

# Équilibre thermodynamique

## Introduction

La thermodynamique est l'étude des états d'équilibre d'un système dans lequel il y a transformations d'énergie. Les premier et deuxième principes de la thermodynamique nous ont permis de développer plusieurs critères d'équilibre. Par exemple, le critère de spontanéité (ou d'équilibre) basé sur le deuxième principe de la thermodynamique dans lequel seul le travail associé au changement de volume du système (aucun travail chimique) avait été considéré s'est énoncé comme suit :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$dU + pdV - TdS \leq 0$$

où l'égalité est vérifiée dans le cas d'une transformation réalisée à quasi-équilibre. Si le processus se réalise à volume et à entropie constants ( $dV = dS = 0$ ), alors le système tend vers un état d'équilibre dans lequel l'énergie est minimum :

$$(dU)_{V,S} \leq 0$$

Dans le cas d'un processus se réalisant à énergie interne et à volume constants ( $dU = dV = 0$ ), alors on a le critère suivant  $(dS)_{V,U} \geq 0$  et l'état d'équilibre sera celui dans lequel l'entropie est maximum. Nous avons également vu que le critère universel de spontanéité est donné par :

$$(dS)_{univ} = (dS)_{sys} + (dS)_{ext} \geq 0$$

Ces critères sont très peu utilisés lors de l'étude d'une réaction chimique ou d'un changement de phase, puisque ces transformations ne se réalisent jamais à énergie ou à entropie constantes. D'autre part, le calcul de la variation de l'entropie de l'univers est possible lorsqu'on peut imaginer un processus réversible qui amène le système de l'état initial à l'état final, et pour faire cela, on doit connaître l'équation d'état des réactifs et des produits, ce qui est rarement le cas (gaz réel).

Pour la majorité des systèmes réactionnels, la tendance vers l'énergie minimum et la tendance vers l'entropie maximum s'opposent l'une à l'autre, de telle sorte que le système évoluerait dans un certain sens s'il n'y avait pas la

tendance vers l'énergie minimum et dans le sens opposé s'il n'y avait pas la tendance vers l'entropie maximum. Dans la transformation liquide-gaz par exemple, la tendance vers l'énergie minimum s'oppose au passage de l'état liquide à gazeux, tandis que la tendance vers l'entropie maximum le favorise. Il devient donc difficile de prévoir le sens que s'effectuera la transformation.

**Les objectifs sont :**

1. Définir l'enthalpie libre comme critère d'équilibre.
2. Définir le quotient réactionnel en étudiant l'impact de la pression sur G.
3. Définir la constante d'équilibre.
4. Établir la loi de Van't Hoff.
5. Discuter des cas où il y a présence de solides et de liquides.

# 1- L'enthalpie libre comme critère d'équilibre

Jusqu'à maintenant, nous avons utilisé la valeur de la variation de l'entropie de l'univers  $\Delta S_{univ}$  pour prédire si un processus était spontané dans la direction donnée. Il existe cependant d'autres fonctions thermodynamiques associées à la spontanéité et qui sont davantage utiles pour étudier l'influence de la température, de la pression et du volume sur la spontanéité de la transformation. Une de ces fonctions est **l'énergie libre de Gibbs  $G$** , aussi appelée **enthalpie libre**, qui réunit le critère d'énergie minimum et celui de l'entropie maximum. Le critère d'équilibre du système associé à l'enthalpie libre est donné par :

$$G \leq U + pV - TS = H - TS$$

La variation d'enthalpie libre de Gibbs ( $dG$ ) peut être une conséquence de la variation d'enthalpie, d'entropie et de température :

$$dG \leq dH - TdS - SdT$$

On remarque que toutes ces grandeurs concernent le système lui-même. On démontre par ailleurs que pour qu'une transformation à pression et à température constantes puisse se produire, il faut que le  $dG$  soit plus petit que 0. Les transformations  $dG > 0$  sont impossibles et plus le  $dG$  est négatif, plus la transformation a tendance à se produire.

Dans une transformation à température constante,  $dG$  est :

$$dG \leq dH - TdS \Rightarrow \Delta G \leq \Delta H - T\Delta S$$

Il est évident avec cette relation que le critère  $\Delta G < 0$  considère à la fois la tendance vers l'énergie minimum et la tendance vers l'entropie maximum. En effet, la tendance vers l'énergie minimum favorise un  $\Delta H$  fortement négatif, et ce dernier tend à rendre  $\Delta G$  négatif. La tendance vers l'entropie maximum favorise un  $\Delta S$  fortement positif, et ce dernier tend à rendre  $\Delta G$  négatif. De plus, l'impact du terme d'entropie sur la valeur de  $\Delta G$  s'accroît avec la température  $T$  : cela traduit bien le fait expérimental que, lorsque la température augmente, la tendance vers l'entropie maximum l'emporte sur la tendance vers l'énergie minimum, puisque en chauffant n'importe quelle substance solide ou liquide on parvient à provoquer son passage à l'état gazeux.

La tendance naturelle des systèmes à faire baisser leur niveau d'énergie s'oppose en général à leur tendance naturelle à faire augmenter leur désordre de position. À basses températures,  $\Delta H$  est le facteur dominant, alors qu'à des

hautes températures, c'est  $\Delta S$  qui est le facteur dominant. En fait, à basse température, la tendance vers l'énergie minimum maintient les substances à l'état solide ou liquide, on a alors :

$$|\Delta H| > |T\Delta S|$$

À haute température, on a au contraire :

$$|\Delta H| < |T\Delta S|$$

Et c'est alors la tendance vers l'entropie maximum qui provoque le passage à l'état gazeux. Le Tableau 1 présente les différentes possibilités de la transformation spontanée.

Tableau 1

Différentes combinaisons possibles de  $\Delta H$  et de  $\Delta S$  pour un procédé donné et leur influence sur la spontanéité du processus en fonction de la température

Cas	Résultat
$\Delta S > 0$ et $\Delta H < 0$	Spontané à toutes les températures
$\Delta S > 0$ et $\Delta H > 0$	Spontané à hautes températures (pour lesquelles l'exothermicité a peu importance)
$\Delta S < 0$ et $\Delta H < 0$	Spontané à basses températures (pour lesquelles l'exothermicité a de l'importance)
$\Delta S < 0$ et $\Delta H > 0$	Processus non spontané à toutes les températures. (le processus inverse est spontané à toutes les températures)

Il faut souligner enfin qu'il existe des conditions dans lesquelles la tendance vers l'énergie minimum et la tendance vers l'entropie maximum s'équilibrent exactement : le système est alors dans un état d'équilibre et il s'y produit deux transformations opposées conformes aux deux tendances contraires, mais à vitesses égales dans les deux sens. Par exemple, dans le cas de la transformation liquide en vapeur ou vapeur en liquide, la vaporisation et la condensation se produisent à vitesses égales lorsque l'état d'équilibre est atteint. La réalisation de l'état d'équilibre se traduit par l'égalité :

$$|\Delta H| = |T\Delta S|$$

Ce qui correspond à :

$$\Delta G = 0$$

En représentation différentielle :

$$dG = 0$$

D'autre part de la définition de  $G$  on a que :

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = \underbrace{dU + pdV}_{\delta Q^{rev}} + Vdp - \underbrace{TdS}_{\delta Q^{rev}} - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

L'équilibre  $dG=0$  implique que la transformation se fait à **pression et température constantes**.

### Exemple 1

Considérez la transformation d'état du dibrome  $\text{Br}_2(l) \rightarrow \text{Br}_2(g)$

- Quel est le point d'ébullition normal du dibrome liquide?
- À quelles températures le processus ci-dessus est-il spontané à une pression de 1 bar ?

Les tables nous donnent  $\Delta H^0 = 31,0 \text{ kJ/mol}$  et  $\Delta S^0 = 93,0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

**Solution :**

**a) Connaissances :** Le processus de vaporisation est spontané à toutes températures pour lesquelles  $\Delta G^0$  est négative. On sait que  $\Delta S^0$  favorise le processus de vaporisation à cause de l'augmentation d'entropie, et que  $\Delta H^0$  favorise le processus inverse qui, lui, est exothermique. Les valeurs de ces tendances opposées sont les mêmes au point d'ébullition du  $\text{Br}_2$  liquide, puisque, à cette température, le  $\text{Br}_2$  liquide et le  $\text{Br}_2$  gazeux sont à l'équilibre ( $\Delta G^0 = 0$ ). On peut trouver cette température en utilisant l'équation suivante :

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

**Solution symbolique :**

Puisque à l'équilibre  $\Delta G^0 = 0$

$$T_{eq} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$$

**Solution numérique :**

$$T_{eq} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{3,10 \times 10^4}{93} = 333K$$

b) **Connaissances :** À des températures supérieures à la température d'ébullition ( $T=333 K$ ), la valeur  $T\Delta S^0$  est supérieure à celle de  $\Delta H^0$ , et  $\Delta G^0 < 0$ .

Par conséquent, à ces températures, le processus de vaporisation est spontané; le processus inverse a lieu à des températures inférieures à cette température.

**Réponse :** Le processus sera spontané à des températures  $T > 333 K$ .

**Commentaires :**

En résumé (à une pression de 101,3 kPa dans chaque cas) :

1.  $T > 333 K$ . C'est le terme  $T\Delta S^0$  qui est dominant, c'est-à-dire qu'il y a augmentation de l'entropie de l'univers quand le  $Br_2$  passe de l'état liquide à l'état gazeux.
2.  $T < 333 K$ . Le processus est spontané dans la direction pour laquelle le processus est exothermique. C'est le terme  $\Delta H^0$  qui est dominant.
3.  $T = 333 K$ . Les forces agissantes opposées sont en équilibre ( $\Delta G^0 = 0$ ). Le brome est alors présent à la fois à l'état liquide et à l'état gazeux. C'est là le point d'ébullition normal du  $Br_2$  liquide.

**Fin de l'exemple 1**

La température à laquelle se produit le passage à l'état gazeux varie évidemment beaucoup d'une substance à une autre. En effet, dans le cas de substances dont la cohésion est assurée par des liaisons faibles, comme le  $H_2$ , le  $O_2$ , le  $N_2$ , le  $CO_2$ , etc., le  $\Delta H$  correspondant à la condensation est très petit en valeur absolue et c'est donc à partir d'une température très basse que la tendance vers l'entropie maximum l'emporte sur la tendance vers l'énergie minimum. Au contraire, pour des substances dont la cohésion est assurée par des liaisons fortes, comme le  $NaCl$ , le  $SiO_2$ , le  $C$ , le  $CaO$ , etc., le  $\Delta H$  correspondant à la condensation est très grand en valeur absolue et il faut donc atteindre des températures considérablement plus élevées pour que la tendance

vers l'entropie maximum parvient à l'emporter sur la tendance vers l'énergie minimum.

Des conventions analogues à celles qui concernent l'enthalpie ont été adoptées pour l'enthalpie libre. Ainsi, on a fixé arbitrairement à zéro les enthalpies des éléments pris dans leur état standard et sous leur forme la plus stable (état de référence). L'enthalpie libre de formation standard d'un composé, symbolisée par  $\Delta_f G^0$  est égale, par définition, au  $\Delta_r G$  de la réaction effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient ce composé dans son état standard à partir de ses éléments dans leur état standard de référence. On trouve habituellement dans les tables l'enthalpie libre de formation (ou d'énergie de Gibbs de formation) standard à 298 K que l'on note  $\Delta_f G_{298}^0$ .

Par exemple, pour la réaction de synthèse de l'ammoniac à 25°C :



Cette valeur de  $\Delta_r G^0$  représente la variation d'énergie libre qui a lieu lorsqu'une mole d'azote gazeux à 1 bar réagit avec trois moles d'hydrogène gazeux à 1 bar pour produire 2 moles d'ammoniac gazeux à 1 bar.

Il existe plusieurs façons de calculer  $\Delta_r G^0$ . Une des méthodes utilise l'équation :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

Elle est applicable lorsqu'une réaction a lieu à une température constante, T.

### Exemple 2

Calculez l'enthalpie libre de formation du CO<sub>2</sub> à partir de la réaction de sa formation à partir de ses éléments à leur état de référence (graphite solide et oxygène moléculaire) :



Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont respectivement de -303,5 kJ et de 3,05 J/K.

### Solution :

On peut calculer  $\Delta_r G^0$  à 298 K de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= \Delta H^0 - T\Delta S^0 \\ &= -3,935 \times 10^5 - 298 \times 3,05 \\ &= -394,4 \text{ kJ mol}_{\text{CO}_2}^{-1}\end{aligned}$$

**Fin de l'exemple 2**

Par ailleurs, comme elle ne dépend que de fonctions d'état ( $H$ ,  $T$  et  $S$ ), l'enthalpie libre est également une fonction d'état ; en conséquence on peut calculer la variation d'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_{298}^0$  d'une réaction effectuée à 298 K à l'aide de la relation :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum G_{f,298}^0 (\text{produits}) - \sum G_{f,298}^0 (\text{réactifs})$$

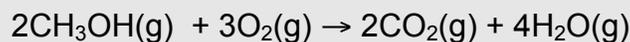
Cette relation s'applique à n'importe quelle température : il suffit d'utiliser les enthalpies libres de formation standard des réactifs et des produits à la température considérée.

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G_{f,T}^0 (\text{produits}) - \sum G_{f,T}^0 (\text{réactifs})$$

**Exemple 3**

Le méthanol est un combustible à haut indice d'octane qu'on utilise dans les moteurs à haute performance dont sont équipées les voitures de course.

Calculez  $\Delta_r G^0$  pour la réaction :



En sachant que les enthalpies libres de formation à 298 K sont les suivantes :

Substance	$\Delta G_{f,298}^0$ (kJ/mol)
CH <sub>3</sub> OH(g)	-163
O <sub>2</sub> (g)	0
CO <sub>2</sub> (g)	-394
H <sub>2</sub> O(g)	-229

**Solution symbolique :**

On utilise :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum G_{f,298}^0 (\text{produits}) - \sum G_{f,298}^0 (\text{réactifs})$$

**Solution numérique :**

$$\Delta_r G^0 = 2 \Delta_f G^0 (\text{CO}_2(\text{g})) + 4 \Delta_f G^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - [2 \Delta_f G^0 (\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) + 3 \Delta_f G^0 (\text{O}_2(\text{g}))]$$

$$\Delta_r G^0 = 2 \times (-394) + 4 \times (-229) - 2 \times (-163) - 3(0) = -1378 \text{ kJ}$$

**Commentaires** : la grande valeur et le signe négatif de  $\Delta G^0$  indiquent que cette réaction est grandement favorisée d'un point de vue thermodynamique.

### Fin de l'exemple 3

Toutefois, si l'on ne dispose pas des valeurs de  $G_{f,298}^0$ , on peut également calculer le  $\Delta_f G_{298}^0$  d'une réaction à l'aide des valeurs de  $\Delta_f H_{298}^0$  et  $S_{f,298}^0$  pour des réactions et produits.

### Exemple 4

Calculer la variation de l'enthalpie libre standard, pour la réaction suivante, effectuée à température constante :



Les valeurs  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  à 298 K sont respectivement de -393,5 kJ et de 3,05 J/K.

**Solution symbolique** :

On peut calculer  $\Delta_r G^0$  à 298 K en partant de la relation :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$$

**Solution numérique** :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -3,935 \times 10^5 - 298 \times 3,05 = -3,944 \times 10^5 \text{ J par mole de CO}_2$$

### Fin de l'exemple 4

À pression et à température constantes, le système se déplace spontanément dans la direction qui favorise la diminution de son enthalpie libre. C'est la raison pour laquelle les réactions se déroulent jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. La position d'équilibre d'une réaction donnée est la position pour laquelle la valeur de son enthalpie libre est la plus faible. L'enthalpie libre d'une réaction varie au fur et à mesure que la réaction a lieu étant donné qu'elle varie en fonction de la pression d'un gaz ou de la concentration des espèces en solution. On commence par traiter de l'influence de la pression sur l'enthalpie libre d'un gaz idéal.

## 2- Influence de la pression sur l'enthalpie libre et le quotient réactionnel (Q)

Pour bien comprendre comment l'enthalpie libre varie en fonction de la pression, il faut savoir de quelle manière la pression modifie les fonctions thermodynamiques qui la déterminent, c'est-à-dire, l'enthalpie et l'entropie (se rappelant que  $G = H - TS$ ). Pour un gaz idéal, l'enthalpie ne varie pas avec la pression. Par contre, l'entropie varie effectivement en fonction de la pression, étant donné qu'elle dépend du volume.

Si la transformation se fait à température constante, alors on a :

$$(dG)_T = Vdp$$

Si on considère que le gaz se comporte comme un gaz idéal cette équation devient :

$$(dG)_T = \frac{nRT}{p} dp$$

Cette équation peut être intégrée entre  $G_1$  et  $G_2$  et entre  $p_1$  et  $p_2$  :

$$\int_{G_1}^{G_2} (dG)_T = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

L'équation ci-dessus donne la variation de l'énergie libre d'un gaz idéal due à la variation de pression. Si on choisit comme état 1 l'état standard, dont la pression est  $p_0 = 1$  bar, la variation de l'énergie libre, dans un état 2 où la pression  $p_2$  est différente de 1 bar, sera :

$$\int_{G^0}^{G_2} (dG)_T = G_2 - G^0 = \int_{p_0}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{1 \text{ bar}} = nRT \ln p_2, \text{ avec } p_2 \text{ en bar}$$

En général :

$$G = G^0 + nRT \ln p, \text{ avec } p \text{ en bar}$$

où  $G^0$  est l'enthalpie libre de Gibbs standard, à la température  $T$ , de  $n$  moles d'un gaz. Par définition  $G^0$  est fonction de  $T$  et de la nature du gaz, mais non de  $p$  (puisque la pression est fixée à 1 bar).

**Exemple 5**

Pour étudier l'influence de la pression sur la variation de l'enthalpie libre d'une réaction, utilisons la réaction de synthèse de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) :

**Connaissances :**

En général,  $\Delta G = \Sigma G_{\text{produits}} - \Sigma G_{\text{réactifs}}$

Pour la réaction de synthèse de l'ammoniac :

$$\Delta_r G = 2G(\text{NH}_3) - (G(\text{N}_2) + 3G(\text{H}_2))$$

où

$$\begin{aligned} G(\text{NH}_3) &= G^0(\text{NH}_3) + RT \ln(p_{\text{NH}_3}) \\ G(\text{N}_2) &= G^0(\text{N}_2) + RT \ln(p_{\text{N}_2}) \\ G(\text{H}_2) &= G^0(\text{H}_2) + RT \ln(p_{\text{H}_2}) \end{aligned}$$

En remplaçant les termes par leurs valeurs dans l'équation ci-dessus, on obtient :

$$\Delta G = [G^0(\text{NH}_3) - G^0(\text{N}_2) - G^0(\text{H}_2)] + [2RT \ln(p_{\text{NH}_3}) - RT \ln(p_{\text{N}_2}) - 3RT \ln(p_{\text{H}_2})]$$

$$\Delta G = \Delta G^0_{\text{réaction}} + [RT (\ln(p_{\text{NH}_3}) - RT \ln(p_{\text{N}_2}) - 3RT \ln(p_{\text{H}_2}))]$$

**Solution symbolique :**

$$\Delta G = \Delta G^0_{\text{réaction}} + RT \ln\left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}\right)$$

**Fin de l'exemple 5**

Le terme  $Q = \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}\right)$  figurant dans l'équation de l'exemple 5 est appelé le **coefficient réactionnel**. Par conséquent on a :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$$

où  $Q$  est le quotient réactionnel de la réaction considérée,  $T$  la température (en kelvin),  $R$ , la constante molaire des gaz,  $\Delta_r G^0$  la variation de l'enthalpie libre de la réaction quand tous les réactifs et les produits sont soumis à une pression de

1 atm et  $\Delta_r G$ , la variation de l'enthalpie libre de la réaction qui a lieu aux pressions spécifiées des produits et des réactifs.

### Exemple 6

Une des méthodes qu'on utilise pour synthétiser le méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  consiste à faire réagir du monoxyde de carbone gazeux avec l'hydrogène gazeux :



Calculez  $\Delta_r G$ , à 25°C, pour la synthèse du méthanol liquide, lorsque les pressions du monoxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux sont respectivement 5,0 atm et de 3,0 atm.

### Connaissances et solution symbolique :

Pour calculer  $\Delta G$  pour ce processus, on utilise l'équation suivante :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$$

### Solution numérique :

On doit d'abord calculer  $\Delta_r G^0$  à partir des énergies standard de formation :

$$\Delta_f G^0_{(\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}))} = -166 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f G^0_{(\text{H}_2(\text{g}))} = 0 \text{ kJ}$$

$$\Delta_f G^0_{(\text{CO}(\text{g}))} = -137 \text{ kJ}$$

Alors :

$$\Delta_r G^0 = -166 - (-137) - 0 = -29 \text{ kJ} = -2,9 \times 10^4 \text{ J}$$

On peut à présent calculer  $\Delta G$  à partir des valeurs suivantes :

$$\Delta_r G^0 = -2,9 \times 10^4 \text{ J}$$

$$R = 8,214 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

$$Q = \left( \frac{1}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) = \left( \frac{1}{(5,0) \times (3,0)^2} \right) = 2,2 \times 10^{-2}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) \\ &= (-2,9 \times 10^4) + (8,314)(298) \ln(2,2 \times 10^{-2}) \\ &= -3,8 \times 10^4 J = -38 kJ\end{aligned}$$

**Commentaires :**

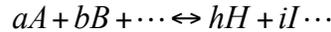
On remarque que :

- 1) la concentration du méthanol liquide pur n'exerce aucune influence sur le calcul de  $Q$ .
- 2)  $\Delta G$  est significativement plus négative que  $\Delta G^0$ , ce qui signifie que la réaction est davantage spontanée quand la pression des réactifs est supérieure à 1,00 atm.

**Fin de l'exemple 6**

### 3- La constante d'équilibre ( $K_p$ )

Du point de vue thermodynamique, l'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie libre d'une réaction atteint sa valeur minimum. Nous allons déterminer la relation entre l'énergie libre de Gibbs et la constante d'équilibre d'une réaction chimique. Dans le cas d'une réaction chimique générale,



la variation de l'énergie libre de Gibbs, variable d'état, est donnée par :

$$\Delta G = (hG(H) + iG(I) + \dots) - (aG(A) + bG(B) + \dots)$$

En utilisant  $G = G^0 + nRT \ln p$ , avec  $p$  en bar

$$\Delta G = \left[ (hG_T^0(H) + iG_T^0(I) + \dots) - (aG_T^0(A) + bG_T^0(B) + \dots) \right] + hRT \ln p_H + iRT \ln p_I + \dots - aRT \ln p_A - bRT \ln p_B - \dots$$

où,

$$\Delta G = \Delta G_{T,total}^0 + RT \ln \frac{p_H^h p_I^i \dots}{p_A^a p_B^b \dots}$$

Par définition le constante d'équilibre est :

$$K_p = \frac{p_H^h p_I^i L}{p_A^a p_B^b L}$$

Et donc :

$$\Delta G = \Delta G_{T,total}^0 + RT \ln K_p$$

Si les pressions partielles  $p_A, p_B, \dots, p_H, p_I, \dots$  sont les pressions partielles d'équilibre, alors  $\Delta G = 0$  et :

$$\Delta G_{T,total}^0 = \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

L'équation ci-dessus permet d'obtenir la valeur de  $\Delta_r G_T^0$  (variation d'enthalpie libre à  $p = 1$  bar et à la température =  $T$ ) d'une réaction, si on connaît la constante d'équilibre à la pression  $p$  et la température  $T$ .

Aux conditions standards ( $p = 1$  bar et  $T = 298,15$  K), l'équation ci-dessus se transforme en :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p = -2478,9 \ln K_p = -5707,9 \log_{10} K_p$$

où  $\Delta_r G^0$  est la variation d'énergie libre de Gibbs d'une réaction réalisée aux conditions standard et  $K_p$  **la constante d'équilibre** aux mêmes conditions.

Il est essentiel de comprendre les caractéristiques de cette équation :

1) Cas 1 :  $\Delta_r G^0 = 0$ .

Lorsque, pour une réaction donnée,  $\Delta_r G^0 = 0$ , les valeurs de l'énergie libre des réactifs et des produits sont égales quand tous les composants sont présents dans leur état standard (1 bar pour les gaz). Le système est à l'équilibre quand tous les réactifs et tous les produits sont soumis à une pression de 1 atm, ce qui signifie que  $K_p = 1$ .

2) Cas 2 :  $\Delta_r G^0 < 0$ .

Dans ce cas, la valeur de  $\Delta_r G^0$  est négative, ce qui signifie que :  $G_{\text{produits}}^0 < G_{\text{réactifs}}^0$ . Dans un contenant où tous les réactifs et tous les produits sont soumis à une pression de 1 atmosphère, le système n'est pas à l'équilibre. Puisque  $G_{\text{produits}}^0 < G_{\text{réactifs}}^0$ , le système se déplacera vers la droite pour que l'équilibre soit atteint. Dans ce cas, la valeur de  $K_p$  sera supérieur à 1 puisque la pression des produits à l'équilibre sera supérieure à 1 bar et que la pression des réactifs à l'équilibre sera inférieure à 1 bar.

3) Cas 3 :  $\Delta_r G^0 > 0$ .

Puisque la valeur de  $\Delta_r G^0$  est positive. Dans un contenant où tous les réactifs et tous les produits sont soumis à une pression de 1 atmosphère, le système se déplacera vers la gauche (vers les réactifs dont l'énergie libre est plus faible) pour que l'équilibre soit atteint. La valeur de  $K_p$  sera inférieure à 1, puisque, à l'équilibre, la pression des réactifs sera supérieure à 1 bar et que la pression des produits sera inférieure à 1 bar.

### Exemple 7

Calculez  $\Delta_r G^0$  et  $K_p$  de la réaction directe à la température de 25°C.



La réaction directe, à l'équilibre, favorise-t-elle les produits ou les réactifs?

**Solution :**

$$\Delta_r G^0 = \Delta_f G_{NO_2}^0 + \Delta_f G_{O_2}^0 - \Delta_f G_{NO}^0 - \Delta_f G_{O_3}^0$$

$$\Delta_r G^0 = (51,8 + 0 - 86,6 - 163,2) \text{ kJ} = -198 \text{ kJ}$$

En substituant cette valeur dans l'équation de  $K_p$  on obtient :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{198 \times 10^3}{2478,9} = 79,9$$

$$K_p = 5,01 \times 10^{34}$$

Comme  $K_p$  est très grande, les produits sont favorisés, aux conditions du problème : équilibre et à la température de 25°C.

**Fin de l'exemple 7**

## 4- La relation de Van't Hoff

En dérivant la relation suivante par rapport à la température :

$$\Delta G_{T, total}^0 = \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$$

Et en considérant que l'enthalpie libre de la réaction ne dépend pas de la température, on obtient la **relation de Van't Hoff** dans le cas isobare :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\ln K_p)}{\partial T} &= -\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G}{RT} \right) \\ &= \frac{\Delta_r G}{RT^2} - \underbrace{\frac{1}{RT} \frac{\partial(\Delta_r G)}{\partial T}}_{\sim 0} \end{aligned}$$

$$\text{Cas isobare : } \frac{\partial(\ln K_p)}{\partial T} = \frac{\Delta_r G}{RT^2} = \frac{1}{RT^2} (\Delta_r H - T \Delta_r S)$$

En considérant que l'enthalpie et l'entropie de la réaction dépendent faiblement de la température on peut intégrer cette équation et obtenir la relation entre les constantes d'équilibre à deux températures  $T_1$  et  $T_2$  différentes :

$$\ln \left( \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{Cas isochore : } \frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta_r F}{RT^2},$$

Si l'énergie interne et l'entropie de la réaction ne sont pas trop dépendantes de la température nous obtenons par intégration :

$$\ln \left( \frac{K_{p2}}{K_{p1}} \right) = -\frac{\Delta_r U^0}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Cette équation montre la variation de la constante d'équilibre avec la température à laquelle se réalise la réaction chimique et sa dépendance avec l'énergie mise en jeu lors de cette réaction : enthalpie dans les cas isobares et énergie interne dans les cas isochores.

## 5- Conditions d'équilibre en présence de solides et de liquides

Les conditions d'équilibre ne se réalisent que très rarement aux conditions telles que la pression est standard (1 bar) et la température de référence est celle qu'on trouve dans les tables thermodynamiques (en général,  $T_0 = 298 \text{ K}$ ). Pour pouvoir déterminer les conditions de pression et température à laquelle les divers constituants et les diverses phases sont en équilibre, c'est-à-dire pour lesquels  $\Delta_r G_{T,p} = 0$ , nous devons déterminer l'enthalpie d'une réaction en fonction de la température et de la pression.

Nous avons vu que les variations de l'enthalpie libre d'une réaction avec T et p sont données par :

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S$$

Ce qui nous permet de déterminer les variations de  $\Delta_r G$  avec la pression et la température :

$$\int_{p_0, T_0}^{p, T} d(\Delta_r G) = \int_{p_0}^p \Delta_r V dp - \int_{T_0}^T \Delta_r S dT$$

$$\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G_{T_0}^0 + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp - \int_{T_0}^T \Delta_r S dT$$

où  $\Delta_r G_{T,p}$  est l'enthalpie libre de la réaction à la température T et à la pression p qui nous intéresse, et  $\Delta_r G_{T_0}^0$  l'enthalpie standard de réaction à un état de référence ( $p_0, T_0$ ). L'état de référence choisi est l'état standard et la température de référence, c'est-à-dire  $p_0 = 1 \text{ bar}$  et, en général,  $T_0 = 298,15 \text{ K}$ .

Pour résoudre l'intégrale de la température dans l'équation ci-dessus, on utilise : la variation d'enthalpie d'une réaction avec la température à pression constante qui est donnée par le deuxième principe de la thermodynamique :

$$(\Delta_r S)_{p_0, T} - (\Delta_r S)_{p_0, T_0} = \int_{T_0}^T \frac{d(\Delta_r H)}{T} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p dT}{T}$$

L'enthalpie de réaction à la température  $T$  et à pression  $p = p_0$  constante est donc :

$$\begin{aligned}
 (\Delta_r G)_{p_0, T} &= (\Delta_r G)_{p_0, T_0} - \int_{T_0}^T \Delta_r S dT = (\Delta_r G_{T_0}^0) - \int_{T_0}^T \left( \Delta_r S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right) dT \\
 (\Delta_r G_T^0) &= (\Delta_r G_{T_0}^0) - \Delta_r S_{T_0}^0 (T - T_0) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT dT \\
 (\Delta_r G_T^0) &= \underbrace{(\Delta_r G_{T_0}^0) + T_0 \Delta_r S_{T_0}^0}_{\Delta_r H_{T_0}^0} - T \Delta_r S_{T_0}^0 - \underbrace{\int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT dT}_{T \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT - \int_{298}^T \Delta_r C_p dT} \\
 (\Delta_r G_T^0) &= \Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT - T \left( \Delta_r S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right)
 \end{aligned}$$

Pour résoudre l'intégrale de pression de l'équation  $\Delta_r G_{T,p}$ , il faut connaître exactement la dépendance de  $\Delta_r V$  à la pression et à la température. Si la réaction contient des liquides et des gaz, cette dépendance peut être importante, comme nous l'avons vu précédemment. Nous avons trouvé que, si les réactifs et les produits sont de gaz parfaits, à la température fixée  $T$ ,  $\Delta_r G_{T,p} = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q)$ , ou  $Q$  est le coefficient réactionnel.

Nous allons maintenant étudier le cas des substances condensées. Les effets de la pression et de la température sur le volume sont donnés par le coefficient de compressibilité isotherme,  $\kappa_T = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ , et le coefficient de dilatation isobare,  $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ , respectivement.

Soit :

$$\begin{aligned}
 \Delta_r (\alpha_r V_r) &= \sum_j (\alpha_j V_j)_{\text{Produits}} - \sum_i (\alpha_i V_i)_{\text{Réactifs}} \\
 \Delta_r (\kappa_r V_r) &= \sum_j (\kappa_{T,j} V_j)_{\text{Produits}} - \sum_i (\kappa_{T,i} V_i)_{\text{Réactifs}}
 \end{aligned}$$

La variation de volume de la réaction à la température  $T$  et à la pression  $p_0$  est :

$$\Delta_r V_{T,p_0} = \Delta_r V_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r (\alpha_r V_r) dT$$

Et la compression de cette équation de  $p_0$  à  $p$  donne pour la variation de volume de la réaction à température  $T$  constante :

$$\Delta_r V_{T,p} = \Delta_r V_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r (\alpha_r V_r) dT - \int_{p_0=1}^p \Delta_r (\kappa_{T,r} V_r) dp$$

Pour finalement déterminer  $\Delta_r G(T,p)$ , on utilise ces deux résolutions d'intégrales et il est possible maintenant d'avoir une expression pour l'enthalpie de la réaction en fonction de  $p$  et de  $T$  :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{p,T} &= \left( \Delta_r G_{T_0}^0 + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp \right) + \left( -\Delta_r S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT \right) \\ \Delta_r G_{p,T} &= \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{T_0}^0 (T - T_0) - T \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT + \int_{p_0}^p \Delta_r V dp \\ \Delta_r G_{p,T} &= \underbrace{\Delta_r H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p dT}_{\Delta_r H_T^0} - T \underbrace{\left( \Delta_r S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right)}_{\Delta_r S_T^0} + \\ &\quad \left[ \int_{p_0}^p (\Delta_r V_{T_0}^0) dp + \int_{p_0}^p \left[ \int_{T_0}^T \Delta_r (\alpha_r V_r) dT - \int_{p_0}^p \Delta_r (\kappa_{T,r} V_r) dp \right] dp \right] \end{aligned}$$

## Simplifications

### 1. Les phases condensées sont incompressibles et il n'y a pas présence de gaz

Parce que les phases cristallines tendent à diminuer de volume par compression et à augmenter de volume quand la température augmente, les effets de compressibilité et de dilatation thermique tendent à se compenser (mais pas toujours).

Si on néglige les effets de variation de volume des espèces liquides et solides, la variation de l'enthalpie libre à température constante est :

$$\begin{aligned} (\Delta_r G)_{p,T} - \Delta_r G_T^0 &\cong \int_1^p \Delta_r V dp = (\Delta_r V_T) (p - 1) \\ \Delta_r G_{p,T} &\cong \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 + (\Delta_r V_{T_0}) (p - 1) \end{aligned}$$

## 2. La variation de la capacité calorifique de la réaction est négligeable

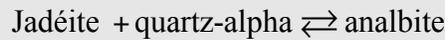
S'il est possible de négliger les effets de la variation de la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température :

$$\Delta_r G_{T,p} \cong \Delta_r G_{T_0}^0 - \Delta_r S_{T_0} (T - T_0) + \Delta_r V^0 (p - p_0)$$

$$\Delta_r G_{T,p} \cong \Delta_r H_{T_0}^0 - T \Delta_r S_{T_0} + \Delta_r V^0 (p - p_0)$$

### Exemple 8

Calculez l'enthalpie libre de la réaction :



- a) à 800 K et 1 bar
- b) à 800 K et 20 kbar.
- c) commentez les résultats a) et b)

Les données à 298,15 K et 1 bar sont :

$$\Delta_r H_{298}^0 = 15,86 \text{ kJ}; \Delta_r S_{298}^0 = 51,47 \text{ JK}^{-1}; \Delta_r V_{298}^0 = 1,7342 \text{ Jbar}^{-1}$$

On ne connaît pas la variation de la capacité calorifique. Alors, on suppose que :

$$\Delta_r C^0 \cong 0$$

### Solution :

a)

$$\Delta_r G_{800}^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = 15,89 \times 10^3 - (800 \times 51,47)$$

$$\Delta_r G_{800}^0 \cong -25,32 \text{ kJ} < 0$$

b)

$$\Delta_r G_{800}^{20} \cong \Delta_r G_{800}^0 + (p - 1) \Delta_r V_{298}^0$$

$$\Delta_r G_{800}^{20} \cong -25,32 \text{ kJ} + 20 \times 1,7342$$

$$\Delta_r G_{800}^{20} \cong 9,36 \text{ kJ} > 0$$

- c) À noter le changement de signe de l'enthalpie libre pendant la compression de 1 bar à 20 kbar. Les calculs montrent que l'albite est la phase stable par rapport à la jadéite et le quartz-alpha à 1 bar et 800 K. Cependant, à 20 kbar et 800 K l'albite se transforme en jadéite et quartz-alpha. À 800 K, l'équilibre entre ces trois composantes se réalise à une pression située entre 1 bar et 20

kbar. On peut déterminer la pression d'équilibre,  $p_e$ , en déterminant la pression pour laquelle  $\Delta_r G_{800}^{p_e} = 0$ .

$$\Delta_r G_{800}^{p_e} \cong \Delta_r G_{800}^0 + (p_e - 1)\Delta_r V_{298}^0 = 0$$

$$p_e = \frac{-\Delta_r G_{800}^0 + \Delta_r V_{298}^0}{\Delta_r V_{298}^0}$$

$$p_e = \frac{25,32 \times 10^3}{1,7342} + 1 = 15,6 \text{ kbar}$$

À cette pression et à la température de 800 K, la réaction directe et inverse se réalisent exactement à la même vitesse et macroscopiquement, les moles de chaque réactif et de chaque produit ne varient pas dans le temps.

**Fin de l'exemple 8**

## Exercices

### Exercice 1

On considère la réaction  $\text{CuBr}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuBr}(\text{s}) + 1/2 \text{Br}_2(\text{g})$

- Dans quelle direction cette réaction se produit-elle à 298 K et sous une pression de 1 bar ?
- À quelle température ces trois composés coexistent à la pression de 1 bar ?

On suppose que les valeurs de l'enthalpie de formation et de l'entropie absolue standard ne varient pas avec la température. On donne :

	$\Delta_f H^0$ (kcal/mol)	$S^0$ (cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
CuBr <sub>2</sub>	-33,2	30,1
CuBr(s)	-25,1	21,9
Br <sub>2</sub> (l)	0,00	36,36
Br <sub>2</sub> (g)	7,34	58,64

### Exercice 2

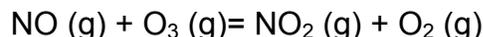
Lorsqu'on envoie, dans un four à une température de 900°C, un courant gazeux, supposé parfait, constitué d'un mélange de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, à la pression d'une atmosphère, il s'établit l'équilibre suivant :



- Donnez les variations d'enthalpie et d'entropie standard de la réaction, à la température de 25°C.
- Calculez la constante d'équilibre à 900°C.
- Calculez le nombre de moles des différents constituants du mélange à l'équilibre, pour un mélange initial à 900°C de 20 moles de CO, 15 moles de CO<sub>2</sub> et 25 moles de H<sub>2</sub>.
- Calculez la température d'inversion de l'équilibre pour favoriser la formation d'eau.

### Exercice 3

Calculez la variation d'enthalpie libre standard et la constante d'équilibre,  $K_p$ , pour la réaction :



La grandeur de la constante d'équilibre est-elle surtout une conséquence de la variation d'enthalpie ou de la variation d'entropie pour cette réaction?

Données :

$$\Delta G_f^0(\text{NO}_2) = 51,23 \text{ kJ/mol}; \Delta G_f^0(\text{O}_3) = 163,2 \text{ kJ/mol}; \Delta G_f^0(\text{NO}) = 86,58 \text{ kJ/mol};$$