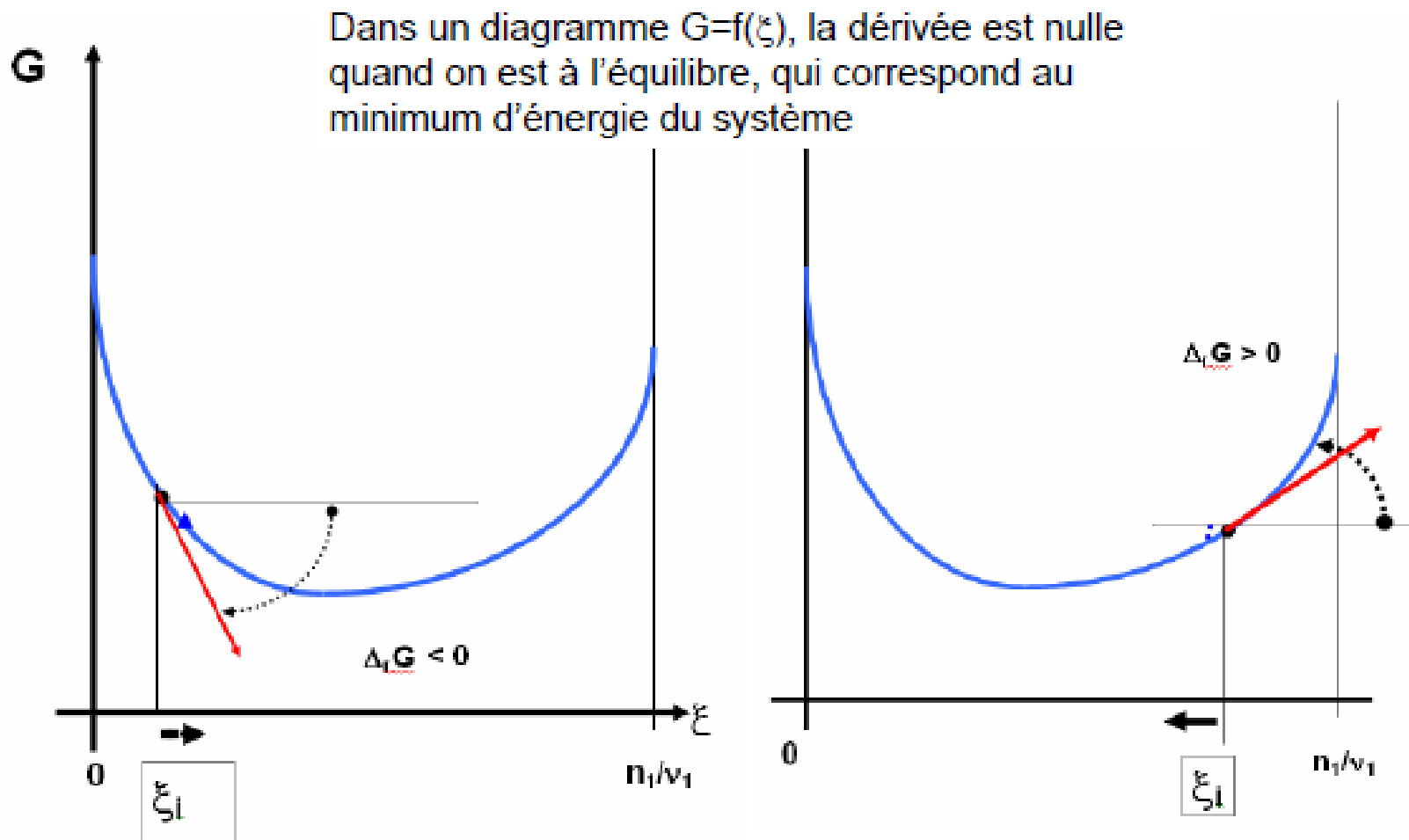
$$\Delta_r G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{F_1}^{v_1'} \cdot a_{F_2}^{v_2'}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \right)$$

- La relation peut être tracée en fonction de l'avancement de la réaction (ξ)

5.1 Expression de $\Delta_r G$

Réactifs $\rightarrow$ Produits

Produits $\rightarrow$ Réactifs



5.1 Expression de $\Delta_r G$ à l'équilibre

- On obtient la relation suivante :

$$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{F_1}^{v_1'} \cdot a_{F_2}^{v_2'}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \right) = 0$$

- A l'équilibre :

le quotient réactionnel = la constante d'équilibre K

$$Q = \left(\frac{a_{F_1}^{v_1'} \cdot a_{F_2}^{v_2'}}{a_{R_1}^{v_1} \cdot a_{R_2}^{v_2}} \right) = K$$

5.1 La constante d'équilibre K

- A toute réaction est associée une constante d'équilibre K, elle même reliée à l'enthalpie libre standard de réaction par la relation :

$$\Delta G^{\circ} = - R.T.\ln(K)$$

et réciproquement

$$K = e^{\frac{-\Delta G^{\circ}}{RT}}$$

Si réactifs ou produits en phases :

- Gaz : utiliser la pression partielle
- Liquide : utiliser la concentration
- Solide : activité est égale à 1
- Solvant : activité est égale à 1

5.2 Déplacement des équilibres

Influence de la T

- L'application de la loi de Van't Hoff permet de prévoir le sens de variation d'un équilibre quand la température change.

$$\frac{d \ln(K(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

- On peut dire qu'à pression constante, toute augmentation de température tend à déplacer la réaction dans un sens qui favorise la réaction endothermique.
- Cette loi est appelée loi de Van't Hoff

5.2 Déplacement des équilibres

Influence de la T

- La nature réagit : Tout se passe comme si la nature essayait de s'opposer à ce que l'on veut lui imposer : si la température augmente, la réaction est déplacée dans un sens qui va absorber de la chaleur, et donc lutter contre l'augmentation de température.

5.2 Déplacement des équilibres

Influence de la T

- Pour une réaction exothermique ($\Delta_r H < 0$), la dérivée de $\ln(K)$ par rapport à la température est négative, c'est à dire que : Si la température augmente, la valeur de K diminue

Réaction déplacée dans le sens indirect ($\leftarrow$)

- Pour une réaction endothermique ($\Delta_r H > 0$), la dérivée de $\ln(K)$ par rapport à la température est positive, c'est à dire que : Si la température augmente, la valeur de K augmente

Réaction déplacée dans le sens direct ($\rightarrow$)

5.2 Déplacement des équilibres

Influence de la P

- On a la relation :
$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, \xi} = \Delta_r V = \sum_i \nu_i V_i$$
 - Influence négligeable sur liquide et solide car pas ou peu de variation de volume avec la pression

- Appliqué aux gaz :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \sum_i \nu_i V_i = \frac{RT}{P} \sum_i \nu_i (\text{gaz})$$

- Variation de $\Delta_r G$ avec la pression car forte variation de volume

5.2 Si P augmente (dp > 0)

$$\sum_i \nu_i(\text{gaz}) < 0$$

- c'est à dire qu'il y a une diminution de la molarité des composants de la réaction, la réaction va évoluer dans le sens direct **réactifs > produits**, car $d(\Delta_r G) < 0$ (diminution de l'enthalpie libre de réaction)

$$\sum_i \nu_i(\text{gaz}) > 0$$

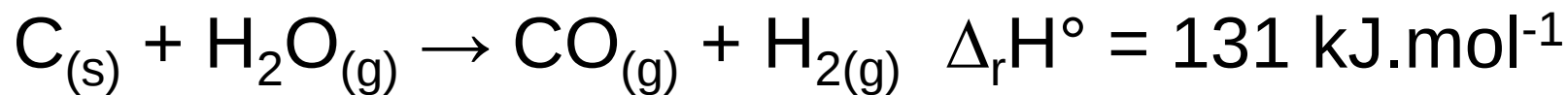
- c'est à dire qu'il y a une augmentation de la molarité des composants de la réaction, la réaction va évoluer dans le sens rétrograde **produits > réactifs**, car $d(\Delta_r G) > 0$ (augmentation de l'enthalpie libre de réaction)
- Dans les deux cas, quand la pression augmente, l'équilibre est déplacé dans le sens d'une diminution de la quantité de matière à l'état gazeux, c'est la loi de Le Chatelier.

5.2 Généralisation de la loi de Le Chatelier

« Une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'un système en équilibre provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification »

le système s'oppose toujours à votre action

5.2 Exemple



- T ↗: la réaction est endothermique, si l'on augmente la température, elle est déplacée dans le sens direct
- P ↗ : la réaction est déplacée vers le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse, c'est à dire de la droite vers la gauche
- H₂O ↗ : la réaction est déplacée dans le sens de son élimination (de la gauche vers la droite)
- C ↗ : aucun effet
- CO ou H₂ ↗ : la réaction est déplacée de la droite vers la gauche