

Cours Thermodynamique Chimique

Pr. D. E. Hadj Boussaad - Univ. Blida

Chapitre IV. Equilibres Chimiques

ΔS° est > 0 et grande car, on passe du solide à solide + gaz : L'état final est moins ordonné que l'état initial.

• Enthalpie libre G :

On a vu :

$\Delta S > 0 \Rightarrow$ processus spontané } pour les systèmes
 $\Delta S = 0 \Rightarrow$ " réversible } isolés

- qui font intervenir les systèmes étudiés et leur environnement.

- L'introduction de critères uniquement liés aux systèmes étudiés est souhaitable.

- D'où deux autres fonctions thermodynamiques (nouvelles) qui permettent d'atteindre ce but.

Il s'agit de : • d'enthalpie libre F.

• " " G.

→ L'enthalpie libre G ou fonction de Gibbs définie par :

fonction d'état

$$G = H - TS = \underbrace{(U + PV)}_H - TS$$

se souvenir de : $Q_p = Q_v + \Delta n RT$
 $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

on écrit :

$$dG = dH - Tds - SdT = (dU + PdV + VdP) - Tds - SdT$$

$$dQ = dH = \sum \frac{dQ}{dU} + VdP$$

→ L'énergie libre F ou fonction de Helmholtz, définie par :

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - Tds - SdT$$

soit un système fermé siège d'une transformation thermodynamique à $T = \text{cte}$.

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \overbrace{\delta Q + \delta W}^{\delta Q + \delta W} - PdV \rightarrow \text{car } dH = \underbrace{dU}_{\delta Q} + VdP + \cancel{PdV} \\ dT = 0 \end{array} \right.$$

On a dans ce cas :

$$dG = dH - Tds = (\delta Q + VdP) - Tds$$

$$dF = dU - Tds = (\delta Q - PdV) - Tds$$

et pour une transformation finie :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \Delta F = \Delta U - T\Delta S \end{array} \right.$$

- D'après le 2^{ème} principe de la thermodynamique les transformations permises sont telle que :

- Pour les processus réversible - Pour les processus irréversible -

$$ds = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

$$ds > \frac{\delta Q_{\text{irrév}}}{T}$$

$$Tds = \delta Q_{\text{rév}}$$

$$Tds > \delta Q_{\text{irrév}}$$

Si la transformation est effectuée à $T = \text{cte}$ et à $P = \text{cte}$ on aura :

- Processus réversible -

- Processus irréversible -

$$\delta Q_p - T ds = 0$$

$$dH - T ds = 0$$

soit $dG = 0$

$$\delta Q_p - T ds < 0$$

$$dH - T ds < 0$$

$$dG < 0$$

et pour une transformation finie :

$$Q_p - T \Delta S = 0$$

$$\Delta H - T \Delta S = 0$$

$$\Delta G = 0$$

$$Q_p - T \Delta S < 0$$

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

$$\Delta G < 0$$

Si la transformation est effectués à $T = cte$ et à $V = cte$
on aura :

$$\delta Q_v - T ds = 0$$

$$dU - T ds = 0$$

$$dF = 0$$

$$\delta Q_v - T ds < 0$$

$$dU - T ds < 0$$

$$dF < 0$$

et pour une transformation finie :

$$Q_v - T \Delta S = 0$$

$$\Delta U - T \Delta S = 0$$

$$\Delta F = 0$$

$$Q_v - T \Delta S < 0$$

$$\Delta U - T \Delta S < 0$$

$$\Delta F < 0$$

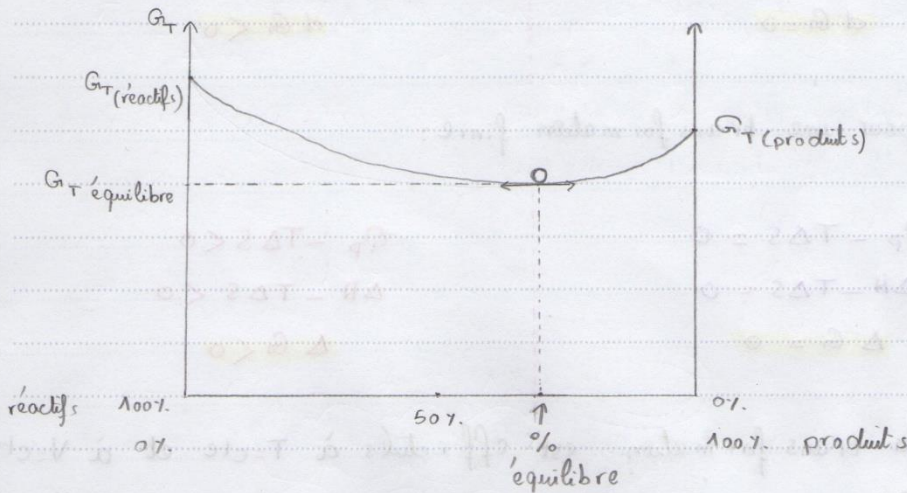
Les critères d'équilibres: Les critères de spontanéité:

$$\Delta G = 0 \rightarrow T = cte \text{ et } P = cte \leftarrow \Delta G < 0$$

$$\Delta F = 0 \rightarrow T = cte \text{ et } P = cte \leftarrow \Delta F < 0$$

* Enthalpie libre et évolution des réactions chimiques :

Soit le schéma qui représente l'enthalpie libre de système en fonction des proportions de réactifs ou de produits :



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

	Signe			Conclusion
	ΔH	ΔS	ΔG	
1	-	+ ↗	-	Transf. spontanée
2	+	- ↘	+	" non spontanée
3	-	- ↘	?	" spontanée à basse température
4	+	+ ↗	?	" spontanée à température élevée

Calcul de la variation d'enthalpie libre lors d'une réaction chimique :

G f^t d'état : $\Delta G = \sum \Delta G_{\text{(produits)}} - \sum \Delta G_{\text{(réactifs)}}$

Lors d'une réaction chimique ⇒ dépend

de l'état physique des produits et des réactifs.

Enthalpie libre standard de formation

$$\Delta G_{\text{FT}}^{\circ} = 0 \text{ pr tt élément} \quad \Delta G_{\text{T}}^{\circ} = \sum \Delta G_{\text{F.T.}}(\text{produits}) - \sum \Delta G_{\text{F.T.}}(\text{réactifs})$$

- Signification physique de la variation d'enthalpie libre ΔG :

cas d'énergie échangée entre 1 système et le milieu extérieur au cours d'une transformation \Rightarrow qui n'est pas seulement de l'énergie mécanique.

cas d'une pile siège d'une réaction d'oxydo-réduction qui fournit de l'énergie électrique au milieu extérieur.

On suppose la transformation réversible et à T et P = cte.

$$\Rightarrow \text{travail} : W_{\text{rév}} = W_{\text{mécanique}} + W_{\text{rév}}(\text{électrique})$$

$$W_{\text{rév}} = -P \Delta V + W'_{\text{rév}}$$

$$\text{à } T = \text{cte} : \downarrow$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

or

$$\text{à } P = \text{cte} : \downarrow$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

$$\text{d'où} : \Delta G = \Delta U + P \Delta V - T \Delta S$$

$$\rightarrow \Delta U = W'_{\text{rév}} + Q_{\text{rév}} \quad \text{et} \quad Q_{\text{rév}} = T \Delta S$$

$$\Delta G \text{ devient} : \Delta G = W'_{\text{rév}} + Q_{\text{rév}} + P \Delta V - T \Delta S$$

et

$$\Delta G = -P \Delta V + W'_{\text{rév}} + T \Delta S + P \Delta V - T \Delta S$$

donc

$$\Delta G = W_{\text{rév}}$$

travail électrique

$w_{\text{rév}}$ = produit charge électrique mise en jeu par la différence de potentiel entre le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

$$w_{\text{rév}} = n F \times \Delta E$$

$n F$ = charge, soit $n \times 96500$ cb
 ΔE = différence de potentiel (Volt)

Pour respecter les conventions de la thermodynamique
1 pile \Rightarrow générateur de courant \Rightarrow fournit du travail au milieu ext.

$$\Rightarrow w_{\text{rév}} \text{ doit être } < 0$$

donc : $w_{\text{rév}} = -n F \cdot \Delta E$

d'où : $\Delta G = -n F \Delta E$

Variation de l'enthalpie libre molaire d'un corps pur avec T et P :

Pour une transformation thermomécanique, on a vu que $dG \Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - Tds - sdT$
or $\delta w = -PdV$ et si la transformation est réversible

$$\delta Q = +Tds$$

$$\Rightarrow \Delta G = -PdV + Tds + PdV + VdP - Tds - sdT$$

$$dG = VdP - sdT$$

Si $P = \text{cte} \Rightarrow dP = 0$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S$$

Si $T = \text{cte} \Rightarrow dT = 0$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T = V$$

- 1 mole d'un gaz parfait : $T = \text{cte}$, P varie, $PV = nRT$

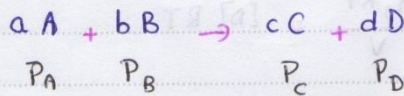
$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} V dP = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \ln \frac{P_2}{P_1} \times RT$$

Si $P_1 = P_{\text{atm}}$:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln P_2$$

$$G_2^{Pf} = G_1^\circ + RT \ln P_2$$

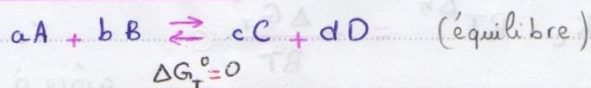
* Les équilibre chimiques : $T = \text{cte}$



$$\Delta G = \underbrace{\Delta G_T^\circ}_{\Delta G^\circ} + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

ΔG° à l'état standard est cte.

* Loi d'action de masse :



$$0 = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad \ln x = \log x$$

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

$$\ln K_p(T) = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad \text{par 1 mole}$$

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

$K_p = c^{te}$ d'équilibre
grâce à la pression.

$$PV = nRT$$

$$[A] = \frac{n_A}{V}$$

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} = [A] RT$$

$$[B] = \frac{n_B}{V}$$

$$P_B = \frac{n_B RT}{V} = [B] RT$$

$$[C] = \frac{n_C}{V}$$

$$P_C = \frac{n_C RT}{V} = [C] RT$$

$$[D] = \frac{n_D}{V}$$

$$P_D = \frac{n_D RT}{V} = [D] RT$$

$$\ln \frac{[C]^c (RT)^c \times [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \times [B]^b (RT)^b} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$\ln \underbrace{\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}}_{K_c} \times RT \frac{(c+d)-(a+b)}{\Delta n} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

$$K_c \cdot RT^{\Delta n} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad K_c = c^{te} \text{ d'équilibre}$$

grâce à la concentration

$$[A] = \frac{n_A}{V} \quad x_A = \frac{n_A}{N} \quad P_A = \frac{n_A}{N} P$$

$$[B] = \frac{n_B}{V} \quad x_B = \frac{n_B}{N} \quad P_B = \frac{n_B}{N} P$$

$$[C] = \frac{n_C}{V} \quad x_C = \frac{n_C}{N} \quad P_C = \frac{n_C}{N} P$$

$$[D] = \frac{n_D}{V} \quad x_D = \frac{n_D}{N} \quad P_D = \frac{n_D}{N} P$$

$K_x =$
cte
d'équilibre
grâce au
fact. molaire

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

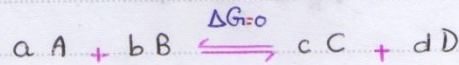
* Loi de déplacement d'équilibre :

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

$$\ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$$

Loi du déplacement d'équilibre

Soit :



à l'équilibre on a :

P: pression partielle

$$\log \left(\frac{P^c_C - P^d_D}{P^a_A - P^b_B} \right) = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \log K_p$$

Dans ce cas, le système va évoluer pour atteindre un nouvel équilibre c'est ce qu'on appelle "déplacement d'équilibre".

• Variation de K_p avec T :

Nous avons : $\log K_p = - \frac{\Delta G_T^\circ}{RT}$

$$\frac{d \log K_p}{dT} = - \frac{d \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right)}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)}{dT}$$

En tenant compte que ΔG_T° est une fonction de T, on a :

$$\frac{d \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d \Delta G_T^\circ}{dT}$$

Or la relation suivante : $dG = VdP - SdT$

$$P = \text{cte} \Rightarrow dG = -SdT$$

$$\text{ou } \left(\frac{dG}{dT} \right)_P = -S$$

d'où :

$$\frac{d \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta G_T^\circ}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{d \Delta G_T^\circ}{dT} = - \frac{\Delta G_T^\circ + T \Delta S_T^\circ}{T^2}$$

Puisque

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad \text{à } T \text{ on aura } \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$

La loi de variation de $\log K_p$, avec T s'écrit alors :

$$\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \quad \text{Equation de Van't Hoff}$$

Si $\Delta H_T^\circ > 0 \Rightarrow$ réaction endotherme et $\left(\frac{d \log K_p}{dT} \right) > 0$;
la cte K est donc une fonction croissante avec T .

Si la réaction est exothermique :

$$\Delta H_T^\circ < 0 \Rightarrow K \downarrow \text{ si } T \uparrow$$

Dans les 2 cas, il y a variation des concentrations des composés présents à l'équilibre.

Sens qualitatif de cette variation

- Si $T \uparrow \rightarrow$ rupture d' \rightarrow sens endotherme
 - Si $T \downarrow \rightarrow$ rupture d' \rightarrow sens exotherme
- } Loi de Le Chatelier

L'équation de Van't Hoff peut être intégrée entre T_1 et T_2 , d'où :

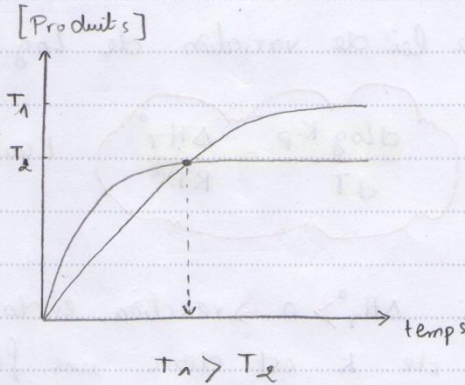
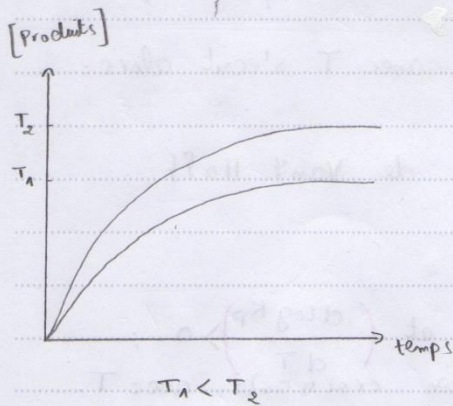
$$\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} \Rightarrow \log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2} dT$$

Si l'intervalle $T_1 \leftrightarrow T_2$ est petit $\Rightarrow \Delta H_T^\circ = \text{cte}$

$$\log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(\frac{-1}{T} \right)_{T_1}^{T_2}$$

$$\log a = 2,3 \log a^{10}$$

$$\Rightarrow \log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{1}{2,3} \frac{\Delta H_T^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



* Influence de la pression sur les déplacement de l'équilibre :



Question : Quelle est l'influence de P sur l'équilibre à $T = cte$?

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} = K_p P^{-\Delta n} \quad \text{à } T = cte \Rightarrow \frac{\delta \log K_x}{\delta P} = -\frac{\Delta n}{P}$$

• Si $\Delta n = 0 \Rightarrow$ la variation de P \nrightarrow déplacement d'équilibre

puisque $\frac{\delta \log K_x}{\delta P} = 0$

• Si $\Delta n \neq 0 \Rightarrow$ il y a déplacement :

$$\frac{\delta \log K_x}{\delta P} < 0$$



$$\Delta n > 0$$



i.e. $\frac{\delta \log K_x}{\delta P} < 0$



$\log K_x$ et K_x \uparrow de P



Le système → pour atteindre un nouvel état d'équilibre où $\frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$ est plus petit que celui de l'état d'équilibre initial.

ou

$$\frac{\delta \log K_x}{\delta P} > 0$$



$$\Delta n < 0$$



i.e. $\frac{\delta \log K_x}{\delta P} > 0$



K_x \uparrow de P



idem.

à une \uparrow de P le système réagit ⇒ sens (1) modère la perturbation ⇒ \downarrow du nbr de moles.

Le système → sens (2) à une \uparrow de P, le système réagit dans le sens d'une \downarrow du nbr de moles qui modère l' \uparrow de P imposée.

Inversement le système réagit à une \downarrow de P dans le sens qui correspond à une \uparrow de nbr total de moles.

* Influence d'une modification de composition sur le déplacement de l'équilibre :

• Modification de composition à T et P = cte :

Effet si on ajoute un des constituants de la réaction ?? à T = cte et P = cte

$$K_x = \frac{x_c^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} = \frac{n_c^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot N^{-\Delta n} = cte$$

Si $\Delta n = 0$, et si on ajoute un constant \Rightarrow le système réagit dans puisque : $\frac{n_c^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b}$, doit rester cte.

Si $\Delta n > 0$ et que l'on ajoute un des constants A ou B n_A ou $n_B \uparrow$ d'où $\frac{n_c^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \downarrow$ et $N^{-\Delta n} \downarrow$

Le système réagit de façon à compenser ces effets jusqu'à ce que le produit $\frac{n_c^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \cdot N^{-\Delta n}$ redevienne = K_x .

déplacement de l'équilibre \rightarrow sens 1 \Rightarrow correspond à la disparition du constituant ajouté.

Si dans les m conditions on ajoute C ou D, $\frac{n_c^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \uparrow$ alors que $N^{-\Delta n} \downarrow$.

Il n'est pas possible de prévoir les sens de l'évolution du système.

En général, le système suit la loi de modération et réagit dans le sens 2 qui correspond à la \downarrow des constituants ajoutés.

Si $\Delta n < 0$ le système réagit de façon à modérer l' \uparrow du nbr de moles des constituants ajoutés (généralement).

* Equilibre entre phases pour 1 corps pur et diagramme d'état:

1 mole
corps pur

il suffit de connaître
2 variables d'état

Pour que le :

systeme soit
bien défini

état physique
donné

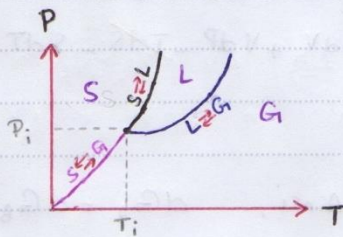
exp:

état gazeux

pet T définit

connaissance état
du système

Si on porte P en fonction de T :



l'état système \Rightarrow représenté par
1 point

solide \Rightarrow liquide \Rightarrow gaz

point triplet 3 types d'état S, L, G.

* Equation de Clapeyron:

Soit 1 corps pur en équilibre entre deux phases

ex: solide - liquide ou liquide - gaz

Phase A \rightleftharpoons Phase B

(1 mole)

G_A

G_B

À l'équilibre, on a $\Delta G_T^P = 0 = G_B - G_A = 0$

À la température $T' = T + dT$ et à la pression $P' = P + dP$. d'où : $\Delta G_{T'}^{P'} = G_B' - G_A' = 0$

Si on pose :

$$G_B' = (G_B + dG_B) \quad \text{et} \quad G_A' = (G_A + dG_A)$$

alors :

$$\begin{aligned} \Delta G_{T'}^{P'} &= (G_B + dG_B) - (G_A + dG_A) = 0 \\ &= \underbrace{(G_B - G_A)}_0 + dG_B - dG_A = 0 \end{aligned}$$

d'où :

$$dG_A = dG_B$$

Pour 1 transformation réversible : $G = U + PV - TS$

$$\text{et} \quad dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$= (\delta Q_{\text{rév}} - P dV) + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$= V dP - S dT$$

On en déduit :

$$dG_A = V_A dP - S_A dT \quad \left. \begin{array}{l} \text{Ainsi,} \\ \text{et} \end{array} \right\} dG_A = dG_B$$

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT$$

$$(V_A - V_B) dP = (S_A - S_B) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{S_B - S_A}{V_B - V_A}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} : \text{Si on veut connaître } \frac{dP}{dT} \text{ à } T \text{ et } P$$

déterminées à l'équilibre.

On écrit :

$$S_B - S_A = \Delta S = \frac{Q_P}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

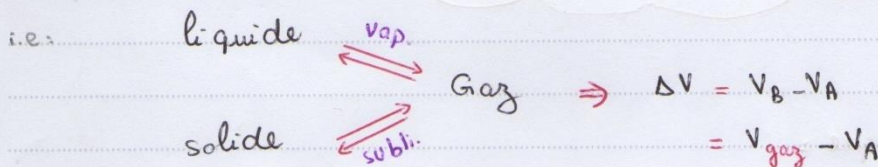
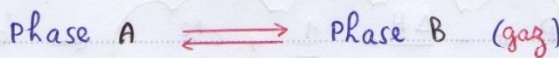
chaleur latente de chgt. d'état.

d'où :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

équation de Clapeyron
variation de volume

⇒ Cas particulier : où dans l'équilibre :



→ or en général V d'un mole de gaz $\gg \gg$ V d'un mole de solide ou liquide.

Soit : $V_{\text{gaz}} \gg V_A$

Ce qui fait que l'équation de Clapeyron devient :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T V_{\text{gaz}}}$$

Si le gaz est parfait : $V_{\text{gaz}} = \frac{RT}{P}$ pour 1 mole de corps pur ($n=1$)

d'où :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \frac{1}{RT} = \frac{P \cdot \Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT \Rightarrow d \log P = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT$$

Nous obtenons une loi qui lie P_{vapeur} en équilibre avec le liquide à T de l'équilibre.

$$\log P = - \frac{\Delta H}{2,3 R} \frac{1}{T} + cte$$

← équation de
CLAUSIUS CLAPEYRON

Remarque :

Pour de nombreux corps pur ΔH de sublimation ou de vaporisation est cte dans un large intervalle de température. On aura alors

$$d \log P = \frac{\Delta H}{R} d \left(\frac{1}{T} \right)$$

intégré :

$$\log \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$