Thermochimie générale

Corps purs, phases et mélanges.
Enthalpie libre et potentiel chimique.
Equilibre et évolution d'un système chimique.

Systèmes chimiques ?

- Système physico-chimique : système thermodynamique dont **la composition** peut varier par suite de transformations physiques ou chimiques.

- Phase : Toute partie d'un système dans laquelle les grandeurs intensives varient continûment.

Nous serons souvent dans le cas particulier de phases uniformes d'un système : les grandeurs intensives ont alors même valeur en tout point de celle-ci.

*En thermodynamique de première année, vous avez étudié des systèmes qui se trouvaient dans un état physique donné (gaz, liquide ou solide) ou bien polyphasés (changements d'états équilibrés) et les modifications du système se limitaient à des modifications de volume, pression ou température et à d'éventuels transferts de molécules d'une phase à une autre **sans que la quantité de matière totale d'une espèce chimique donnée ne change.** Il n'y avait que des corps purs seuls dans leur phase (pas de **mélanges**). Ainsi vous avez étudié des changements d'état au cours desquels les liaisons intramoléculaires étaient inchangées et les liaisons intermoléculaires pouvaient être modifiées mais concernaient toujours des molécules de même type. **En thermochimie, les liaisons intramoléculaires seront modifiées (réactions chimiques) et les liaisons intermoléculaires également et cette fois dans des environnements mélangés dans lesquels les proportions de chaque entité seront cruciales.***

Quels paramètres intensifs ?

*Si le système est **complètement décrit à l'équilibre** par des variables intensives (pression, température…) et extensives (masse, volume de chaque phase…), la modification des variables extensives n'entraîne pas de modification de l'**état d'équilibre du système** puisque les autres variables n'en seront pas affectées (pas de modification des interactions). Quelles sont les nouvelles variables intensives nécessaires à la description de l'état d'équilibre ? (modification des interactions)*

Les variables intensives suffisant à la description de **l'état d'équilibre du système** sont désormais les suivantes :

- pression p
- température T
- **fraction molaire x_{ij} entité chimique :**

On notera : $x_{ij} \equiv \frac{n_{ij}}{n_j} = \frac{n_{ij}}{\sum_{i=1}^{kj} n_{ij}}$ **la fraction molaire de l'entité i dans la phase j.**

n_{ij} la quantité de matière d'entité i dans la phase j.
n_j la quantité de matière totale dans la phase j.
k_j le nombre d'entités chimiques i différentes dans la phase j.

Evolution infinitésimale d'un système

Principes fondamentaux de la Thermodynamique

On les rappelle ici exprimés sur **un système fermé** quelconque :

$$\text{P1} : dU = \delta Q + \delta W$$

$$\text{P2} : dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S^p \text{ avec } \delta S^p = 0 \text{ si réversible et } \delta S^p > 0 \text{ si irréversible}$$

Identités Thermodynamiques

Lors d'une transformation infinitésimale **d'un système physique monophasé** tel qu'il existe une fonction d'état f(p,V,T)=0, les grandeurs d'états peuvent toutes être exprimées à partir de 2 variables indépendantes parmi ces trois. Si la grandeur est extensive, elle doit naturellement faire apparaitre au moins un paramètre extensif. On choisit usuellement U(V,S(T,V)). Sa forme différentielle s'écrit donc :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) dV$$

Pour l'enthalpie H, on écrira usuellement : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) dp$

Evolution infinitésimale d'un système

Identités Thermodynamiques

Pour la différentielle de U, on remarque que les choix des variables est « naturel » par comparaison aux P1-P2. Par identification terme à terme dans le cas particulier d'une transformation réversible ne faisant intervenir qu'un travail mécanique des forces de pression, les dérivées partielles précédentes s'identifient aux paramètres d'état suivants :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{rév} = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{rév} = -p$$

En réalité, de façon totalement générale (réversible ou non !), il s'agit des définitions de la température thermodynamique d'un système et de la pression thermodynamique d'un système.

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{et} \quad p \equiv -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

IT1 : dU=TdS-pdV et IT2 : dH=TdS+Vdp

. Dans le cas d'un mélange, les variables caractérisant le système sont plus nombreuses et il faudra leur adjoindre les quantités de chaque espèce, ainsi on écrira :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} .dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} .dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},S,V} .dn_i$$

Troisième identité thermodynamique

Les « réactions chimiques » sont par définition des évolutions monothermes et monobares. Même si ce n'est pas du tout synonyme de transformation isotherme et isobare, nous allons explorer les conséquences de ce type d'évolution. En effet, les variations des grandeurs d'état seront les mêmes sur les deux types de transformation si l'on s'intéresse au même état initial et au même état final.

$$\text{P1 et P2 : } dU = -pdV + \delta W_{nc} + TdS - T\delta S^p$$

avec : δW_{nc} : travail de forces non - conservatives autres que les forces de pression

et : δS^p : production infinitésimale d' entropie due à des sources d' irréversibilité autres que les gradients thermiques et de pression.

On définit alors une autre fonction d'état dont la variation infinitésimale fait apparaitre les variations de pression et de température (plutôt que celles de V et S dans U) :

L'enthalpie libre est une fonction d'état définie à partir de l'énergie interne :

G = U+pV-TS = H-TS

Sa différentielle s'écrit donc : dG= dU+pdV+Vdp-TdS-SdT

Troisième identité thermodynamique

Ce qui donne avec l'expression de dU (obtenue avec P1+P2) :

$$dG = Vdp - SdT + \delta W_{nc} - T\delta S^p$$

ou bien, en utilisant l'énergie interne : $dG = Vdp - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},S,V} .dn_i$

En identifiant terme à terme avec l'identité thermodynamique appliquée à G :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} .dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} .dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},p,T} .dn_i$$

on écrit les trois identités suivantes :

$$V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i}$$

$$S \equiv -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},p,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},S,V}$$

Evolution isotherme et isobare d'un système

A pression et température constante, la variation $dG_{T,p}$ s'écrit :

$$\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_{j\neq i},p,T} .dn_i = \delta W_{nc} - T\delta S^p$$

- <u>si la transformation est réversible</u> : $\delta S^p = 0 \Rightarrow dG_{T,p} = \delta W_{nc}$

ainsi le travail récupérable (autre que celui des forces de pression) égale la diminution de l'enthalpie libre au cours d'une transformation réversible isotherme et isobare.

$\delta W_{réc} \equiv -\delta W_{nc} = -dG_{T,p}$ qui donne sur la transformation globale $W_{réc} \equiv -W_{nc} = -\Delta G_{T,p}$

Il s'agira par exemple du travail fourni par une pile électrochimique.

- <u>si la transformation est irréversible :</u> $\delta S^p > 0 \Rightarrow dG_{T,p} < \delta W_{nc}$

ainsi le travail récupérable (autre que celui des forces de pression) est **inférieur** à la diminution de l'enthalpie libre au cours d'une transformation réversible isotherme et isobare.

$\delta W_{réc} \equiv -\delta W_{nc} < -dG_{T,p}$ qui donne sur la transformation globale $W_{réc} \equiv -W_{nc} < -\Delta G_{T,p}$

La quantité $-\Delta G_{T,p}$ correspond donc au **maximum de travail récupérable** (autre que celui des forces de pression).

Evolution isotherme et isobare d'un système

En l'absence de récupération de travail (pas de possibilité d'échange ordonné d'énergie (autre que celui des forces de pression) : cas le plus fréquent des réactions chimiques), les deux situations (réversible et irréversible) s'écrivent :

- réversible : $\delta S^p = 0 \Rightarrow dG_{T,p} = \delta W_{nc} = 0$: extremum d'enthalpie libre
- irréversible : $\delta S^p > 0 \Rightarrow dG_{T,p} < 0$: diminution d'enthalpie libre

On s'aperçoit ici que l'enthalpie libre joue le rôle de **potentiel** c'est-à-dire qu'elle diminue lors d'une évolution isotherme et isobare spontanée consécutive à un déséquilibre (autre qu'une discontinuité de pression ou de température avec l'extérieur). Si un état d'équilibre est accessible, le système passe par des états successifs tels que l'enthalpie G décroit jusqu'à atteindre une valeur **minimale**.

La grandeur d'état la plus pertinente pour discuter la spontanéité d'une transformation chimique lors de transformations isobares et isothermes est donc l'enthalpie libre G. Le signe de sa variation porte cette information puisqu'il est directement lié à l'entropie produite.
Les causes de création d' entropie sont toujours des discontinuités ou des gradients de grandeurs physiques intensives :

- *Les gradients (ou discontinuités) de température (->diffusion de la chaleur)*
- *Les gradients (ou discontinuités) de pression (->diffusion de particules)*
- *Les gradients (ou discontinuités) de concentration (->diffusion de particules)*

Quelle est donc la grandeur dont le gradient ou la discontinuité induit cette création d'entropie en chimie ?

Les grandeurs molaires partielles

Généralisation

Étendons et précisons cette définition à toutes les grandeurs extensives.
La grandeur molaire partielle Xi associée à la grandeur extensive X et l'entité i s'écrit :

$$X_i \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,T}$$

Ce qui se traduit également par : $dX_{p,T} = \sum_i X_i.dn_i$

Parmi les variables p,T,n_i, seules les quantités de matière sont extensives. On démontre alors (Théorème d'Euler) que : $X(T,p) \equiv \sum_i n_i.X_i(T,p)$

Le volume V : $v_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,T}$ et $V(T,p,n_i) \equiv \sum_i n_i.v_i(T,p)$ donnent $\sum_i n_i.dv_{i(T,p)} = 0$

L'énergie interne U : $u_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,T}$ et $U(T,p,n_i) \equiv \sum_i n_i u_i(T,p)$ donnent $\sum_i n_i.du_{i(T,p)} = 0$

L'entropie S : $s_i \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,T}$ et $S(T,p,n_i) \equiv \sum_i n_i.s_i(T,p)$ donnent $\sum_i n_i.ds_{i(T,p)} = 0$

L'enthalpie libre molaire partielle

…ou potentiel chimique

Il s'agit **par définition** de l'enthalpie libre molaire g_i du constituant i dans sa phase . On le note plus souvent μ_i : $\mu_i \equiv g_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,T}$

Conformément aux relations entre fonctions d'état (démontrée pour U), il pourrait s'écrire également :

$$\mu_i \equiv g_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{nj\neq ni,p,S}$$

Ainsi la variation infinitésimale d'enthalpie libre **sur une transformation isobare-isotherme sans déséquilibre physique** s'écrit avec cette notation : $dG_{T,p} = \sum_i \mu_i.dn_i = \delta W_{nc} - T\delta S^p$

L'enthalpie libre molaire partielle

…ou potentiel chimique

Et en l'absence de travail récupéré : $dG_{T,p} = \sum_i \mu_i.dn_i = -T\delta S^p \leq 0$ suivant la réversibilité

$\sum_i \mu_i.dn_i = 0$ si réversible et $\sum_i \mu_i.dn_i < 0$ si spontanée (irréversible)

Le potentiel chimique mesure d'une certaine façon la participation à la création d'entropie du constituant i à la température T lorsque sa quantité varie dans le « mélange » :

$$\mu_i = -T.\left(\frac{\delta S^p}{dn_i}\right)_{nj\neq ni,p,T}$$

Evolution du potentiel chimique avec la pression et la température.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = +\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_p = V_{im}(p)$$

Cas d'un gaz parfait seul :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_{im}(p) = \frac{R.T}{p}$$

$$\boxed{\mu_{GP}(T,p) = \mu_{GP}(T,p^\circ) + R.T.Ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)}$$

avec p° la pression standard de 1 bar

Evolution du potentiel chimique avec la pression et la température.

Cas d'un mélange de gaz :

Pression partielle d'un gaz dans une phase gazeuse : on définit la pression partielle d'un gaz dans un mélange comme la pression totale pondérée par la fraction molaire $x_i = n_i/n$ du gaz. Cette grandeur représente a priori la contribution à la pression de chacun des gaz présents dans le mélange. C'est rigoureusement vrai dans un mélange idéal mais elle doit être remplacée par la fugacité dans un mélange réel où les interactions sont différentes suivant les gaz.

Cas d'un mélange idéal de gaz parfaits:

$$p = \frac{nRT}{V} = \sum_{i=1}^{N}\frac{n_i RT}{V} = \sum_{i=1}^{N}\frac{x_i nRT}{V} = \sum_{i=1}^{N} x_i.\frac{nRT}{V} = \sum_{i=1}^{N} p_i$$ **Loi de Dalton**

$$\boxed{\mu_{i_{mélange\ idéal}}(T,p) = \mu_{i_{mélange\ idéal}}(T,p^\circ) + R.T.Ln\left(\frac{x_i.p}{p^\circ}\right) = \mu_{i_{mélange\ idéal}}(T,p^\circ) + R.T.Ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)}$$

Cas d'un mélange de gaz réels:

$$\boxed{\mu_{i_{mélange\ réel}}(T,p) = \mu_{i_{mélange\ réel}}(T,p^\circ) + R.T.Ln\left(\frac{f_i}{p^\circ}\right) = \mu_{i_{mélange\ réel}}(T,p^\circ) + R.T.Ln\left(\frac{\gamma_i.p_i}{p^\circ}\right)}$$

avec f_i la fugacité du gaz i du mélange (et γ_i le coefficient de fugacité)

Evolution du potentiel chimique avec la pression et l'activité.

Cas des corps purs en phase condensée:

Dans le cas de phases condensées non-miscibles (liquides ou solides), chaque corps pur a son propre volume molaire indépendant de la présence des voisins (interactions d'interface négligées) et ce volume est, de surcroit, très peu dépendant de la pression et de la température (hypothèse incompressible et indilatable). L'intégration du potentiel chimique entre p° et p donnera donc :

$$\mu_{i_{\text{corps pur condensé}}}(T,p) = \mu_{i_{\text{corps pur condensé}}}(T,p^\circ) + V_{i\ \text{molaire}}.(p-p^\circ) \simeq \mu_{i_{\text{corps pur condensé}}}(T,p^\circ)$$

compte tenu de la faible valeur du produit (volume molaire . Δp) devant les variations du potentiel chimique avec la température par exemple.

Généralisation de l'expression du potentiel chimique

$$\mu_i(T,p) \equiv \mu_i(T,p^\circ) + R.T.Ln(a_i) \equiv \mu_i{}^\circ(T) + R.T.Ln(a_i)$$

avec a_i l'activité du constituant i d'un mélange (et $\mu_i{}^\circ(T)$ le potentiel chimique standard)

cas particulier d'un **gaz parfait** : $a_i = \dfrac{p}{p^\circ}$

cas particulier d'un **mélange idéal** : $a_i = \dfrac{p_i}{p^\circ}$

cas particulier d'un **corps pur condensé** : $a_i = 1$

Evolution du potentiel chimique avec la pression et l'activité.

Cas d'un mélange liquide en solution idéale :

Une solution est idéale si les interactions entre toutes les molécules sont les mêmes quelque soit leur nature. Le potentiel chimique d'un constituant ne dépend alors que de sa fraction molaire dans le mélange à une température T donnée. L'équilibre avec la phase gazeuse implique alors la loi concomitante de RAOULT entre pression partielle, fraction molaire dans la phase liquide et pression de vapeur saturante.

$$\mu_{i,\text{mélangeliquide}}(T,p) \equiv \mu_{i,\text{liquidepur}}(T,p^\circ) + R.T.Ln\left(x_{i,\text{mélangeliquide}}\right) = \mu_{i(l)}{}^\circ(T) + R.T.Ln(x_i)$$

LOI DE RAOULT : $p_i(T) = x_i.p_{vapsat,i}(T)$

Evolution du potentiel chimique avec la pression et la concentration.

Cas d'une solution diluée :

Lorsque les interactions entre les molécules sont différentes selon leur nature, il y a tout de même une situation particulière intéressante (et assez fréquente) où une espèce est ultra-majoritaire. Les interactions entre ses molécules sont très semblables à cette entité pure en phase liquide : il s'agit du solvant. **Ce solvant étant une phase condensée son activité est unité** !
Les autres espèces sont appelées solutés et il interagissent très majoritairement avec des molécules de solvant (relativement aux interactions soluté-soluté). On devine donc que son potentiel chimique dépendra de sa concentration molaire en solution C_i.
On définit alors un état standard où non seulement la pression est la pression standard p° (qui a peu d'influence puisque le corps est condensé) mais, surtout, où le constituant se trouverait à la concentration molaire de C°=1 mol/l tout en restant exclusivement entouré de molécules de solvant. ***[Il s'agit d'un comportement extrapolé et l'expression suivante ne sera plus utilisable pour des concentrations atteignant des concentrations presque molaires !]***

$$\mu_{i,\text{soluté}}(T,p,C_i) \equiv \mu_{i,\text{soluté}}(T,p^\circ,C^\circ) + RT.Ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)$$

Soit une activité du soluté i de : $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ et de 1 pour le solvant

Etat standard d'un constituant

Quelquesoit l'état physique d'un constituant, les états standard correspondent à une pression dite standard notée p° et conventionnellement fixée à 100 kPa (1,00 bar)
A toute température T est défini un état standard **en relation avec l'état physique du constituant.**

Etat standard à T d'un constituant **gazeux :**

L' E.S. à T d'un constituant gazeux, pur ou dans un mélange, est l'état du gaz parfait associé, à la même température T et sous la pression standard p°.

Etat standard à T d'un constituant **condensé :**

L' E.S. à T d'un constituant dans un état condensé, pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, dans le même état physique, à la même température T et sous la pression standard p°.

Remarque : Cette notion d'état standard n'implique pas que cet état soit le plus stable à cette température et sous p°. *C'est un état de référence.*

Grandeurs standard de réaction

Soit X une fonction d'état caractérisant un système chimique :

$$dX_{T,p} = \sum_i X_i . dn_i$$

$dX_{T,p}$ représente la variation de la grandeur X si n_i varie (réaction chimique) à T et p constantes.

Soit une équation-bilan aux coefficients ν_i , un avancement infinitésimal de la réaction chimique de $d\xi$ est accompagné d'une variation infinitésimale de la grandeur extensive du système global de : $dX_{T,p} = \left(\sum_i X_i . \nu_i \right) d\xi$

<u>On appelle grandeur de réaction la quantité intensive suivante :</u>

$$\boxed{\Delta_r X_{T,p} \equiv \left(\frac{\partial X_{T,p}}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i . X_{i(T,p)}}$$

- Si tous les constituants sont dans leur état standard :

$$\boxed{\Delta_r X^\circ(T) = \sum_i \nu_i . X^\circ_i(T)}$$

- Si plusieurs réactions chimiques d'avancements ξ_1, ξ_2 sont envisagées, la variation associée de la grandeur d'état s'écrira :

$$\Delta X^\circ(T) = \int_0^{\xi_1} \Delta_{r1} X^\circ(T) . d\xi_1 + \int_0^{\xi_2} \Delta_{r2} X^\circ(T) . d\xi_2$$

Grandeurs standard de réaction

<u>Remarques :</u>

- Une réaction chimique n'est quasiment jamais réalisée de manière isobare et isotherme mais plutôt **<u>monotherme et monobare</u>** si l'on attend que les équilibres thermique et mécanique avec l'extérieur soient réalisés à l'état initial et à l'état final. Comme on cherche à exprimer des variations de fonctions d'état, nous obtiendrons donc la variation quelque soit le « chemin » réellement emprunté par les variables lors de la transformation.

- Des transformations chimiques accompagnées d'une différence de pression ou de température entre l'état initial et l'état final seront décomposées « artificiellement » en une réaction chimique monotherme et monobare suivie (ou précédée) par des transformations thermodynamiques physiques (variation de pression et/ou de température) des entités présentes (réactifs et produits)

- Les grandeurs de réactions standard sont des fonctions intensives exclusives de la température T.

Etat standard de référence **d'un élément**

C'est l'état standard du <u>corps pur simple le plus stable</u>, dans l'état physique le plus stable à cette température.

- Un corps pur simple est associé à un seul élément chimique par définition
- La notion d'état STANDARD fixe la pression à p°=1 bar
- Le corps pur se trouve dans l'un ou l'autre de ses états physiques en fonction de la température
- A l'état solide, on aura plusieurs variétés allotropiques mais a priori une seule thermodynamiquement stable à (T,p°) :
  - Cas particulier du carbone pour lequel on choisit toujours C(graphite) plutôt que C(diamant)
  - Existence de plusieurs corps purs simples stables (ou métastables)
    - $O_3(g)$ alors que l'on choisit $O_2(g)$ par ex.

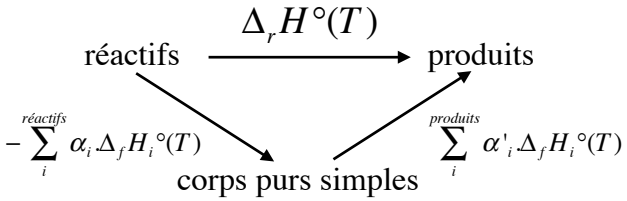
Grandeurs standard de formation

On appelle grandeur standard de formation d'un corps pur la valeur de la grandeur standard de la réaction d'obtention de ce corps pur (a priori composé) à partir des corps purs simples correspondants dans leur état standard de référence.

Les grandeurs standard de formations des corps purs composés « usuels » figurent (à T=298 K) dans des tables thermodynamiques (Handbook of chemistry).

Les grandeurs standard de formations des corps purs simples de référence sont nulles par définition à toute température.

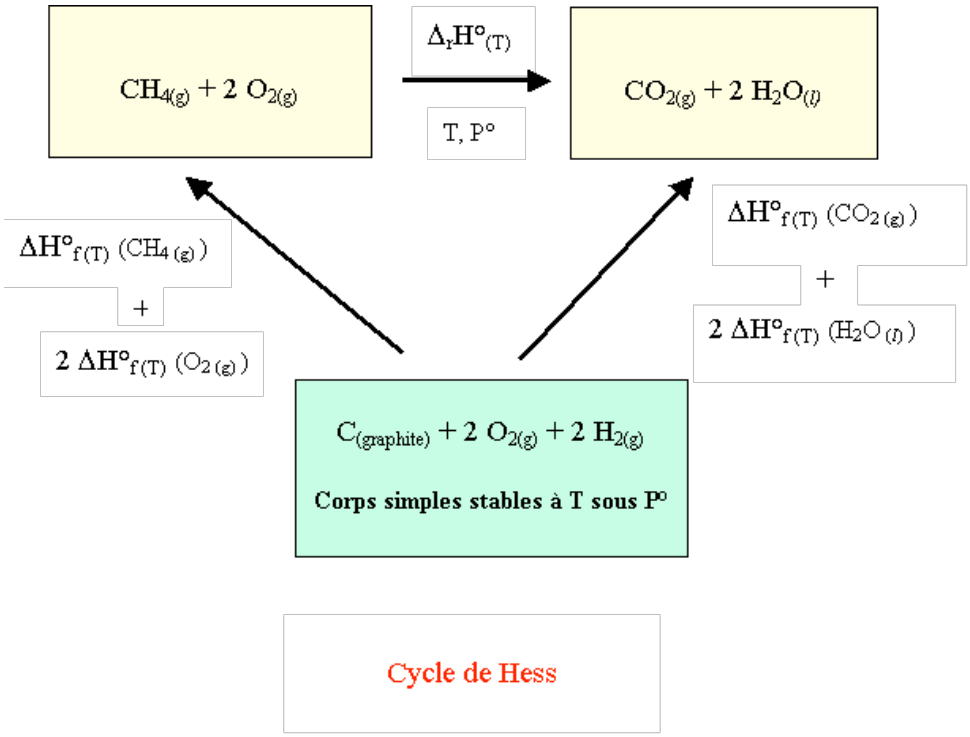
Le dessin d'un cycle de transformations passant par les corps purs simples associés aux réactifs et aux produits combiné à la propriété d'état des grandeurs de réaction permet d'écrire la loi dite « Loi de Hess » :



Loi de Hess :

$$\Delta_r H°(T) = \sum_i \nu_i . \Delta_f H_i°(T)$$

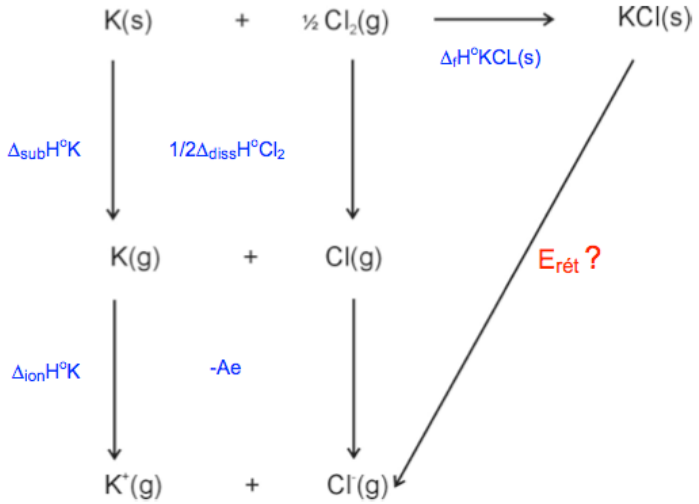
Applications de la loi de HESS



Cycle de Hess

Applications de la loi de HESS

On construit deux chemins différents menant du même état initial K(s) + 1/2Cl_2(g) au même état final KCl(s).Le premier direct correspond à l'enthalpie de formation ; le deuxième indirect correspond à différentes enthalpies mesurables.



Données :

$\Delta_f H^0_{KCl(s)} = -453$ kJ/mol ; $\Delta_{sub}H^0_K = 89$ kJ/mol ; $\Delta_{ion}H^0_K = 418$ kJ/mol ;

$\Delta_{diss}H^0_{Cl_2} = 244$ kJ/mol ; Ae = 349 kJ/mol = - $E_{att.}$

$$E_{rét} = \Delta_f H^0_{KCl(s)} + \Delta_{sub}H^0_K + \Delta_{ion}H^0_K + 1/2\Delta_{diss}H^0_{Cl_2} - Ae = 715 kJ/mol$$

Relations entre grandeurs de réaction

Entre ΔrU et ΔrH

A la pression p et à la température T, les enthalpies molaires partielles s'écrivent naturellement par définition de H et U : $H_{im}(T,p) = U_{im}(T,p) + p.V_{im}(T,p)$

La combinaison linéaire représentant les grandeurs de réaction donnera donc :

$$\sum_i \nu_i.H_{im}(T,p) = \sum_i \nu_i.U_{im}(T,p) + p.\sum_i \nu_i.V_{im}(T,p)$$
$$\Leftrightarrow \Delta_r H(T,p) = \Delta_r U(T,p) + p.\Delta_r V(T,p)$$

Soit dans les conditions standard : $\Delta_r H°(T) = \Delta_r U°(T) + p°.\Delta_r V°(T)$

<u>2 cas typiques fondamentaux :</u>

- <u>composés (réactifs ou produits) tous en phase condensée :</u>
$$\Delta_r H°(T) \approx \Delta_r U°(T)$$
- <u>Présence de gaz</u> de bilan stoechiométrique : $\Delta\nu_g \equiv \sum_i^{Ngaz} \nu_{i,gaz} \neq 0$

si on approxime le mélange des gaz idéal : $\Delta_r H°(T) = \Delta_r U°(T) + RT.\Delta\nu_g$

Caractère endo ou exothermique d'une réaction

Quand le $\Delta_r H(T,p)$ d'une réaction est positif, la réaction est ENDOTHERMIQUE.

Attention : Cela ne signifie pas que la température finale (après réaction) est plus basse que la température initiale puisque l'on sous-entend qu'une réaction chimique est monotherme en équilibre avec la température extérieure aux deux états initial et final.
Le signe est en fait celui de la quantité de chaleur Q reçue par le système chimique quand la réaction a progressé d'une mole de degré d'avancement.

$$P1 : \Delta U_r°(T) = Q_{p°} + W = Q_{p°} - p°.\Delta V_r°(T) = \Delta H_r°(T) - p°.\Delta V_r°(T)$$
$$\text{soit} : \Delta H_r°(T) = Q_{p°}$$

En général, le temps de relaxation thermique étant plus élevé que le temps caractéristique de réaction chimique, la température décroit dans le milieu réactionnel et le gradient de température avec l'extérieur induit le prélèvement de quantité de chaleur à l'extérieur pour revenir à l'équilibre thermique avec l'extérieur.

Quand le $\Delta_r H(T,p)$ d'une réaction est négatif, la réaction est EXOTHERMIQUE.

De la chaleur sera fournie à l'extérieur lors de l'avancement de cette réaction.

Relations entre grandeurs de réaction

Entre ΔrG et ΔrS

Les relations d'évolution du potentiel chimique d'un constituant (enthalpie libre molaire partielle) donnent par combinaison linéaire pour les grandeurs de réaction :

$$\forall i \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \equiv \frac{\partial G_i}{\partial T} = -S_i \Rightarrow \frac{\partial\left(\Delta_r G(T,p)\right)}{\partial T} = -\Delta_r S(T,p)$$

soit pour les conditions standard : $\boxed{\frac{\partial\left(\Delta_r G°(T)\right)}{\partial T} = -\Delta_r S°(T)}$

Entre ΔrG et ΔrH

Les relations d'évolution du potentiel chimique d'un constituant (enthalpie libre molaire partielle) donnent par combinaison linéaire pour les grandeurs de réaction :

$$\forall i \quad \frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T} = \frac{-H_i}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G(T,p)}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H(T,p)}{T^2}$$

soit pour les conditions standard : $\boxed{\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G°(T)}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H°(T)}{T^2}}$

Relations de GIBBS-HELMHOLTZ

Evolution des grandeurs de réaction avec T

En rappelant les définitions des capacités calorifiques d'un système thermodynamique, en définissant les capacités calorifiques partielles et les capacités calorifiques de « réaction » :

$$C_V(T,V,n_i) \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,ni} \Rightarrow C_{V,i}(T,V) \equiv \left(\frac{\partial C_V}{\partial n_i}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,ni}}{\partial n_i}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,T}}{\partial T}\right)_{V,ni} = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T}\right)_{V,ni}$$

soit pour la capacité calorifique standard de réaction à volume constant :

$$\boxed{\Delta_r C°_V(T) \equiv \left(\frac{\partial\left(\Delta_r U°(T)\right)}{\partial T}\right)_{V,ni}}$$

On obtiendra de la même façon la capacité calorifique standard de réaction à pression constante :

$$\boxed{\Delta_r C°_p(T) \equiv \left(\frac{\partial\left(\Delta_r H°(T)\right)}{\partial T}\right)_{p°,ni}}$$

Evolution des grandeurs de réaction avec T

Les formes intégrées des expressions précédentes se nomment LOIS DE KIRCHHOF

$$\Delta_r C°_V(T) \equiv \left(\frac{\partial(\Delta_r U°(T))}{\partial T} \right)_{V,ni} \Rightarrow \boxed{\Delta_r U°(T_2) = \Delta_r U°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C°_V(T).dT}$$

$$\Delta_r C°_p(T) \equiv \left(\frac{\partial(\Delta_r H°(T))}{\partial T} \right)_{p°,ni} \Rightarrow \boxed{\Delta_r H°(T_2) = \Delta_r H°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C°_p(T).dT}$$

On obtient pour l'entropie de réaction l'expression :

$$\boxed{\Delta_r S°(T_2) = \Delta_r S°(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C°_p(T)}{T}.dT}$$

Nous utiliserons ces lois de Kirchhof pour obtenir les grandeurs de réactions à des températures T différentes de 298 K (tables thermodynamiques). Les tables elles-même donnent des expressions polynômiales de T pour les capacités calorifiques mais la plupart du temps nous nous contenterons de les considérer constantes sur nos intervalles de température.

Estimation d'une température de flamme

On appelle **« température de flamme »** la température atteinte par le mélange réactionnel final après une réaction exothermique réalisée de **façon adiabatique et monobare**

En l'absence de changements d'états, on montre que la température de flamme s'écrit :

$$\boxed{T_f = T_i - \frac{\xi_f . \Delta_r H(T_i, p)}{C_p(\Sigma_f)}}$$

avec T_i : température initiale du système

ξ_f avancement final du système à la fin de réaction

$C_p(\Sigma_f)$ capacité calorifique totale des espèces présentes dans le système final

$\Delta_r H(T_i, p)$ (<0) l'enthalpie de réaction à T_i et p.

Remarques :

- On peut aussi l'écrire avec l'enthalpie de réaction à T_f et la capacité calorifique du système initial.

- On appelle « température d'explosion » la température correspondant à une réaction exothermique adiabatique isochore.

Affinité chimique de réaction

On appelle **Affinité chimique** d'une réaction chimique (associée à une équation-bilan) l'opposé de l'enthalpie libre de réaction :

$$A(T,P,a_i) \equiv -\Delta_r G(T,p,a_i) = -\sum_i \nu_i . \mu_i(T,p,a_i) = +T\left(\frac{\delta S^p}{d\xi}\right)_{(p,T)}$$

soit, dans les conditions standard :

$$A^\circ(T) \equiv -\Delta_r G^\circ(T) = -\sum_i \nu_i . \mu_i{}^\circ(T) = +T\left(\frac{\delta S^p}{d\xi}\right)_{(p^\circ,T)}$$

- *Quel intérêt de définir un opposé de grandeur déjà définie ?*
- *Quel propriété de signe pour* $A.d\xi$ *?*
- *Interprétation des signes possibles de l'**Affinité** d'une réaction chimique ?*

Affinité et Quotient de réaction

L'**Affinité chimique** d'une réaction étant une combinaison linéaire stoechiométrique des potentiels chimiques, on peut faire apparaitre les activités des entités dans le mélange réactionnel :

$$A(T,P,a_i) = -\sum_i \nu_i . \mu_i(T,p,a_i) \quad \text{et} \quad A^\circ(T) = -\sum_i \nu_i . \mu_i{}^\circ(T)$$

et, par définition générale des activités : $\mu_i(T,p,a_i) = \mu_i{}^\circ(T) + RT.Ln(a_i)$

ainsi : $-\sum_i \nu_i . \mu_i(T,p,a_i) = -\sum_i \nu_i . \mu_i{}^\circ(T) - \sum_i \nu_i . RT.Ln(a_i)$

ou bien : $A(T,P,a_i) = A^\circ(T) - \sum_i \nu_i . RT.Ln(a_i) = A^\circ(T) - \sum_i RT.Ln(a_i^{\nu_i})$

ou encore : $A(T,P,a_i) = A^\circ(T) - RT.Ln\left(\prod_i (a_i)^{\nu_i}\right)$

<u>Par définition du quotient de réaction Q :</u>

$$Q \equiv \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

Grandeur exprimée pour une situation quelconque, que l'équilibre soit réalisé ou non

On a donc la relation à l'Affinité A : $A(T,P,a_i) = A^\circ(T) - RT.Ln(Q)$

Equilibre : Loi « d'action de masse »

Nous sommes dans un **<u>état d'équilibre chimique</u>** lorsque les activités des entités présentes sont telles que les **<u>affinités A de toutes les réactions envisageables sont nulles</u>** (création d'entropie nulle pour un avancement infinitésimal dans un sens ou dans l'autre)

Pour une équation-bilan donnée (relative à une réaction envisageable) on écrit donc :

$$A(T,p,a_i) = 0 = A°(T) - RT.Ln(Q)$$

On s'aperçoit ici que le Quotient Q de nos composés à l'équilibre devient une fonction exclusive de T.
On note alors cette constante d'équilibre K(T) :

$$A°(T) = RT.Ln\left(Q_{eq}(T)\right) \equiv RT.Ln(K(T))$$

$$\boxed{K(T) \equiv Q_{eq}(T) = \prod_i \left(a_{i,eq}\right)^{\nu_i} = \exp\left(\frac{A°(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G°(T)}{RT}\right)}$$

La loi d'action de masse (L.A.M) ou **<u>Loi de Gulberg et Waage</u>** s'énonce ainsi :

Lorsque l'équilibre chimique est établi dans un milieu réactionnel, le quotient de la réaction est égal à une constante qui ne dépend que de l'équation bilan et de la température.

Cette constante K(T) est la "***constante thermodynamique" ou "constante d'équilibre***"

Equilibre : Loi « d'action de masse »

Notre définition de K(T) permet de réécrire l'affinité de réaction dans le cas général sous la forme :

$$A(T,p,a_i) = A°(T) - RT.Ln(Q) = RT.Ln(K(T)) - RT.Ln(Q)$$

soit $\boxed{A(T,p,a_i) = RT.Ln\left(\frac{K(T)}{Q(a_i)}\right)}$

Il suffit alors de comparer le quotient de réaction dans les conditions initiales à la constante d'équilibre K(T) à cette température pour conclure à <u>un des trois cas suivants</u> :

- $Q_{initial}$<K(T) => Le système chimique est dans un état de déséquilibre avec **affinité positive** pour une évolution spontanée dans le sens de la **consommation des réactifs** de l'équation -bilan.
- $Q_{initial}$>K(T) => Le système chimique est dans un état de déséquilibre avec **affinité négative** pour une évolution spontanée dans le sens de la **consommation des produits** de l'équation -bilan.
- $Q_{initial}$=K(T) => Le système chimique est dans un état d'équilibre vis à vis de cette réaction.

Lois de Vant'Hoff

Les relations de GIBBS-HELMHOLTZ entre grandeurs de réactions ΔrG et ΔrH peuvent être réexprimées avec la constante d'équilibre K(T). On les nomme alors communément « lois de Van't Hoff »

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta_r G°(T)}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H°(T)}{T^2} \Leftrightarrow \frac{d\left(-R.Ln(K(T))\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H°(T)}{T^2}$$

s'écrit : $\boxed{\frac{d\left(Ln(K(T))\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H°(T)}{RT^2}}$ (loi isobare de Van't Hoff)

que l'on associe à la relation de définition thermodynamique de K(T) :

$\boxed{Ln\left(K(T)\right) = -\frac{\Delta_r G°(T)}{RT}}$ parfois appelée 2eme loi de VAN'T HOFF

L'obtention d'un constante d'équilibre à une température T≠298K peut donc se faire de plusieurs manières à partir des tables thermodynamiques et de ces lois de VAN'T HOFF.

Estimation d'une constante d'équilibre

Extrait de tables thermodynamiques pour des corps purs usuels :

Formule	Etat	ΔH_f^0 kJ.mol^{-1}	ΔG_f^0 kJ.mol^{-1}	S^0 J.K^{-1}.mol^{-1}	Cp^0 J.K^{-1}.mol^{-1}	ΔH_{fus}^0 kJ.mol^{-1}	ΔH_{vap}^0 kJ.mol^{-1}
$Ca(NO_3)_2$	c	−938,4	−743,2	193,3	149,4	21,3	
$Ca(NO_3)_2, 2H_2O$	c	−1 540,8	−1 229,3	269,4			
$Ca(NO_3)_2, 3H_2O$	c	−1 838	−1 471,9	319,2			
$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$	c	−2 132,3	−1 713,5	375,3			
CaO	c*	−635,1	−604	39,7	42,8	50,2	
$Ca(OH)_2$	c	−986,1	−898,6	83,4	87,5		
$Ca_3(PO_4)_2$ (α)	c	−4 109,9	−3 875,6	240,9	231,6		
(β)	c	−4 120,8	−3 884,8	236	227,8		
CaS	c	−482,4	−477,4	56,5	47,4		
$CaSO_4$ (anhydrite)	c	−1 434,1	−1 321,9	106,7	99,7	28	
(α)	c	−1 425,3	−1 313,5	108,4	100,2		
(β)	c	−1 420,8	−1 309	108,4	99		
$CaSO_4, 0,5H_2O$ (α)	c	−1 576,7	−1 436,8	130,5	119,4		
(β)	c	−1 574,6	−1 435,9	134,3	124,2		
$CaSO_4, 2H_2O$	c	−2 022,6	−1 797,4	194,1	186		
$CaSiO_3$ (α)	c	−1 634,9	−1 549,7	81,9	85,3		
(β)	c	−1 628,4	−1 544,7	87,4	86,5		
	am	−1 601					
Carbone							
C (graphite)	c*	0	0	5,7	8,5		
(diamant)	c	1,9	2,9	2,4	6,1		
	g*	716,7	671,3	158	20,8		
CCl_4	liq	−135,4	−65,3	216,4	131,8	2,5	30
	g	−102,9	−60,6	309,7	83,3		
$CHCl_3$	liq	−134,5	−73,7	201,7	113,8	9,2	29,4
	g	−103,1	−70,4	295,6	65,7		
	aq	−143,5					
CH_4	g	−74,8	−50,8	186,2	35,3	0,9	8,2
	aq	−89	−34,4	83,7			
C_2H_2	g	226,7	209,2	200,8	43,9	3,8	17,6
	aq	211,5	217,1	123,4			
C_2H_4	g	52,3	68,1	219,5	43,6	3,4	13,5
	aq	36,4	81,3	122,2			
C_6H_6	liq	49	124,3	173,3			
	g	82,9	129,7	269,2			
$HCOO^-$	aq	−425,6	−351	92	−87,9		
HCOOH	liq	−424,7	−361,4	129	99	12,7	22,3
	g	−378,6					

<u>Hypothèse 1 : on ne connait pas K(298)</u>

$\Delta_f H°(298)$, S°(298)
des réactifs et des produits

Loi de Hess ↓

$\Delta_r H°(298), \Delta_r S°(298)$
de la réaction

Lois de Kirchhof ↓ Cp°des réactifs et des produits

$\Delta_r H°(T), \Delta_r S°(T)$ et donc $\Delta_r G°(T)$
de la réaction

Définition de K(T) (2e Loi de Vant Hoff) ↓

K(T)

Estimation d'une constante d'équilibre

Extrait de tables thermodynamiques pour des corps purs usuels :

Formule	Etat	ΔH_f^0	ΔG_f^0	S^0	Cp^0	ΔH_{fus}^0	ΔH_{vap}^0
		kJ.mol^{-1}		J.K^{-1}.mol^{-1}		kJ.mol^{-1}	
$Ca(NO_3)_2$	c	−938,4	−743,2	193,3	149,4	21,3	
$Ca(NO_3)_2, 2H_2O$	c	−1 540,8	−1 229,3	269,4			
$Ca(NO_3)_2, 3H_2O$	c	−1 838	−1 471,9	319,2			
$Ca(NO_3)_2, 4H_2O$	c	−2 132,3	−1 713,5	375,3			
CaO	c*	−635,1	−604	39,7	42,8	50,2	
$Ca(OH)_2$	c	−986,1	−898,6	83,4	87,5		
$Ca_3(PO_4)_2$ (α)	c	−4 109,9	−3 875,6	240,9	231,6		
(β)	c	−4 120,8	−3 884,8	236	227,8		
CaS	c	−482,4	−477,4	56,5	47,4		
$CaSO_4$ (anhydrite)	c	−1 434,1	−1 321,9	106,7	99,7	28	
(α)	c	−1 425,3	−1 313,5	108,4	100,2		
(β)	c	−1 420,8	−1 309	108,4	99		
$CaSO_4, 0{,}5H_2O$ (α)	c	−1 576,7	−1 436,8	130,5	119,4		
(β)	c	−1 574,6	−1 435,9	134,3	124,2		
$CaSO_4, 2H_2O$	c	−2 022,6	−1 797,4	194,1	186		
$CaSiO_3$ (α)	c	−1 634,9	−1 549,7	81,9	85,3		
(β)	c	−1 628,4	−1 544,7	87,4	86,5		
	am	−1 601					
Carbone							
C (graphite)	c*	0	0	5,7	8,5		
(diamant)	c	1,9	2,9	2,4	6,1		
	g*	716,7	671,3	158	20,8		
CCl_4	liq	−135,4	−65,3	216,4	131,8	2,5	30
	g	−102,9	−60,6	309,7	83,3		
$CHCl_3$	liq	−134,5	−73,7	201,7	113,8	9,2	29,4
	g	−103,1	−70,4	295,6	65,7		
	aq	−143,5					
CH_4	g	−74,8	−50,8	186,2	35,3	0,9	8,2
	aq	−89	−34,4	83,7			
C_2H_2	g	226,7	209,2	200,8	43,9	3,8	17,6
	aq	211,5	217,1	123,4			
C_2H_4	g	52,3	68,1	219,5	43,6	3,4	13,5
	aq	36,4	81,3	122,2			
C_6H_6	liq	49	124,3	173,3			
	g	82,9	129,7	269,2			
HCOO	aq	−425,6	−351	92	−87,9		
HCOOH	liq	−424,7	−361,4	129	99	12,7	22,3
	g	−378,6					

<u>Hypothèse 2 : on connait K(298)</u>
<u>et $\Delta_r H°$peu dépendant de T sur l'intervalle</u>

$\Delta_f H°(298)$
des réactifs et des produits

Loi de Hess

$\Delta_r H°(298)$
de la réaction

Intégration de la première loi de Vant Hoff

$$Ln\left(\frac{K(T)}{K(298)}\right) = -\frac{\Delta_r H°}{R}\cdot\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)$$

K(T)

Variance d'un système chimique à l'équilibre

C'est le nombre v de « degrés de liberté » du système chimique à l'équilibre, c'est-à-dire le nombre de paramètres intensifs parmi (p,T,x_{ij}) que l'on peut faire varier indépendamment sans modifier **<u>la nature de l'équilibre</u>**.

<u>exemples :</u>

- *Lorsqu'un système physico-chimique est monovariant (v=1), on peut faire varier la température T tout en restant dans un même type d'équilibre. Dans ce cas, le système a réagi en modifiant éventuellement p et les x_{ij} (composition des phases) mais le nombre de phases présentes n'aura pas été modifié.[c'est le cas d'un équilibre physique diphasé de corps pur]*

- *Dans le cas d'un système « zéro-variant », tous les paramètres intensifs sont déterminés. La modification d'un seul d'entre eux entrainera une rupture d'un ou plusieurs équilibres.[c'est le cas d'un corps pur à son point triple]*

La variance v se calcule grâce à la règle des phases de GIBBS :

$$v = (n - k - r) + 2 - \varphi$$

n : nombre d'entités chimiques différentes *(pouvant être présentes dans plusieurs phases)*
k: nombre d'équilibres chimiques réalisés
r : nombre de relations supplémentaires à l'équilibre *(dues à des proportions initiales particulières)*
φ : nombre de phases différentes *(chaque solide compte pour une phase car ils seront supposés non-miscibles)*

Déplacement d'équilibre d'un système chimique

Un déplacement d'équilibre n'est donc pas une RUPTURE d'équilibre.
Un équilibre est rompu par la disparition (ou l'apparition) d'une espèce ou d'une phase.

Lors d'un déplacement d'équilibre, les espèces présentes dans chacune des phases n'ont pas changé mais leurs fractions molaires (et/ou p, et/ou T) si.

Cas général :

Quand on modifie un paramètre intensif x de dx à partir d'un état d'équilibre physico-chimique et sans chercher à modifier les autres paramètres intensifs d'équilibre, le système va réagir pour tenter de retrouver une nouvelle position d'équilibre stable. L'affinité de la réaction chimique était nulle et elle redevient nulle par une transformation spontanée. Il suffit donc de connaitre le signe de la variation (fictive) dA(dx) d'affinité correspondant au déséquilibre dû à une modification dx si le système n'avait pas encore « réagi » gardant donc les mêmes valeurs des autres paramètres intensifs.
Ainsi :

- si dA(dx)>0 le sens de réaction spontanée sera $d\xi > 0$ soit le sens 1 (sens de l' « écriture »)
- si dA(dx)<0 le sens de réaction spontanée sera $d\xi < 0$ soit le sens 2 (sens contraire de l' « écriture »)
- si dA(dx)=0 le paramètre n'influe pas sur l'équilibre et ne devrait pas être comptabilisé dans la variance. *(exemples de T pour les réactions « athermiques », ou p pour des équilibres entre corps condensés…)*

Déplacement d'équilibre d'un système chimique

Cas de la température T :

Montrons que : $dA(dT) = \dfrac{\Delta_r H°(T)}{T} dT$

Ainsi si la réaction est **endothermique** dans le sens de l'écriture, elle sera favorisée si on cherche à augmenter la température d'équilibre :

$$\begin{cases} \Delta_r H°(T) > 0 \\ dT > 0 \end{cases} \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

Inversement, si la réaction est **exothermique** dans le sens de l'écriture, elle sera favorisée **dans le sens retour** si on cherche à augmenter la température d'équilibre :

$$\begin{cases} \Delta_r H°(T) < 0 \\ dT > 0 \end{cases} \Rightarrow dA < 0 \Rightarrow d\xi < 0$$

On remarque donc que le système réagit en s'opposant et donc en compensant (partiellement) la perturbation imposée par l'opérateur extérieur.
C'est ce qu'exprime **Lechatelier dans sa loi de « modération »** :

Énoncé : "lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet."

Déplacement d'équilibre d'un système chimique

Cas de la pression p :

Montrons que : $dA(dp) = -\frac{RT}{p}\Delta\nu_g .dp$

Ainsi si la réaction produit des gaz dans le sens de l'écriture, elle sera favorisée si on cherche à **diminuer** la pression d'équilibre :

$$\begin{cases} \Delta\nu_g > 0 \\ dp < 0 \end{cases} \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

Inversement, si la réaction consomme des gaz dans le sens de l'écriture, elle sera favorisée si on cherche à **augmenter** la pression d'équilibre :

$$\begin{cases} \Delta\nu_g < 0 \\ dp > 0 \end{cases} \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

On remarque donc que le système réagit en s'opposant et donc en compensant (partiellement) la perturbation imposée par l'opérateur extérieur.

C'est ce qu'exprime **Lechatelier dans sa loi de « modération »** :

Énoncé : "lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet."

Déplacement d'équilibre d'un système chimique

Cas des fractions molaires de constituants actifs :

Dans le cas de corps condensés tous seuls dans leur phase, on ne peut avoir autre chose que x=1 en présence de la phase : les fractions molaires ne sont plus des paramètres d'équilibre.

Dans le cas de solutés en solution aqueuse, les activités sont proportionnelles aux concentrations.
Ainsi l'augmentation d'une concentration de « réactif » sans modifier les autres ni la pression et la température serait accompagnée d'une diminution du quotient de réaction dQ<0 donc dA=-RTdQ/Q>0 : déplacement de l'équilibre dans le sens direct (1) de l'écriture.
L'augmentation d'une concentration de « produit » induira au contraire un déplacement d'équilibre dans le sens retour (2).

Dans le cas de gaz réactifs et/ou produits, on montrerait que la réponse n'est pas évidente et ne peut être « devinée » par la loi de modération de Lechâtelier : cela dépend des coefficients stoechiométriques (proportions réagissantes) et des quantités de matière initiales (proportions présentes initialement).