

Détermination de l'enthalpie libre et équilibre chimique

- 1. Différentielle des fonctions d'état et potentiels chimiques**
 - 1.1 Réaction unique**
 - 1.2 Expressions du potentiel chimique**
- 2. Définition de l'affinité chimique d'une réaction**
- 3 Conditions d'évolution et d'équilibre**
 - 3.1 Différentielle des fonctions d'état et création d'entropie**
 - 3.2 Conditions d'évolution et d'équilibre**
- 4. Expressions de $\Delta_r G$ et de l'affinité chimique A**
 - a) Définition de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$**
 - b) Expressions de $\Delta_r G$ et de A**
 - c) Produit Π , ou quotient Q de la réaction**
- 5. Sens d'évolution d'une réaction**
- 6. Relation à l'équilibre: relation de Guldberg et Waage**
- 7. Evolution et équilibre**
- 8. Variation de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ avec la température**

1. Différentielle des fonctions d'état et potentiels chimiques

1.1 Réaction unique

Soit un système en transformation physicochimique d'équation bilan : $0 = \sum_i \nu_i B_i$

Pour une transformation physicochimique du système :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dni$$

les variations dni des quantités de matière des constituants sont liées à la variation de l'avancement $d\xi$: $dni = \nu_i d\xi$

$$dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi$$

avec $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i$

1.2 Expressions du potentiel chimique

a) Potentiel chimique d'un constituant gazeux pur

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,ni} = V_{m,i}^*$$

$$V_{m,i}^* = \frac{RT}{P}$$

Par intégration entre une pression de référence p° et la pression p , à température constante:

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T, g) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

b) Potentiel chimique d'un constituant gazeux en mélange

Les différentes expressions du potentiel chimique du gaz parfait Bi en mélange sont :

$$\mu_i(T, p_i, g, y_i) = \mu_i^\circ(T, g) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$$

c) Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange liquide ou solide

Potentiel chimique d'un constituant condensé pur

Le potentiel chimique d'un constituant condensé pur, considéré indépendant de la pression est :

$$\mu_i^*(T, p) \approx \mu_i^\circ(T)$$

Potentiel chimique d'un constituant condensé dans un mélange

Dans un mélange, pour tout constituant B_i , le potentiel chimique est relié au potentiel chimique du constituant B_i pur et sa fraction molaire x_i par l'expression:

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i)$$

d) Généralisation: notion d'activité

L'expression du potentiel chimique est de même forme que celle d'un constituant i dans un mélange

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

Avec :

a_i : l'activité du constituant i

$\mu_i^\circ(T)$ Potentiel chimique du constituant i par référence
au constituant pur à la pression $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$

Tableau : Activité a_i d'un constituant i selon son état physique

Constituant i	a_i	Etat de référence
Gaz	P_i/P° , (P_i = pression partielle)	i pur, $P^\circ=1$ bar
Solide, généralement non miscibles	$X_i = 1$	i pur, $X_i=1$
Liquide pur, liquide non miscible, solvant	$X_i = 1$	i pur, $X_i=1$
Liquide dans un mélange	X_i	i pur, $X_i=1$
Soluté	C_i (concentration molaire)	$C^\circ=1$ mol/L

2. Définition de l'affinité chimique d'une réaction

L'affinité chimique de la réaction à l'avancement ξ , à la température T et sous la pression p , est, par définition :

$$A(\xi, T, p) = - \left(\frac{\partial G(\xi, T, p)}{\partial \xi} \right)_{T, p} = -\Delta_r G(\xi, T, p) = - \sum_i \nu_i \mu_i(\xi, T, p)$$

L'affinité chimique d'une réaction est une fonction d'état. Elle dépend de l'avancement ξ , de la température T et de la pression p , donc de la composition du système.

L'affinité chimique standard

L'affinité chimique standard de la réaction \mathcal{A}° est la valeur de l'affinité lorsque les constituants sont dans leur état standard.

$$A^\circ = -\Delta_r G^\circ = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

3. Condition d'évolution et d'équilibre chimique

Nous considérons un système fermé, en transformation physicochimique:

La pression et la température sont uniformes

3.1 Différentielle des fonctions d'état et création d'entropie

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$dS = \delta eS + \delta iS = \frac{\delta Q}{T} + \delta iS$$

$$dG = -SdT + Vdp - T\delta iS$$

3. 2 Conditions d'évolution et d'équilibre

Relation générale

$$dG = -SdT + Vdp - T\delta_i S \quad (1)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi \quad (2)$$

donc

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta_i S$$

$$T \delta_i S = A d\xi = -\Delta_r G d\xi$$

Condition d'évolution

La condition générale $\delta_i S > 0$ conduit aux conditions suivantes d'évolution naturelle:

Un système évolue naturellement par une réaction chimique selon le signe de $d\xi$ tel que:

$$\mathcal{A} d\xi > 0$$

ou

$$\Delta_r G d\xi < 0$$

Le sens d'évolution est déterminé par le signe de $d\xi$, est donc donné par le signe de $\Delta_r G$ ou celui de l'affinité \mathcal{A} . Un système dont l'affinité est positive évolue dans le sens correspondant à une augmentation de l'avancement ($d\xi > 0$, donc dans le sens 1

Condition d'équilibre

Lorsque le système ne peut plus évoluer, alors $\delta iS = 0$

La condition d'équilibre est alors, quel que soit $d\xi$:

$$\mathcal{A} d\xi = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G d\xi = 0$$

La condition d'équilibre d'un système pouvant évoluer par une réaction est que son enthalpie libre ou son affinité chimique soient nulle:

$$\mathcal{A} = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = 0$$

4. Expressions de $\Delta_r G$ et de l'affinité chimique ✍

a) Définition de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$

Pour une équation de réaction donnée, d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T)$, la constante d'équilibre thermodynamique est définie par le relation:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

La constante $K^\circ(T)$ est un nombre sans dimension et **ne dépendant rigoureusement que de la température T**

b) Expressions de ΔrG et de \mathcal{A}

$$\Delta rG = -A = \sum_j \nu_j \mu_j$$
$$\Delta rG = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ + \sum_j \nu_j RT \ln a_j$$

$$\Delta rG = -A = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ + \sum_j \nu_j RT \ln a_j$$

$$\Delta rG = \Delta rG^\circ + \sum_j \nu_j RT \ln a_j$$

$$\Delta rG = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln \left[\prod_j a_j^{\nu_j} \right]$$

$$\Delta rG^\circ = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ$$

$$\Delta rG^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

c) Produit Π , ou quotient Q de la réaction

Par définition, on appelle produit Π ou quotient Q de la réaction,

l'expression,
$$\Pi = Q = \prod_j a_j^{\nu_j}$$

fonction des activités a_j des constituants du système à l'équilibre ou non.

L'expression de $\Delta_r G$ est alors
$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln \left[\prod_j a_j^{\nu_j} \right]$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln \Pi = RT \ln \left(\frac{\Pi}{K^\circ} \right)$$

$$A = -\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{K^\circ}{\Pi} \right)$$

5. Sens d'évolution d'une réaction

La connaissance de la constante d'équilibre et de la composition d'un système permet, selon le signe de $\Delta_r G$, de déterminer le sens de l'évolution du système susceptible d'évoluer selon une transformation physico-chimique.

$$A \text{ est } > 0 \text{ si } K^\circ(T) > \Pi$$

6. Relation à l'équilibre: relation de Guldberg et waage

La condition d'équilibre pour une réaction est : $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln \left[\prod_j a_j^{\nu_j} \right] = 0$$
$$\Pi_{\text{éq}} = \prod_j (a_j^{\text{éq}})^{\nu_j} = K^\circ(T)$$

Cette relation traduisant l'équilibre est appelée relation de Guldberg et waage

a) Relation de Guldberg et waage en phase gazeuse

Les gaz sont supposés parfaits en mélange idéal.

La relation de Guldberg et waage exprimant la condition d'équilibre s'écrit:

$$K^{\circ}(T) = \prod_i \left(\frac{P_{i, \text{éq}}}{p^{\circ}} \right)^{\nu_i}$$

b) Relation de Guldberg et waage en Mélange condensé idéal

En considérant le mélange idéal, l'activité d'un constituant, a_j , est égale à sa fraction molaire, x_j . Dans ce cas, la relation de Guldberg et waage s'écrit:

$$K^\circ(T) = \prod_j (x_j, \text{éq})^{v_j}$$

c) Relation de Guldberg et waage en solution aqueuse diluée idéale

L'activité de l'eau vaut 1.(Solvant ultramajoritaire)

Pour les solutés, en considérant la solution diluée idéale. Les activités des solutés s'identifient aux rapports C_j/C° . Dans ce cas, la relation de Guldberg et waage s'écrit:

$$K^\circ(T) = \prod_j \left(\frac{C_{j, \text{éq}}}{C^\circ} \right)^{\nu_j}$$

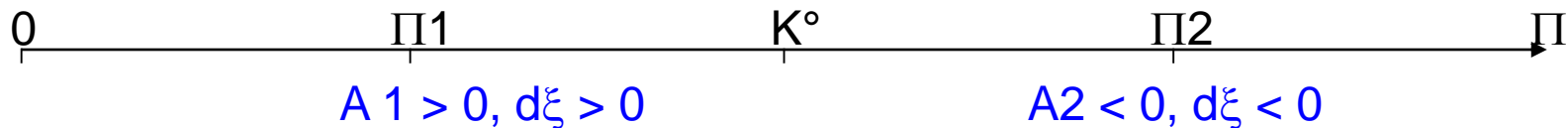
7. Evolution et équilibre

Soit le système constitué par un ensemble de réactifs et de produits participant à une réaction. Le signe de A détermine ou celui de $\Delta_r G$ détermine le sens dans lequel se produit la réaction par évolution naturelle du système.

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ(T) + RT \ln \Pi = RT \ln \left(\frac{\Pi}{K^\circ} \right)$$

La condition d'évolution spontanée est : $\mathcal{A} d\xi > 0$ ou $\Delta_r G d\xi < 0$

- Si $\Pi = K^\circ$, le système est en équilibre
- Si $\Pi > K^\circ$ alors $\Delta_r G > 0$, l'évolution naturelle a lieu dans le sens -1 ($d\xi < 0$).
- Si $\Pi < K^\circ$ alors $\Delta_r G < 0$, l'évolution naturelle a lieu dans le sens 1 ($d\xi > 0$).



Mesure de la « position » d'un équilibre

L'état d'équilibre d'un système en réaction dépend en particulier des proportions des réactifs .

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$$

La valeur de K° permet d'apprécier le sens de la réaction. .

K°	$\ll 1$	< 1	1	> 1	$\gg 1$
$\Delta_r G^\circ$	$\gg 0$	> 0	$= 0$	< 0	$\ll 0$
Caractère de la réaction	Presque nulle à partir des réactifs	En faveur des réactifs	« équilibrée »	En faveur des produits	Presque totale en faveur des produits
	Favorable dans le sens -1			Favorable dans le sens 1	

8. Variation de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ avec la Température

Etablissement de la relation

Compte tenu de la relation de G.H on abouti la relation de Van't Hoff

La variation de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ en fonction de la température T est donnée par la relation de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

8.1 Température d'inversion (T_{inv})

C'est la température pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$.

Lors du passage de cette température $\Delta_r G^\circ$ change de signe, d'où le qualificatif de température d'inversion. A cette température on a donc $K^\circ = 1$.

Calcul direct

$K^\circ(T)$ peut être calculée facilement à $T = 298 \text{ K}$ à partir de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$

En effet :

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R.T} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R.T} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}$$

Si l'on veut calculer K° à d'autres températures, il suffit alors d'appliquer la relation de Kirchhoff

On peut admettre, en 1^{ère} approximation si les écarts de température envisagés ne sont pas trop importants, que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

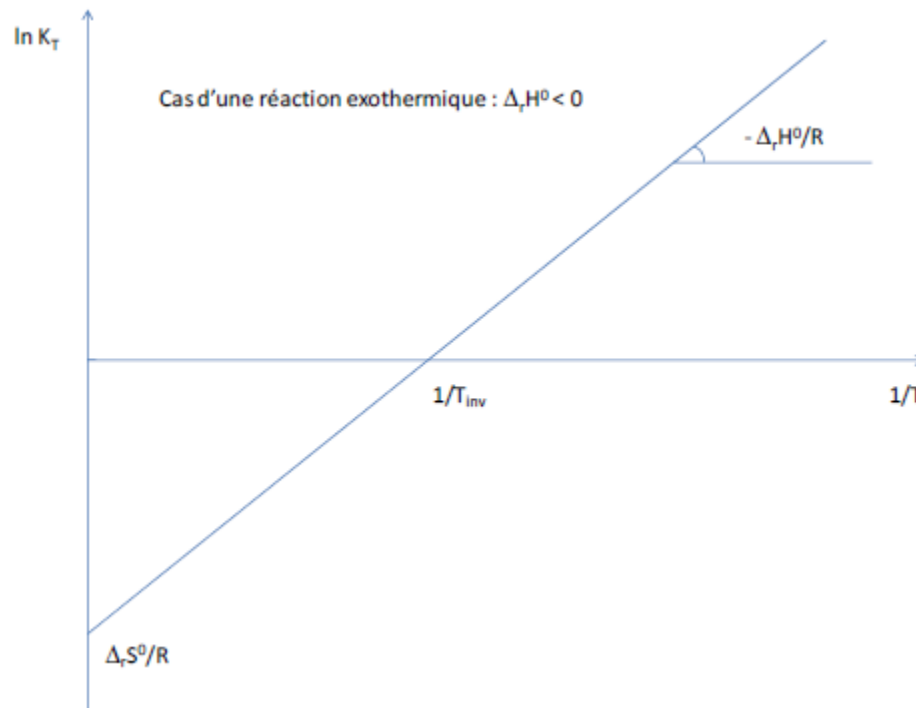
Alors :

$$\ln K_T = -\frac{\Delta_r H^\circ(298\text{ K})}{R \cdot T} + \frac{\Delta_r S^\circ(298\text{ K})}{R} \approx \frac{A}{T} + B \quad (T \neq 298\text{ K})$$

Ainsi, en admettant que A et B sont sensiblement constants, $\ln(K_T)$ est une fonction affine de $1/T$.

Le coefficient directeur de la droite obtenue vaut $-\Delta_r H^\circ(298)/R$ et l'ordonnée à l'origine $\Delta_r S^\circ(298)$.

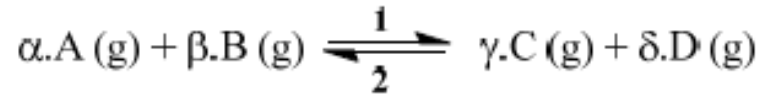
Ainsi l'étude de la variation de $\ln(K^\circ)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) permet d'accéder aux valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.



Evolution de $\ln(K_T)$ en fonction de $1/T$

9. Illustration graphique de $\Delta_r G$ et de $\Delta_r G^\circ$

Considérons l'équilibre suivant en phase gazeuse :



Comment l'enthalpie libre de ce système G_{syst} varie-t-elle avec l'avancement ξ de la réaction?

Le système est fermé et la transformation est monobare et monotherme. A tout instant on peut déterminer G_{syst} :

$$G_{\text{Syst}} = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{et} \quad \mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

Considérons les 4 états suivants du système :

État 1 : Mélange de A et B seuls en proportions stœchiométriques à p et T données.

$$\xi_1 = 0, G_{\text{syst}} = G_1$$

État 2 : Mélange de C et D seuls en proportions stœchiométriques à p et T.

Composition du système telle que la réaction soit totale.

$$\xi_2 = \xi_{\text{max}}, G_{\text{syst}} = G_2$$

État 3 : Mélange de A, B, C et D en cours de réaction à p et T.

$$\xi_3 = \xi_x, G_{\text{syst}} = G$$

État 4 : Mélange de A, B, C et D à l'équilibre à p et T.

$$\xi_4 = \xi_e, G_{\text{syst}} = G_4$$

$\Delta_r G$, qui est la dérivée de G par rapport à ξ quand p et T sont constants, représente donc le coefficient directeur de la tangente à la courbe $G = f(\xi)$.

$$\Delta_r G = -A = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Pour l'état 1: ($\xi_1 = 0$) $\Delta_r G \rightarrow -\infty$ (< 0). En ce point la tangente à la courbe est donc verticale et la fonction est décroissante.

Dans l'état 2: ($\xi_2 = \xi_{\max}$), $\Delta_r G \rightarrow \infty$ (> 0). La tangente à la courbe est à nouveau verticale et la fonction est croissante.

Dans l'état 4: ($\xi_4 = \xi_e$), état d'équilibre, $\Delta_r G = 0$. La tangente est horizontale et ce point représente un extremum pour la courbe. Il s'agit en l'occurrence d'un minimum puisque G est décroissante avant ce point et croissante ensuite. L'évolution naturelle du système se fait toujours dans le sens qui conduit vers l'état où G est minimum, à savoir l'état d'équilibre.

A partir de ces observations, on peut dégager l'allure générale de la courbe $G = f(\xi)$ selon la figure ci-dessous ($G_1 < G_2$)

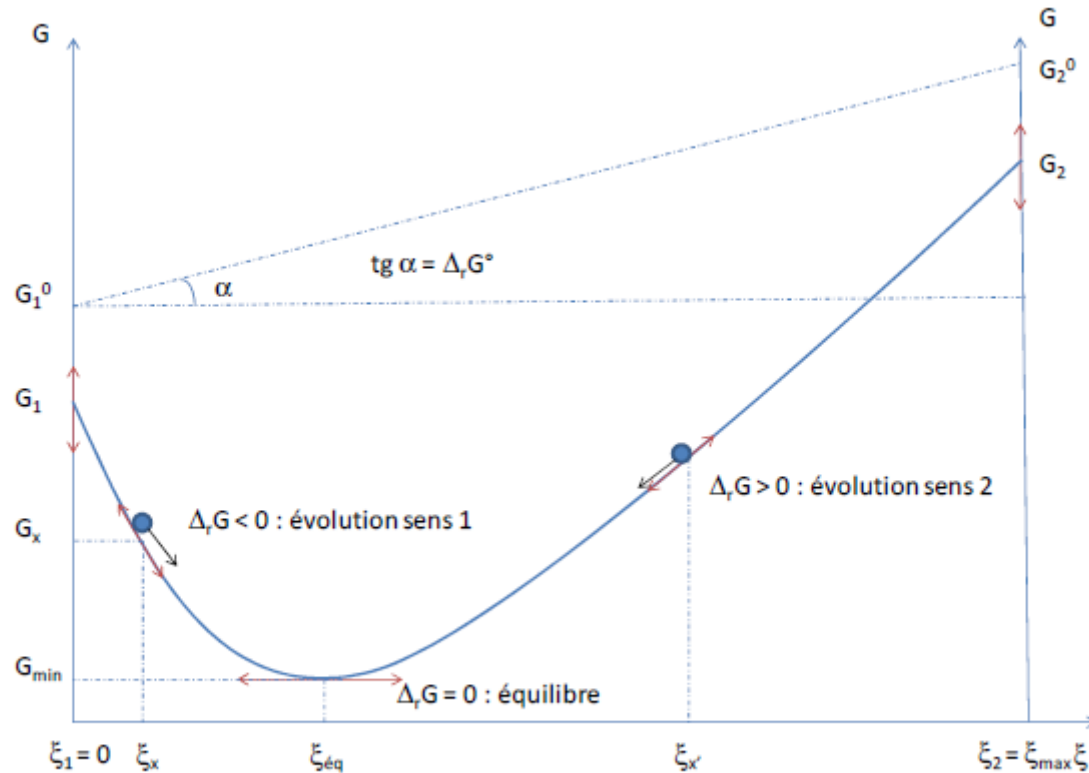


Figure 2. Représentation de $G = f(\xi)$.

G°_1 et G°_2 représentent les valeurs de G_{sys} dans l'état standard (réactants seuls, non mélangés, à T et $p = p^\circ$). On montre que $G^\circ > G$: le mélange naturel des réactants diminue la valeur de l'enthalpie libre.

G dépend de ξ alors que ce n'est pas le cas de G° .