

## Chapitre V

### ENTHALPIE LIBRE ET EQUILIBRES CHIMIQUES

#### A. ENTHALPIE LIBRE

Dans le cas de systèmes ouverts, l'utilisation du deuxième principe se fait essentiellement à l'aide d'une nouvelle fonction d'état G (fonction de Gibbs) appelée Enthalpie libre. Son emploi est particulièrement commode pour les transformations isothermes isobares (T et P constantes) ; ce qui est très souvent le cas des réactions chimiques.

##### 1. L'enthalpie libre G

Comme nous l'avons vu, lorsqu'un système isolé subit une transformation, on doit prendre en compte toutes les variations d'entropie :  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_{\text{ext}}$ .

$\Delta S$  variation d'entropie du système

$\Delta S_{\text{ext}}$  variation d'entropie du milieu extérieur

Pour une transformation à pression constante :

$$\Delta S_{\text{ext}} = -\Delta H/T$$

$\Delta H$  est la quantité de chaleur fournie par le système au milieu extérieur.

Par conséquent  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S - \Delta H/T$

Ou encore  $-T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H - T \Delta S$

Nous pouvons maintenant exprimer la variation totale d'entropie sous forme de la variation d'une propriété appelée **enthalpie libre G**. Nous écrivons :

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}$$

Et donc

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

Cette nouvelle écriture a des conséquences importantes : au lieu de considérer la variation totale d'entropie, nous pouvons maintenant prévoir la spontanéité d'une transformation en nous concentrant sur la variation d'enthalpie libre du système.

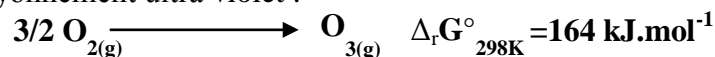
Le signe (-) dans l'équation  $\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}$  signifie **qu'une augmentation de l'entropie totale correspond à une diminution de l'enthalpie libre**.

Par conséquent :

**À P et T constantes, le sens de l'évolution spontanée est le sens qui correspond à une diminution de l'enthalpie libre  $\Delta G < 0$ .**

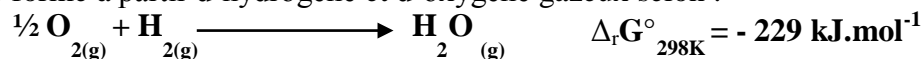
##### Exemples

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 :



Cela signifie que la réaction de formation de l'ozone, dans les conditions standard, **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 :

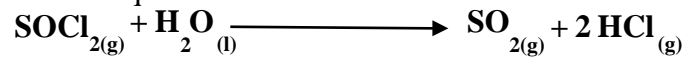


Cette réaction peut **se produire spontanément sans apport d'énergie de l'extérieur** et en fournissant une importante quantité d'énergie; en réalité sa **vitesse** est infiniment lente dans les conditions standard et apparemment rien ne se passe : il s'agit d'un faux équilibre.

L'expression :  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  montre que, **à haute température c'est 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 :



La variation d'enthalpie libre standard est égale à :

$$\Delta_r G^\circ_{298K} = -49,9 \text{ kJ.}$$

*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 (augmentation de l'entropie).*

## 2. Applications aux réactions chimiques

Soit la réaction chimique :  $a A + b B \longrightarrow c D$

- Si  $\Delta_r G^\circ_T < 0$  ; la réaction est possible dans sens direct
- Si  $\Delta_r G^\circ_T > 0$  ; la réaction directe est impossible
- Si  $\Delta_r G^\circ_T = 0$  ; la réaction est en équilibre

### Remarque

Une réaction pour laquelle  $\Delta_r G^\circ_T < 0$  est dite **exergonique** ; elle est **endergonique** dans le cas contraire.

#### a. Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ_{298K}$ )

On a deux manières pour calculer  $\Delta_r G^\circ_{298K}$  :

- \* *A partir de l'enthalpie standard de réaction ( $\Delta_r H^\circ_{298K}$ ) et de l'entropie standard de réaction ( $\Delta_r S^\circ_{298K}$ ) selon la formule de l'enthalpie libre :*

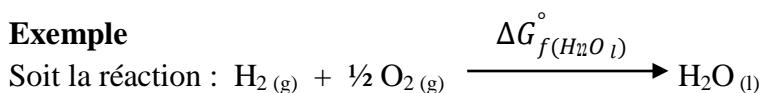
$$\Delta_r G^\circ_{298K} = \Delta_r H^\circ_{298K} - T \Delta_r S^\circ_{298K} \quad \text{avec } T=298K$$

Où  $\Delta_r H^\circ_{298K}$  et  $\Delta_r S^\circ_{298K}$  ont été données précédemment (chapitres III et IV).

- \* *A partir des enthalpies libres standard de formation ( $\Delta G^\circ_f$ )*

On définit l'enthalpie libre standard de formation d'un corps comme étant la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation d'une mole ce corps à partir de ses éléments pris dans l'état standard.

### Exemple



### Remarque

- Les valeurs des enthalpies libres standard de formation sont données dans les tables thermodynamiques, pour les conditions standard.

- **Par convention, l'enthalpie libre standard de formation des corps simples est nulle à l'état standard ( $T = 298 \text{ K}$ ;  $P = 1 \text{ bar}$  et le corps étant pris dans son état allotropique le plus stable) :**

$$\Delta G^\circ_{f(O_2(g))} = 0, \Delta G^\circ_{f(C(s))} = 0$$

Pour cette manière de calcul de l'enthalpie libre standard de réaction, on utilise :

$$\Delta_r G^\circ_{298K} = \sum_{f,i(\text{produits})} \nu_i \Delta G^\circ_{f,i} - \sum_{f,j(\text{réactifs})} \nu_j \Delta G^\circ_{f,j}$$

Où  $\nu_{ii}$  et  $\nu_{jj}$  sont les coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs.

### b. Influence de la température sur l'enthalpie libre standard de réaction

La variation de l'enthalpie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ$ ) en fonction de la température est donnée par :

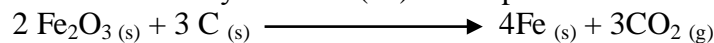
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Où les expressions de  $\Delta_r H^\circ_T$  et  $\Delta_r S^\circ_T$  sont données<sup>T</sup> dans les<sup>T</sup> chapitres III et IV respectivement.

### Remarque

Une réaction non spontanée à une température donnée peut devenir spontanée à une autre température.

Soit la réaction de réduction de l'oxyde de fer (III) en fer par le carbone :



Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible à  $25^\circ\text{C}$  ? Sinon, à quelle température elle le deviendrait ?

Sachant que :

$$\Delta H^\circ_{f\text{CO}_2} = -393 \text{ KJ.mol}^{-1}, \Delta H^\circ_{f\text{Fe}_2\text{O}_3(s)} = -824,2 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298K}(\text{Fe}(s)) = 27,3 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; S^\circ_{298K}(\text{CO}_2(g)) = 213,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1};$$

$$S^\circ_{298K}(\text{C}(s)) = 5,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}; S^\circ_{298K}(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) = 87,4 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

### Solution

On peut vérifier par le calcul, qu'à  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ), cette réaction n'est pas spontanée (c'est-à-dire que  $\Delta_r G^\circ_{298K} > 0$ ).

Cette réaction deviendrait-elle spontanée aux températures supérieures ?

$$T = \Delta_r H^\circ_r / \Delta_r S^\circ_r$$

Dans cet exemple la température minimum à partir de laquelle la réduction se produit est d'environ  $838 \text{ K}$  ( $565^\circ\text{C}$ )

$$\text{Calculons } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{à } 298\text{K}$$

$$\Delta_r H^\circ = 467900 \text{ J} \text{ et } \Delta_r S^\circ = 558,4 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\text{Soit } \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - 298 \Delta_r S^\circ = 301496,8 \text{ J}$$

On remarque **qu'à  $298\text{K}$ ,  $\Delta_r G^\circ_{298K}$  est positive, la réaction est impossible.**

**Elle deviendrait possible si :**  $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0$

Comme, on a pas les données sur les capacités calorifiques  $c_p$ , on fait des approximations et, on écrit l'expression précédente selon :

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ < 0 \Rightarrow T > \Delta_r H^\circ / \Delta_r S^\circ$$

$$\Rightarrow T > 837,93 \text{ K} \approx 838 \text{ K}$$

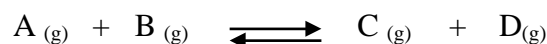
## B. EQUILIBRES CHIMIQUES

### 1. Etat d'équilibre

Pour certaines réactions, les réactifs se transforment en produits mais, après un certain temps, les produits commencent à réagir ensemble pour redonner les réactifs de départ. Ces réactions sont dites **réactions réversibles**.

Pour celles-ci, lorsqu'on observe que les concentrations des réactifs et des produits deviennent constantes après un certain temps, on dit alors que l'équilibre est atteint.

Pour la réaction suivante:



L'équilibre est atteint lorsque les concentrations des réactifs et des produits sont constantes ; on traduit cela par la **double flèche**.

#### Remarque

Un équilibre chimique est **dynamique** car, à l'équilibre, les vitesses directe et indirecte sont égales mais non nulles.

### 2. Loi de Gulberg et Waage : Constante d'équilibre

Pour une réaction générale :  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

La constante d'équilibre **K** est définie comme suit :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- K est constant pour une réaction donnée et une température donnée.
- Les [ ] indiquent une concentration en mol/L.
- Les exposants pour chaque substance sont les coefficients stœchiométriques.

#### Remarque

Selon les coefficients stœchiométriques ou exposants, K peut avoir des unités. Dans les tables de constante d'équilibre ("Handbook") on ne donne pas les unités. Certains volumes utilisent  $K_c$  comme constante d'équilibre. L'indice "c" réfère à une concentration en mol/L.

### 3. Equilibre homogène

Dans un équilibre homogène, l'ensemble des substances en équilibre sont dans la même phase.

- **Exemple 1**  $H_{2(g)} + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2 HI_{(g)}$
- **Exemple 2**  $CH_3CO_2H_{(l)} + C_2H_5OH_{(l)} \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5_{(l)} + H_2O_{(l)}$

#### a. Cas où la phase est liquide

La loi d'action de masse fait intervenir les concentrations molaires. Pour l'exemple 2, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_c = \frac{[CH_3CO_2C_2H_5][H_2O]}{[CH_3CO_2H][C_2H_5OH]}$$

### b. Cas où la phase est gazeuse : relation entre $K_c$ et $K_p$

Soit la réaction s'effectuant en phase gazeuse :  $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

En concentration, l'expression d'équilibre s'écrit :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

On peut, aussi, exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles :

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

Comme  $P_A = \frac{n_A}{V} RT = [A]RT$  et  $P_B = [B]RT$ ,  $P_C = [C]RT$ ,  $P_D = [D]RT$ , on a :

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

On pose :  $\Delta n = [(c + d) - (a + b)] = [\sum \nu_{\text{produits}} - \sum \nu_{\text{réactifs}}]$ , on obtient :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ ou } K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

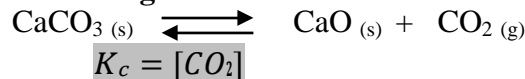
#### Remarque

Lorsque  $\Delta n = 0$  alors  $K_p = K_c$

### 4. Equilibre hétérogène

Une réaction réversible qui met en jeu des substances qui sont **dans des phases différentes** conduit à un **équilibre hétérogène**.

#### a. Equilibre hétérogène solide-gaz



$$K_c = [\text{CO}_2]$$

Si les mesures se font en pression :

$$K_p = P_{\text{CO}_2}$$

#### Remarque

**La loi d'action de masse s'applique à la phase gazeuse seule dans un équilibre hétérogène solide-gaz.**

#### Exemple

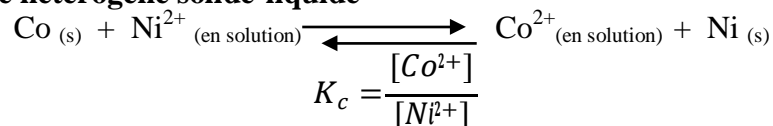
Soit l'équilibre hétérogène suivant :  $\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g)$

À 800°C, la pression de  $\text{CO}_2$  est de 0,236 atm. Calculez  $K_p$  et  $K_c$  pour la réaction à cette température.

**Réponse :**  $K_p = 0,236$  atm

$$K_c = 2,68 \times 10^{-3}$$

#### b. Equilibre hétérogène solide-liquide

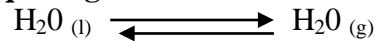


$$K_c = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]}$$

#### Remarque

**La loi d'action de masse s'applique à la phase liquide seule dans un équilibre hétérogène solide-liquide.**

## c. Equilibre hétérogène liquide-gaz



$$K_c = [\text{H}_2\text{O}]$$

Si les mesures se font en pression :

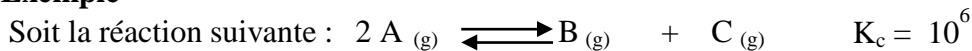
$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

**Remarque**

**La loi d'action de masse s'applique à la phase gazeuse seule dans un équilibre hétérogène liquide-gaz.**

## 5. Avancement de la réaction

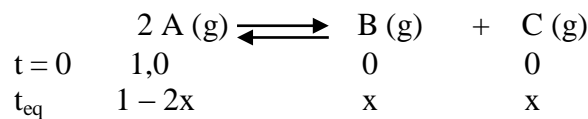
- Si la valeur de **K** est élevée, on dit que **les produits sont favorisés** ; c'est à dire que les réactifs ont une grande tendance à se transformer en produits.
- Si la valeur de **K** est très élevée, on peut dire que **la réaction est complète**.
- À l'inverse, une valeur **très faible de K** indique que la réaction se fait très peu ; **les réactifs sont favorisés** par rapport aux produits de la réaction.

**Exemple**

On place 1,0 mol/L de A. Quelle est la concentration de B à l'équilibre ?

**Réponse**

$$K_c = \frac{[\text{B}][\text{C}]}{[\text{A}]^2}$$



$$10^6 = \frac{x^2}{(1-2x)^2} \quad 10^3 = x/1-2x$$

$$x = 10^3(1-2x)$$

$$2 \times 10^3 x + x(\text{négligeable}) = 10^3$$

$$x = \frac{10^3}{2 \times 10^3} = 0,5$$

$$[\text{B}]_{\text{eq}} = 0,5 \text{ mol/L}$$

## 6. Sens d'évolution des réactions

Dans le cas où on se place dans un milieu réactionnel de produits et de réactifs, on doit se poser la

question suivante : **Où se situe-t-on par rapport à l'équilibre ?** Il y a trois possibilités :

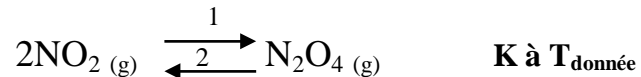
- Le système est déjà à l'équilibre.
- Les réactifs réagissent jusqu' à ce que l'équilibre soit atteint (réaction se déplace vers la droite).
- Les produits réagissent jusqu' à ce que l'équilibre soit atteint (réaction se déplace vers la gauche).

**Pour répondre à cette question, on doit évaluer le quotient réactionnel Q.**

Le quotient réactionnel **Q** ( $Q_c$  ou  $Q_p$ ) a la même définition que **K**, mais avec des concentrations molaires ou des pressions partielles à un **stade quelconque** de la réaction.

### Exemple

Soit la réaction suivante à  $T_{\text{donnée}}$ :



Pour évaluer la valeur de **Q** ( $Q_c$  ou  $Q_p$ ), on écrit l'expression d'équilibre avec les concentrations initiales (à l'instant considéré) puis on compare cette valeur de **Q** à la constante d'équilibre **K** ( $K_c$  ou  $K_p$ ).

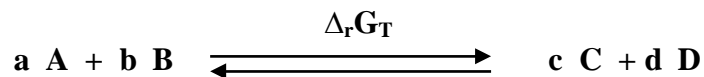
$$Q_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

- Si  $Q = K$ , alors le système est déjà à l'équilibre ( $\rightleftharpoons$ ).
- Si  $Q < K$ , les réactifs se transforment en produits jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (sens 1  $\longrightarrow$ ).
- Si  $Q > K$ , les produits se transforment en réactifs jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (sens 2  $\longleftarrow$ ).

## 7. Enthalpie libre et équilibre

### a. Équilibre à Température constante

Pour une réaction chimique se produisant entre gaz parfaits à  $T$  donnée, on a :



On démontre que :

$$\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln [(P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b)]$$

avec  $(P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b)$  le quotient réactionnel **Q**, en fonction des pressions partielles **avant transformation**.

$\Delta_r G_T^\circ$  : est l'enthalpie libre standard de la réaction à  $T$  donnée.

$\Delta_r G_T$  : est l'enthalpie libre de réaction à  $T$  donnée.

- Le critère d'évolution spontanée de la réaction est :  $\Delta_r G_T < 0$  pour la réaction se produisant de la gauche vers la droite ; soit :  $\Delta_r G_T = \Delta_r G_T^\circ + RT \ln Q < 0$  soit  $\ln Q < -\Delta_r G_T^\circ / RT$
- Quand  $\ln Q > -\Delta_r G_T^\circ / RT$ , la réaction évolue spontanément vers la gauche.
- Si  $\Delta_r G_T = 0$ , la réaction est à l'équilibre et dans ces conditions, on a :

$$\Delta_r G_T^\circ = - RT \ln K_p$$

Où  $K_p$  est la **constante d'équilibre** en fonction des **pressions partielles à l'équilibre**.

**Exemple**

Calculer  $K_p$ , à 25°C pour l'équilibre :  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}}$   
 $= +4,73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réponse :  $K_p = 0,148$

**b. Variation de la constante d'équilibre avec la température : loi de Van'T Hoff**

On a vu qu'à l'équilibre :

$$\ln K_p = -\Delta_r G_T^\circ / RT = -(\Delta_r H_T^\circ - T\Delta_r S_T^\circ) / RT$$

La dérivée par rapport à la température donne

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{-d \Delta_r H_T^\circ / RT}{RT^2} + \frac{d \Delta_r H_T^\circ / RT}{dT}$$

D'où l'équation de Van'T Hoff :

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2}$$

**Remarque**

Si la température varie de  $T_1$  à  $T_2$  dans un intervalle où l'on puisse considérer  $\Delta_r H_T^\circ$  comme constante, on peut, par intégration entre  $T_1$  et  $T_2$ , écrire l'équation de Van'T Hoff comme suit :

$$\ln K_{pT_2} - \ln K_{pT_1} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

**8. Principe de Le Chatelier**

Le principe de **Le Chatelier** stipule que :

**« Toute modification d'un facteur d'équilibre entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette modification ».**

**Les facteurs d'équilibre sont :**

- La température
- Les concentrations ou les pressions partielles
- La pression totale

**a. Influence de la température**

Pour la réaction suivante:



$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad \frac{d \ln K_p}{dT} \text{ est le signe de } \Delta_r H^\circ$$

**\* Cas où  $\Delta_r H^\circ > 0$  (cas des réactions endothermiques)**

$d \ln K_p / dT > 0$ , donc l'augmentation de T entraînerait l'augmentation de K



Implique que le déplacement de l'équilibre s'effectue dans le sens 1. Ainsi :

**Une élévation de la température** favorise le sens *direct* de la réaction (*sens 1*).

**Une diminution de la température** favorise le sens *inverse* de la réaction (*sens 2*).

\* **Cas où  $\Delta_r H^\circ < 0$  (cas des réactions exothermiques)**

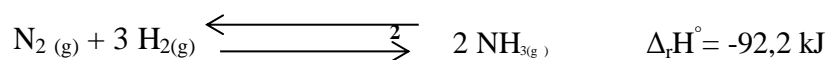
$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ , donc l'augmentation de T entraînerait la diminution de  $K_p$

Le déplacement de l'équilibre s'effectue dans le sens 2. Ainsi :

**Une élévation de la température** favorise le sens *inverse* de la réaction (*sens 2*).

**Une diminution de la température** favorise le sens *direct* de la réaction (*sens 1*).

### Exemple



- Si **T augmente** la réaction évolue vers la formation de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ , **sens endothermique (sens 2)**.
- Si **T diminue** la réaction évolue vers la formation de  $\text{NH}_3$ , **sens exothermique (sens 1)**.

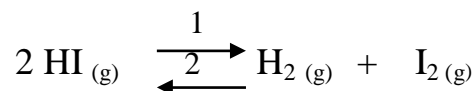
#### b. Influence des concentrations (ou des pressions partielles)

Si on augmente la concentration d'un des composés du système en équilibre, on observe un déplacement d'équilibre dans le sens qui diminue cette concentration .

De la même manière, si on diminue la concentration d'un des composés du système en équilibre, on observe un déplacement d'équilibre dans le sens qui augmente cette concentration. D'où, on peut énoncer :

**« Le déplacement de l'équilibre se fait dans le sens de la disparition du composé dont on a augmenté sa concentration »**

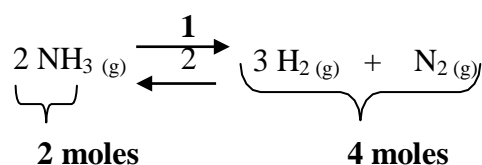
Pour la réaction suivante:



- Une augmentation de HI (ou une diminution de  $\text{H}_2$  ou  $\text{I}_2$ ) favorise la réaction **directe (sens 1)**.
- Une diminution de HI (ou une augmentation de  $\text{H}_2$  ou  $\text{I}_2$ ) favorise la réaction **inverse (sens 2)**.

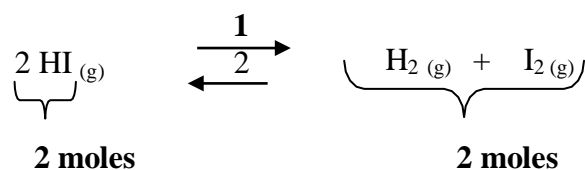
#### c. Influence de la pression totale

- L'**augmentation de la pression** (ou la **diminution du volume**) favorise le côté du système qui possède le **plus petit** nombre de moles gazeuses.
- La diminution de la pression (ou l'**augmentation du volume**) favorise le côté du système qui possède le **plus grand** nombre de **moles gazeuses**.

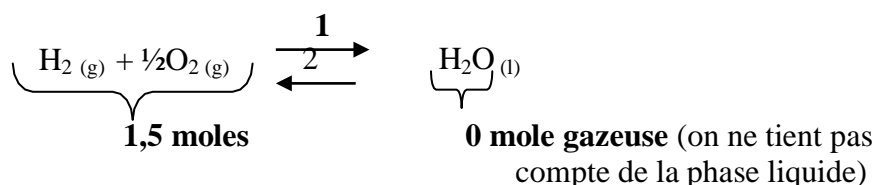
**Exemple 1**

\*Si  $P \nearrow$ , sens 2 (plus petit nombre de moles gazeuses)

\* Si  $P \searrow$ , sens 1 (plus grand nombre de moles gazeuses)

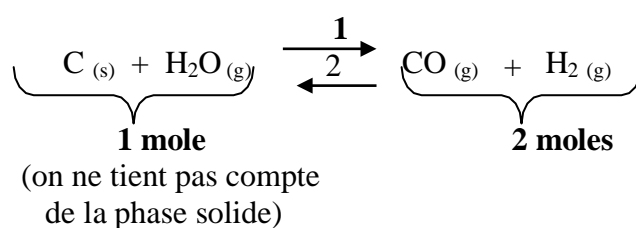
**Exemple 2**

\*Lorsqu'il a égalité des nombres de moles des réactifs et produits, la pression n'a pas d'effet sur le déplacement d'équilibre.

**Exemple 3**

\*Si  $P \nearrow$ , sens 1

\* Si  $P \searrow$ , sens 2.

**Exemple 4**

\*Si  $P \nearrow$ , sens 2

\* Si  $P \searrow$ , sens 1.

**d. Influence de l'ajout d'un gaz inerte dans un système homogène gazeux**

\* A **Volume constant** : Pas de déplacement d'équilibre

\* A **Pression constante** : Déplacement de l'équilibre dans le sens d'une augmentation du nombre de moles.

**e. Influence du catalyseur**

Le catalyseur n'a **aucun effet** sur l'équilibre d'un système. Tout ce que permet le catalyseur ; c'est d'atteindre l'équilibre plus rapidement en augmentant la vitesse de réaction.