

ENTHALPIE LIBRE G

Le travail à pression et température constantes est rencontré dans les réactions chimiques.

Transformation (réaction réversible) :

On introduits deux concepts pour le travail, l'un est le travail habituel des forces de pression ($-P.dV$) et on l'appelle W_{rev} et un autre travail du à d'autres forces qui diffèrent des forces de pression tel que le travail électrochimique du aux réactions d'oxydo-réduction et on le note W' et le travail total est $W = W_{rev} + W'$

On sait que :

$$H = U + PV \quad dH = du + P.dV + V.dP \quad P = \text{cte donc} \quad dH = du + P.dV$$

$$dU = dQ_{rev} + dW \quad dH = dQ_{rev} + dW + P.dV$$

$$dH = dQ_{rev} + dw_{rev} + dw' + P.dV$$

$$dH = dQ_{rev} + (-P.dV) + dw' + P.dV$$

$$dH = dQ_{rev} + dw' \quad \text{on a : } dS = dQ_{rev} / T \quad dQ_{rev} = T.ds$$

$$dH = T.ds + dw' \quad dw' = dH - T.ds$$

$$w' = (H_2 - H_1) - T.(S_2 - S_1)$$

On définit une nouvelle fonction appelée enthalpie libre G qui est une fonction d'état car H et S sont des fonctions d'état.

$$G = H - TS$$

Variation de l'enthalpie libre à T et P constantes:

$$dG = dH - T.dS - S.dT$$

$$dG = dH - T.dS$$

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - T (S_2 - S_1)$$

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

$\Delta G < 0$ Transformation spontanée irréversible.

$\Delta G = 0$ Point d'équilibre réversible.

$\Delta G > 0$ Transformation impossible.

L'enthalpie libre lors d'une réaction chimique :

La plupart des réactions chimiques se font à pression et température constantes, on suppose que les produits et les réactifs se trouvent à l'état pur.

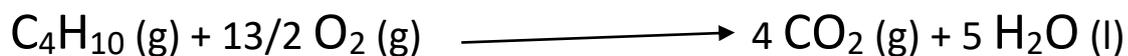
$$\Delta G_R = \sum \Delta G_f^0 \text{ Produits} - \sum \Delta G_f^0 \text{ réactifs}$$

Avec ΔG_f^0 des corps simples (O_2 , N_2 , H_2) est nulle

Exemple :

Soit la réaction de combustion du butane à 298°K et sous pression atmosphérique.

1) La réaction est-elle possible dans ces conditions ?



Composés	C ₄ H ₁₀ (g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)	H ₂ O (l)
ΔH [°] _f Kcal/mole	-30	/	-94,14	-68,37
S [°] cal /K	74,21	49	51,1	16,74

Selon la loi de HESS :

$$\Delta H_{298} = 5.(-68,74) + 4.(-94,14) - (-30) = -690,26 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta S_{298} = 5.(16,74) + 4.(51,1) - 13/2.(49) - 74,21 = 104,61 \text{ cal /K}$$

$$= 0,104 \text{ Kcal/mole}$$

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

$$\Delta G = -690,26 - 298.0,104$$

$$\Delta G = -721,25 \text{ Kcal /mole} \quad \Delta G < 0 \text{ la réaction est spontanée}$$

2) Sachant les enthalpies standards de formation des composés H₂O (l) et CO₂ (g) sont respectivement en Kcal/mole :
-56,74 et -94,34.

Trouver l'enthalpie libre standard de formation du butane.

On applique la loi de HESS. $\Delta G_R = \sum \Delta G_f^0 \text{ Produits} - \sum \Delta G_f^0 \text{ réactifs}$

$$\Delta G_R = 5. \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}) + 4. \Delta G_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta G_f^0 (\text{butane})$$

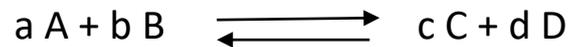
$$\Delta G_f^0 (\text{butane}) = 5. \Delta G_f^0 (\text{H}_2\text{O}) + 4. \Delta G_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta G_R$$

$$\Delta G_f^0 (\text{butane}) = 5.(-56,74) + 4.(-94,34) - (-721,25)$$

$$\Delta G_f^0 (\text{butane}) = 60,2 \text{ Kcal/mole.}$$

L'équilibre chimique

Une réaction chimique est dite qu'elle est au point d'équilibre, quand les produits ont tendance de réagir entre eux pour donner les réactifs de départ et la réaction se fait dans les deux sens.



Sens 1 : réaction directe

Sens 2 : réaction inverse.

Constante d'équilibre :

Soit l'équilibre suivant :



$$[H_2] = n_{H_2} / V \quad [I_2] = n_{I_2} / V \quad [HI] = n_{HI} / V$$

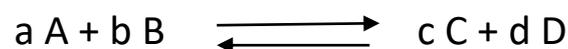
avec V : volume du système

On fait des expériences plusieurs fois en prenant à chaque fois au départ un mélange : (H_2, I_2) ; (H_2, HI) ; (I_2, HI) et dans des rapports différents et on effectue la réaction jusqu'à l'équilibre, on trouve toujours :

$$[HI]^2 / [H_2] \cdot [I_2] = \text{cte.}$$

Cette expression est appelée constante d'équilibre K_C ou constante d'action de masse. La constante d'équilibre n'est pas absolue, elle dépend de la température et de la nature des réactifs et produits $K_C(T)$.

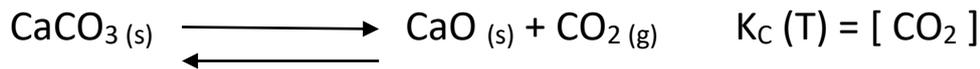
Cette loi est générale :



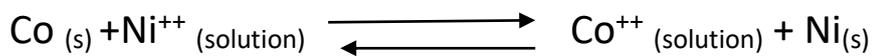
$$K_C(T) = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

Avec $[A] = n_A / V_{\text{sys}}$. $[B] = n_B / V_{\text{sys}}$

- Cette loi s'applique seulement à la phase gazeuse d'ans un équilibre qui contient des gaz.



- Elle s'applique à la phase liquide seulement pour l'équilibre liquide –solide.

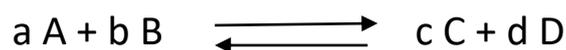


$$K_C (T) = [\text{Co}^{++}] / [\text{Ni}^{++}]$$

Cas du système gazeux:

Quand le système contient des gaz , il est préférable d'utiliser les pressions partielles des gaz.

Soit l'équilibre homogène gazeux à T °K et V le volume du système.



nombre de moles : n_A, n_B, n_C, n_D des composés A, B, C et D

Pressions partielles : P_A, P_B, P_C, P_D des composés A, B, C et D

$$P_A \cdot V = n_A \cdot R \cdot T \quad P_A = (n_A / V) \cdot R \cdot T \quad P_A = [A] \cdot RT \quad [A] = P_A \cdot (RT)^{-1}$$

$$\text{De même } [B] = P_B \cdot (RT)^{-1} \quad [C] = P_C \cdot (RT)^{-1} \quad [D] = P_D \cdot (RT)^{-1}$$

$K_C = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$ on remplace les valeurs de concentrations dans K_C .

$$K_C = (P_C)^c \cdot (RT)^{-c} \cdot (P_D)^d \cdot (RT)^{-d} / (P_A)^a \cdot (RT)^{-a} \cdot (P_B)^b \cdot (RT)^{-b}$$

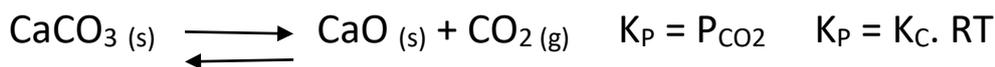
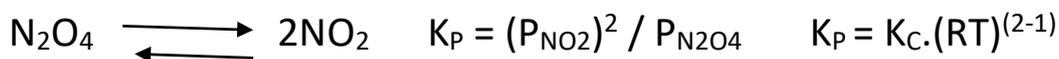
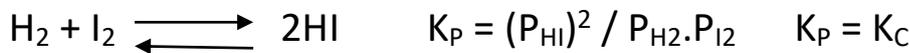
$$K_C = \left[(P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b \right] \cdot (RT)^{(a+b-c-d)}$$

$$\left[(P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b \right] = K_C \cdot (RT)^{(c+d-a-b)}$$

On pose $K_P(T) = \left[(P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b \right]$

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

Exemple :



Pour une phase gazeuse à T constant et P varie de $P_0 = 1\text{atm}$ à P

On a :

$$dG = VdP \quad \int dG = nRT \int dP/P \quad \text{de } G^0 \text{ à } G \quad \text{et de } 1 \text{ à } P$$

$$G - G^0 = nRT \cdot \ln P \quad G = G^0 + nRT \cdot \ln P$$

Soit l'enthalpie libre de chaque coté de l'équilibre:

1^{er} coté : $G_1 = G_1^0 + RT \cdot (a \ln P_A + b \ln P_B)$

2^{ème} coté : $G_2 = G_2^0 + RT \cdot (c \ln P_C + d \ln P_D)$

Si G_1 est différente de G_2 se produit une évolution dans le sens de l'enthalpie libre la plus petite. A l'équilibre on a $G_1 = G_2$

$$G_1^0 + RT \cdot (a \ln P_A + b \ln P_B) = G_2^0 + RT \cdot (c \ln P_C + d \ln P_D)$$

$$-\Delta G^0 = G_1^0 - G_2^0 = RT \cdot \left[\ln(P_C)^c \cdot (P_D)^d - \ln(P_A)^a \cdot (P_B)^b \right]$$

$$- \Delta G^0 = RT \cdot \ln (P_C)^c \cdot (P_D)^d / (P_A)^a \cdot (P_B)^b$$

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

$$K_p = e^{-\Delta G^0 / RT}$$

Exemple:



A T= 298°K on calculi K_p.

$$K_p = e^{3940/2.298} \quad \text{on trouve } K_p = 740$$

L'équilibre est en faveur de la formation de NH₃ (sens 1).

A T= 673°K on a $\Delta G^0_{673} = +5736 \text{ cal}$

On calcule K_p.

$$K_p = e^{-5736/2.673} \quad \text{on trouve } K_p = 0,014$$

L'équilibre est en faveur de destruction de l'ammoniaque (sens 2).

On déduit que :

- $\Delta G < 0$, $K_p > 1$ la réaction directe qui est avancée.
- $\Delta G > 0$, $K_p < 1$ la réaction inverse qui est avancée.

Variation de la constante d'équilibre avec la température :

Elle varie avec la température selon la loi de VAN'T HOFF

$$d \ln K / dt = \Delta H / RT^2 \quad \Delta H \text{ est l'enthalpie de la reaction directe.}$$

- $\Delta H > 0$ K augmente avec T

- $\Delta H < 0$ K diminue avec T

Dans l'exemple précédent $\Delta H < 0$

On a trouvé $K_p(298) = 740$ et $K_p(673) = 0,014$

Donc K_p diminue quand T augmente car $\Delta H < 0$.

On suppose que le domaine de température est petit $[T_1, T_2]$ pour qu'on puisse considérer ΔH constante.

$$d \ln K / dt = \Delta H / RT^2 \quad \int d \ln K / dt = \int \Delta H / RT^2 \text{ de } K_1 \text{ à } K_2 \text{ et de } T_1 \text{ à } T_2$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = - \Delta H / R. (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \Delta H / R. (1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln(K_1/K_2) = \Delta H / R. (1/T_2 - 1/T_1)$$

connaissant K_1 et K_2 on peut trouver ΔH .

PRINCIPE DE LECHATelier :

Si on impose une modification (concentration, température, pression) à un système chimique en équilibre, le système évolue vers un nouvel état d'équilibre de manière à contrecarrer la modification introduite.

TEMPERATURE :

Les deux réactions, directe et inverse ont des enthalpies inverses, une qui absorbe la chaleur (transformation de la chaleur en énergie interne) donc elle refroidit, l'autre émet de la chaleur donc elle chauffe.

Selon le principe ; si on chauffe (T augmente) l'équilibre se déplace dans le sens qui refroidit donc la réaction qui absorbe de la chaleur donc la réaction **endothermique**. ($\Delta H > 0$)

Si on refroidit (T diminue) l'équilibre se déplace dans le sens qui chauffe donc la réaction qui émet de la chaleur donc la réaction **exothermique** ($\Delta H < 0$).

Quand T augmente ($T \uparrow$) l'équilibre se déplace dans le sens endo.

Exemple :



La réaction (1) est exothermique, l'équilibre se déplace dans le sens (1) à des températures basses, effectivement l'eau est formée à 25°C et la réaction presque totale.

PRESSION TOTALE :

Soit l'équilibre qui contient des gaz, d'une manière générale l'une des deux réactions (directe ou inverse) est accompagnée par diminution

de nombre de moles gazeuses et l'autre sera accompagnée par augmentation de nombre de moles gazeuses.

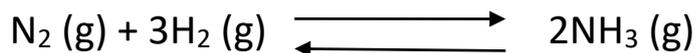
Donc une diminue la pression totale et l'autre augmente la pression totale du système.

En appliquant le principe de LECHATelier :

Si on augmente la pression totale, le système se déplace dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeuses.

Si on diminue la pression totale, le système se déplace dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeuses.

Exemple :



Si on veut fabriquer l'ammoniaque d'avantage, il faut déplacer l'équilibre dans le sens (1) le passage de 4 moles gazeuses à 2 moles gazeuses, c'est-à-dire diminution de nombre de moles donc il faut travailler à une pression élevée.



Sens (1): on passé de 0 mole gaz à 1 mole gaz.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens (1) on doit travailler à une pression basse.

CONCENTRATION :

Si on augmente la concentration d'un des composés, l'équilibre se déplace dans le sens de sa disparition.

Si on diminue la concentration d'un composé, l'équilibre se déplace dans le sens de formation de ce composé.