

Chapitre V : fonction enthalpie libre G

(Dr L. HAMMAL)

Introduction

Le deuxième principe de la thermodynamique permet de prévoir le sens de l'évolution des systèmes isolés : leur entropie ne peut qu'augmenter. Il fixe également la condition d'équilibre d'un système isolé : son entropie est maximum.

Les systèmes chimiques sont rarement isolés, ils sont le plus souvent fermés : ils échangent de l'énergie avec l'extérieur, en général à température et pression constantes. Il est donc important de préciser, pour ces systèmes, leur sens d'évolution et leur condition d'équilibre.

1) Enthalpie libre G

Lors d'une transformation irréversible d'un système isolé on a toujours :

$$Q_{\text{irrev}} < Q_{\text{rev}} \text{ et } W_{\text{irrev}} > W_{\text{rev}}$$

Appelons dG la différence : $(dQ_{\text{irrev}} - dQ_{\text{rev}})$, ou la différence : $(dW_{\text{rev}} - dW_{\text{irrev}})$, variation infinitésimale d'une fonction G ;

on sait que $dQ_{\text{rev}} = T.dS$ et que $\Delta H = Q_{\text{irrev}}$ à T et P constantes; on en déduit : $dG = dH - T.dS$,

soit : $dG = \Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ à T et P constantes

La fonction G , combinaison linéaire des fonctions d'état H , T et S (ou U , V , P , T , S), est aussi une fonction d'état qui peut se définir par la relation mathématique : $G = H - T.S$

Le critère d'évolution lié à cette fonction d'état G pour une transformation effectuée à température et pression constantes devient, par application du deuxième principe :

- pour une transformation réversible : $(\delta Q_{\text{irrev}} - \delta Q_{\text{rev}}) = dG = 0$, d'où $\Delta G = 0$: aucune modification des variables du système n'a lieu, le système est en état d'équilibre thermodynamique;

- pour une transformation irréversible, $dG < 0$, d'où $\Delta G < 0$, le système peut évoluer spontanément;

- pour le cas où $\Delta G > 0$, le système ne peut plus évoluer spontanément dans le sens considéré pour la transformation sans apport d'énergie de l'extérieur.

La fonction G exprime donc le critère de spontanéité des processus d'évolution des systèmes.

Exemples :

1) l'ozone se forme dans les hautes couches de l'atmosphère terrestre à partir de l'oxygène sous l'action du rayonnement ultra violet :

$3/2 \text{ O}_{2(g)} \rightarrow \text{O}_{3(g)} + \Delta G$ à pression atmosphérique et 298°K , c'est à dire dans les conditions standard, on trouve : $\Delta G_{298}^\circ = + 164 \text{ kJ/mol}$

Cela signifie que la réaction de formation de l'ozone n'est pas spontanée et qu'elle nécessite de l'énergie venant de l'extérieur : le rayonnement ultra violet.

2) l'eau se forme à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux selon :

$1/2 \text{ O}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \Delta G$ dans les conditions standard on trouve : $\Delta G_{298}^\circ = - 229 \text{ kJ/mol}$, ce qui signifie que cette réaction peut se produire spontanément sans apport d'énergie de

l'extérieur et en fournissant une importante quantité d'énergie; en réalité sa vitesse est infiniment lente dans les conditions standard et apparemment rien ne se passe : il s'agit d'un faux équilibre.

Remarque :

la fonction G permet de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système mais ne renseigne en rien sur l'aspect cinétique de la transformation.

A la pression atmosphérique l'eau s'évapore : la chaleur latente d'évaporation (ou d'ébullition) vaut : $\Delta H = + 40 \text{ kJ/mol}$

Comme la transformation s'accompagne d'une augmentation du désordre moléculaire, la variation d'entropie correspondante est positive et dans ce cas, ΔH et ΔS sont de même signe aux températures voisines du point d'ébullition sous la pression atmosphérique.

En utilisant ΔG , on peut retrouver la température d'ébullition de l'eau sachant que la variation d'entropie qui accompagne l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique vaut 107 J/mol .

$\Delta G < 0$; $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0$; $\Delta H < T \cdot \Delta S$, soit : $T > \Delta H / \Delta S$

On en déduit que l'ébullition de l'eau est spontanée pour les températures supérieures à 373°K sous la pression atmosphérique.

Remarque :

Pour une température inférieure à 373°K , l'eau liquide peut être en équilibre avec sa vapeur, mais pour une pression inférieure à la pression atmosphérique.

Cette pression d'équilibre est appelée pression de vapeur saturante à la température considérée.

L'exemple précédent est important dans la mesure où il montre que lorsque ΔH et ΔS sont de même signe, ΔG peut être positif ou négatif selon la température. Lorsque ΔG est positif, on dit que la transformation est endergonique tandis que dans le cas contraire elle est dite exergonique.

L'expression : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ montre que, à haute température l'entropie décide du sens de l'évolution du système alors qu'à basse température c'est l'enthalpie qui l'emporte.

Exemple : Considérons la réaction chimique suivante : $\text{SOCl}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{SO}_{2(g)} + 2 \text{HCl}_{(g)}$

La variation d'enthalpie libre standard est donnée par : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298 \cdot \Delta S^\circ = - 49,9 \text{ kJ/mol}$.

La spontanéité de cette réaction, de la gauche vers la droite, réside essentiellement dans le fait qu'il se forme une grande quantité de gaz et que par conséquent le désordre moléculaire s'accroît.

1-a) Enthalpie libre de formation

La fonction G étant une fonction d'état, on peut lui appliquer les mêmes règles qu'aux autres fonctions d'état telles que l'enthalpie ou l'entropie :

Pour n'importe quelle réaction, on a: réactifs \leftrightarrow produits ($aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$)

et $\Delta G_r = \sum G_{fP} - \sum G_{fRea}$ [$\Delta G_r = cG_{fC} + dG_{fD} - (aG_{fA} + bG_{fB})$]; ainsi, si la réaction étudiée est la formation d'un composé à partir des éléments, la variation d'enthalpie libre de la réaction représente sa variation d'enthalpie libre de formation. Si la réaction est faite dans les conditions standards, il s'agit de la variation d'enthalpie standard de formation.

Cas où on dispose des $\Delta H_{f,i}$ et $\Delta S_{f,i}$: $\Delta G_r = \Delta H_{f,i} + T \Delta S_{f,i}$

Cas où on la température de la réaction est différente à la température des données de la réaction : exemple réaction est à 400 K , les données sont à 298 K . ; $\Delta G_r(400) = \Delta H_r(400) + 400 \Delta S_r(400)$

$$\Delta G_r(400\text{K}) = \Delta H_r(298) + \int_{298}^{400} \sum \nu_i \cdot C_p dT - 400[(\Delta S_{298}) + \int_{298}^{400} \sum \nu_i \cdot C_p \frac{dT}{T}]$$

La condition $\Delta G_0 < 0$ est une condition de spontanéité nécessaire mais non suffisante. En effet, une réaction thermodynamiquement possible peut être infiniment lente.

Une réaction pour laquelle $\Delta G_0 < 0$ est dite **exergonique** ; elle est **endergonique** dans le cas contraire. On peut produire des réactions endergoniques à condition de leur fournir de l'énergie. Cette énergie peut avantageusement provenir d'une autre réaction suffisamment exergonique pour que la somme des deux processus ait la possibilité thermodynamique de se produire : les réactions sont dites couplées. Ce cas se rencontre fréquemment dans les processus biologiques.

Exemple : Déterminer à 25 °C le sens de la réaction suivante : $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$ à partir des données suivantes :

Composé	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CaO}_{(s)}$	$\text{CaCO}_{3(s)}$
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ})$	-395	-604	-1129
$S^\circ_{298} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	214	40	93
$C_p (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	36,8	42,7	82

Il faut calculer la variation d'enthalpie libre standard de la réaction :

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta G^\circ_f (\text{CaO}) + \Delta G^\circ_f (\text{CO}_2) - \Delta G^\circ_f (\text{CaCO}_3) = 130 \text{ kJ}$$

Cette valeur étant positive, la réaction ne peut évoluer que de la droite vers la gauche. On ne verra jamais dans les conditions standards du calcaire se transformer en chaux vive avec dégagement de gaz carbonique sinon toutes les carrières de calcaire et de marbre disparaîtraient !

1-b) Signification physique de ΔG

L'expression : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ montre que plus ΔH est négatif, plus ΔG est négatif

à T, ΔS constant : les transformations amenant le système d'un état de haute énergie à un état de basse énergie sont spontanées; elle montre aussi que plus ΔS est négatif, plus ΔG est négatif

à ΔH constant : une transformation au cours de laquelle le système passe d'un état ordonné à un état désordonné se produit spontanément.

A température et pression constantes, deux forces motrices gouvernent l'évolution du système : d'une part une force tendant vers l'enthalpie minimale, d'autre part une force tendant vers l'entropie maximale. La fonction enthalpie libre représente simultanément ces deux tendances.

1-c) Etude de la fonction enthalpie libre (Expression différentielle)

L'enthalpie libre G s'exprime en fonction des autres fonctions thermodynamiques par la relation :

$$G = H - T.S = U + P.V - T.S$$

$$dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

or $dW = -P.dV$ et $dQ = T.dS$ pour un processus réversible

$$\text{soit : } dU = dQ - P.dV = T.dS - P.dV$$

A Température T constante : $dG = VdP \Rightarrow \Delta G = \int V dP$

A pression P constante : $dG = -S dT \Rightarrow \Delta G = - \int S dT$

$$dG = V.dP - S.dT \text{ dans le cas d'une réaction chimique } \Rightarrow dG = V.dP - S.dT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

si on travail à T, P constantes $\Rightarrow dG_{\text{système}} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$; $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = dG_{\text{réaction}}$

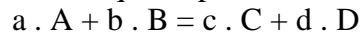
Si l'on suppose que la transformation isotherme intéresse n moles de gaz parfait, on peut écrire : $\Delta G = G_2 - G_1 = VdP$.

et si le gaz est parfait par hypothèse, on en déduit, avec $V = (n.R.T)/P$: $\Delta G = n.R.T.Ln(P_2/P_1)$

si $P_1 = 1$ atmosphère, ce qui correspond aux conditions standard: $\Delta G = G_{T,P_2} - G_T^\circ = n.R.T.Ln P_2$

L'équilibre chimique

Exemple : Considérons une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits :



à température constante; à l'état initial il y a a moles de A et b moles de B aux pressions partielles P_A et P_B respectivement; à l'état final il y a c moles de C et d moles de D aux pressions partielles P_C et P_D respectivement.

$$\Delta G_T = G_T(\text{état final}) - G_T(\text{état initial})$$

$$\text{avec } G_T(\text{état initial}) = a \cdot G_T^\circ(A) + a.R.T.Ln P_A + b \cdot G_T^\circ(B) + b.R.T.Ln P_B$$

$$\text{et } G_T(\text{état final}) = c \cdot G_T^\circ(C) + c.R.T.Ln P_C + d \cdot G_T^\circ(D) + d.R.T.Ln P_D$$

$$\text{avec pour chaque gaz, sous la pression totale } P_0: \Delta G_T = \Delta G_T^\circ + R.T.Ln [(P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b)]$$

$$\text{avec : } \Delta G_T^\circ = c \cdot G_T^\circ(C) + d \cdot G_T^\circ(D) - a \cdot G_T^\circ(A) - b \cdot G_T^\circ(B)$$

Le critère d'évolution spontanée de la réaction est : $\Delta G < 0$ pour la réaction se produisant de la gauche vers la droite; si $\Delta G = 0$ la réaction est à l'équilibre et dans ces conditions :

$$\Delta G_T^\circ = - R.T.Ln K_P \text{ où } K_P = [(P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b)] \text{ est la constante d'équilibre en fonction}$$

des pressions partielles. La constante d'équilibre ne dépend que de la température et elle n'a pas

$$\text{de dimension. } K_P = e^{\frac{-\Delta G_T^\circ}{RT}}$$

Exemple : A 298 K, 100 moles de NH_3 , 50 moles de N_2 et 70 moles de H_2 sont mélangées sous la pression totale de 700 bar. L'enthalpie libre standard de la réaction : $1/2 N_2 + 3/2 H_2 \leftrightarrow NH_3$, qui est aussi l'enthalpie libre standard de formation de l'ammoniac, est égale à -17,1 kJ. L'enthalpie libre de la réaction sous une pression totale de 700 bar est alors :

$$\Delta G_{298} = \Delta G_{298}^\circ + RT.Ln \left(\frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{3/2}} \right)$$

Les pressions partielles sont égales à :

$$P_{NH_3} = \left(\frac{nNH_3}{nNH_3 + nN_2 + nH_2} \right) * 1bar = 318bar$$

$$P_{N_2} = \left(\frac{nN_2}{nNH_3 + nN_2 + nH_2} \right) * 1bar = 159bar$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{nH_2}{nNH_3 + nN_2 + nH_2} \right) * 1bar = 223bar$$

$$\Delta G_{298} = -17100 + 8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{318}{159^{1/2} \times 223^{3/2}} \right) = -29200 \text{ J}$$

1-d) Conséquences de la relation $\Delta G^\circ = -R.T.Ln K_p$

Lorsque $\Delta G^\circ < 0$ la transformation des réactifs à l'état standard en produits à l'état standard est spontanée.

LOI D'ACTION DE MASSE EN PHASE GAZEUSE

Si l'équilibre de la réaction en phase gazeuse $A + b \cdot B \leftrightarrow xX + yY$ est atteint, alors son enthalpie libre ΔG est nulle, ce qui se traduit par :

$$\Delta G = \Delta G_T^\circ + R.T.Ln \left(\frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \right) = 0 \text{ soit } Ln \left(\frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \right) = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Puisque ΔG_T° est une constante à une température T, le premier membre de cette équation est donc constant et par conséquent les pressions partielles sont fixées.

On note : $K_p = \left(\frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \right)$ la constante d'équilibre de la réaction à température T envisagée

Cette constante K_p peut donc être calculée à partir de la relation $Ln K_p = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$

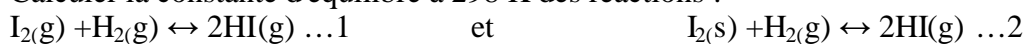
On énonce ce résultat sous le nom de « loi d'action de masse »

Exemple :

A partir des données suivantes :

Composé	I ₂ s	I ₂ g	H ₂ g	HIg
$\Delta G_f^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$				
$\Delta G_f^\circ (\text{kJ. Mol}^{-1})$	0	19,4	0	1,30

Calculer la constante d'équilibre à 298 K des réactions :



$$\text{On en déduit } Ln K_{p,1} = \frac{16800}{8,314.298} = 6,78 \quad \text{et} \quad Ln K_{p,2} = \frac{2600}{8,314.298} = -1,05$$

Soit : $K_{p,1} = 881$ et $K_{p,2} = 0,35$ tels que : $K_{p,1} = \frac{P_{HI}^2}{P_{I_2} P_{H_2}}$; $K_{p,2} = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}}$

La loi d'action de masse peut s'exprimer en fonction des concentrations. On sait en effet que la pression partielle d'un gaz parfait est égale à $P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{V} RT = [i]RT$

On peut donc écrire la constante d'équilibre K_p sous la forme :

$$K_P = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(x+y)-(a+b)}$$

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$$

Le terme en RT est une constante à une température donnée. Il est donc possible de définir une

constante d'équilibre K_c telle que : $K_c = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$

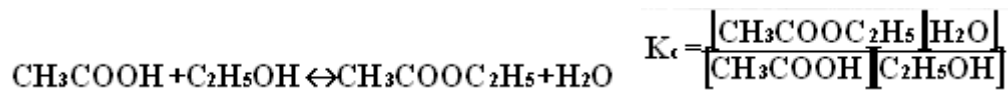
EXTENSION DE LA LOI D'ACTION DE MASSE AUX SOLUTIONS IDEALES

Un mélange de gaz parfaits et une solution aqueuse sont des systèmes très différents du point de vue physique. En particulier, les interactions entre particules sont très fortes dans le cas des solutions, très faibles pour les molécules gazeuses (en dehors des chocs).

Cependant, l'expérience permet de considérer que l'enthalpie libre des corps en solution très diluée suit des lois mathématiquement semblables à celles des mélanges de gaz parfaits : **de telles solutions aqueuses diluées sont dites idéales.**

Dans ce cas il n'est plus possible de parler en termes de pressions partielles ; mais la loi d'action de masse exprimée en fonction des concentrations peut être utilisée pour des réactions mettant en jeu des molécules ou des ions en solution.

On exprimera ainsi la constante d'équilibre de la réaction d'estérification à l'état liquide de la façon suivante :



potentiel chimique μ°

Cette fonction dépend à la fois du corps considéré et de l'influence des autres corps présents dans

le mélange. On pourra donc écrire : $G = \sum_i n_i \mu_i$

On exprimera le potentiel chimique d'une espèce i par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$$

où μ_i° est le potentiel chimique standard de l'espèce i.

INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE SUR L'EQUILIBRE

Prenons une réaction en phase gazeuse du type : $A + B \leftrightarrow C$

La variation d'enthalpie libre de cette réaction s'écrit : $\Delta G = \Delta G_T^\circ + R.T.\ln\left(\frac{P_C}{P_A P_B}\right)$

A l'équilibre thermodynamique, cette variation est nulle de sorte que : $\ln\left(\frac{P_C}{P_A P_B}\right) = \ln K_p$

$$= -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

On remarque donc que K_p est indépendante de la pression totale et ne varie qu'avec la température.

Si on exprime les pressions partielles en fonction des nombres de moles de chacun des constituants et de la pression totale p, alors :

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}\right) P_T = \left(\frac{n_A}{n_T}\right) P_T$$

$$P_B = \left(\frac{n_B}{n_A + n_B + n_C}\right) P_T = \left(\frac{n_B}{n_T}\right) P_T$$

$$P_C = \left(\frac{n_C}{n_A + n_B + n_C}\right) P_T = \left(\frac{n_C}{n_T}\right) P_T \quad \text{d'où : } K_p = \left(\frac{n_C n_T}{n_A n_B P_T}\right) = \left(\frac{n_C}{n_A n_B}\right) \left(\frac{n_T}{P_T}\right)$$

Si on double la pression totale p à température constante, pour que l'équilibre soit conservé la valeur de K_p doit rester la même ce qui nécessite des nombres de moles des constituants différents des valeurs précédentes. Le système va donc évoluer de façon que l'expression

$\left(\frac{n_C}{n_A n_B}\right)$ double, le nombre de moles total n_T étant invariable. Il faut donc que le numérateur

augmente au détriment du dénominateur, c'est à dire que l'évolution du système se fera dans le sens d'une augmentation du constituant C (de la gauche vers la droite) ou encore dans le sens d'une diminution de la variation du nombre de molécules gazeuses (on passe en effet de deux moles à gauche de la réaction à une mole à droite) et par conséquent du volume gazeux.

Cette loi qualitative a été énoncée par Le Chatelier à la fin du XIXème siècle sous le nom de principe de modération : " La nature fait en sorte de s'opposer à toute contrainte extérieure "

Quand la pression totale augmente à température constante, le système évolue naturellement dans le sens qui entraîne une diminution du volume du système et inversement

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'EQUILIBRE (équation de Van't Hoff)

Dans l'expression $\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$ la température intervient au numérateur et au dénominateur du second membre. Or la variation d'enthalpie libre standard d'une réaction à pression constante s'écrit aussi : $\Delta G_T^0 = \sum \gamma_{\text{produits}} \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum \gamma_{\text{réactifs}} \Delta G_f^0(\text{réactifs}) = \Delta G_{298}^0 - \Delta S^0 \Delta T$

$$\Delta G_T^0 = \sum \nu_{\text{produits}} \Delta G_f^0(\text{produits}) - \sum \nu_{\text{réactifs}} \Delta G_f^0(\text{réactifs}) = \Delta G_{298}^0 - \Delta S^0 \Delta T$$

Il apparaît donc que : $\frac{d(\Delta G_T^0)}{dT} = -\Delta S^0$

En dérivant $\ln(K_p)$ par rapport à T, on obtient :

$$\frac{d}{dT} \ln(K_p) = \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^0}{RT} \right) = \frac{1}{RT^2} \Delta G_T^0 - \frac{1}{RT} \frac{d}{dT} \Delta G_T^0 = \frac{1}{RT^2} \Delta G_T^0 + \frac{1}{RT} \Delta S_0 = \frac{1}{RT^2} (\Delta G_T^0 + T \Delta S_0)$$

On sait par ailleurs que : $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_0$ ce qui permet d'écrire : $\frac{d}{dT} \ln(K_p) = \left(\frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \right)$

équation de Van't Hoff

$$\ln K_p(T_2) - \ln K_p(T_1) = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si la température augmente à pression constante, alors il faut considérer le signe de la variation d'enthalpie :

- Pour une réaction exothermique ($\Delta H < 0$), le second membre diminue et K_p également.
- Pour une réaction endothermique ($\Delta H > 0$), le second membre augmente et K_p également.

Cette loi qualitative a aussi été énoncée par Le Chatelier à la fin du XIX^{ème} siècle sous le même nom de principe de modération :

" La nature fait en sorte de s'opposer à toute contrainte extérieure "

Quand la température augmente à pression constante, le système évolue naturellement dans le sens de la réaction endothermique (on apporte de l'énergie que le système consomme). Inversement, quand la température diminue à pression constante, le système évolue naturellement dans le sens de la réaction exothermique..

INFLUENCE DE L'ADDITION D'UN DES CONSTITUANTS SUR L'EQUILIBRE

Si on ajoute de l'espèce A à l'équilibre $A + B \leftrightarrow C$ en maintenant la pression et la température constantes, alors l'équilibre va se déplacer dans le sens qui tend à faire disparaître le produit

ajouté. En effet K_p reste constant à p et T constantes et par suite l'ajout de A correspond à une augmentation du nombre n_A de moles de A . Le dénominateur de K_p augmentant, son numérateur doit aussi augmenter, d'où un plus grand nombre de moles de C .

Selon le principe de Le Chatelier, toute addition d'un des constituants provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens de la disparition de l'espèce ajoutée.

INFLUENCE DE L'ADDITION D'UNE ESPECE INERTE SUR L'EQUILIBRE

Si on ajoute à p et T constantes un gaz inerte (qui ne réagira donc pas avec les constituants de l'équilibre), les nombres de moles de chacun des constituants restent inchangés ; seul varie le nombre total de moles. Tout se passe comme si le volume augmentait, ce qui est équivalent à une diminution de pression. Le système va donc évoluer dans le sens d'une augmentation du nombre de moles.

Exemple 1 : action de la température : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ $\Delta H = -92 \text{ kJ/mol}$ Une élévation de température déplace l'équilibre vers la gauche.

* $2HI = H_2 + I_2$ $\Delta H = +52 \text{ kJ/mol}$ Une élévation de température déplace l'équilibre vers la droite.

Exemple 2 : action de la pression : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ Une élévation de pression déplace l'équilibre vers la droite.

* $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$ Une élévation de pression déplace l'équilibre vers la gauche.

* $N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$ Une élévation de pression n'a aucune influence ($\Delta n = 0$).

* $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ Une élévation de pression déplace l'équilibre vers la gauche.