

5.1. Energie et enthalpie libres :**5.1.1. Energie libre (F) :**

On définit une nouvelle fonction appelée **énergie libre** (ou **fonction de Helmotz**) et notée **F**.

$$\mathbf{F = U - T.S}$$

5.1.2. Enthalpie libre (G) :

On définit une fonction d'état appelée **enthalpie libre** ou encore **fonction de Gibbs** et notée **G**.

$$\mathbf{G = H - T.S}$$

Pour une transformation finie effectuée à température constante :

$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T. \Delta S}$$

Soit la réaction : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

* $\Delta G < 0 \rightarrow$ le système évolue dans le sens direct (vers les produits). La réaction est **spontanée**.

* $\Delta G > 0 \rightarrow$ le système évolue dans le sens inverse (vers les réactifs). La réaction est **non spontanée**.

* $\Delta G = 0 \rightarrow$ le système est en **équilibre**.

5.1.3. Relation entre G et F :

On peut remplacer, dans l'expression : $G = H - T.S$, la fonction enthalpie par son expression : $H = U + P.V$. Il vient alors :

$$G = U + P.V - T.S = U - T.S + P.V = F + P.V$$

$$\mathbf{G = F + P.V}$$

5.1.4. Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique :

Considérons la transformation isotherme de n moles d'un gaz parfait :

$$P_1, n, T_{(EI)} \rightarrow P_2, n, T_{(EF)}$$

***Variation avec la pression à température constante :**

$$\text{On a : } G = H - T.S ; \text{ et ; } H = U + P.V$$

$$\text{D'où : } G = U + P.V - T.S \rightarrow dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$$

$$\text{Or : } dU = \delta Q + \delta W = T.dS - P.dV$$

$$\text{Donc : } dG = V.dP - S.dT$$

$$* T = \text{Cte} \rightarrow dT = 0 \rightarrow dG = V.dP$$

$$*\text{Pour un gaz parfait : } V = \frac{nRT}{P} \quad \text{donc : } \int_{EI}^{EF} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G_T = G_{(EF)} - G_{(EI)} = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G_T = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Lorsque l'état initial (EI) est un état standard, on a :

$$P_1 = P^\circ = 1 \text{ bar} ; \text{ et on écrit : } G_{EI,T} = G_T^\circ$$

$$\Delta G_T = G_{T,P} - G_T^\circ = nRT \ln P$$

$$G_{T,P} = G_T^\circ + nRT \ln P$$

$G_{T,P}$: enthalpie libre de n moles de gaz parfait à température T sous la pression P.

G_T° : enthalpie libre de n moles de gaz parfait dans les conditions standard à la température T.

*Exercice d'application :

Calculer la variation d'enthalpie libre lors de la compression d'une mole d'un gaz parfait à 298K de 1 atm à 5 atm.

Corrigé :

$$\Delta G_T = G_{T,P_2} - G_{T,P_1} = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$\Delta G_T = 1 * 8.314 * 298 \ln \left(\frac{5 * 1.013}{1 * 1.013} \right) = 4.02 \text{ KJ}$$

$\Delta G_T > 0$: la compression d'un gaz n'est jamais spontanée. Par contre la détente du gaz comprimé serait spontanée.

$$\Delta G_T (5 \text{ atm} \rightarrow 1 \text{ atm}) = G_{T,P_1} - G_{T,P_2} = nRT \ln \left(\frac{1}{5} \right) = -4.02 \text{ KJ} < 0$$

5.1.5. Variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique :

5.1.5.1. Enthalpie libre standard :

L'enthalpie libre de formation standard d'un composé, ΔG_f° , est égale, par définition, à ΔG°_R 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 énergie Gibbs de formation) standard à 298K que l'on note : $\Delta G_{f,298}^\circ = \Delta_f G_{298}^\circ$

$$T = \text{Cte}; \quad \Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \cdot \Delta S_f^\circ$$

Remarque :

Même convention que pour ΔH_f° c'est-à-dire $\Delta G_f^\circ = 0$ (pour les corps purs simples).

Exemple :

Déterminer l'énergie de Gibbs de formation de l'anhydrite (CaSO_4)

$$\Delta H_{f(\text{CaSO}_4)}^\circ = 143,411 \text{ KJ/mol} ; S_{(\text{CaSO}_4)}^\circ = 106,7 \text{ J/mol.K} ; S_{(\text{Ca})}^\circ = 41,42 \text{ J/mol.K} ;$$

$$S_{(\text{S})}^\circ = 31,8 \text{ J/mol.K} ; S_{(\text{O}_2)}^\circ = 205,138 \text{ J/mol.K} ;$$

$$\Delta S_f^\circ = S_{(\text{CaSO}_4)}^\circ - S_{(\text{Ca})}^\circ - S_{(\text{S})}^\circ - 2 S_{(\text{O}_2)}^\circ = -376,796 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \cdot \Delta S_f^\circ = 143,411 - 298 * (-376,796 \cdot 10^{-3}) = 1321,77 \text{ KJ/mol}$$

5.1.5.2. Calcul de la variation de l'enthalpie libre d'une réaction chimique :**Méthode 1 :**

Les variations d'enthalpie libre standard des réactions chimiques peuvent être calculées par la relation :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \cdot \Delta S_R^\circ$$

Avec :

ΔG_R° : variation d'enthalpie libre standard de la réaction.

ΔH_R° : variation d'enthalpie standard de la réaction.

ΔS_R° : variation d'entropie standard de la réaction.

T : température de la réaction (K).

Méthode 2 :

L'enthalpie libre standard d'une réaction chimique peut être calculée aussi par:

$$\Delta G_R^\circ = \sum (\nu_i \cdot \Delta G_{f(i)}^\circ)_{\text{produits}} - \sum (\nu_j \cdot \Delta G_{f(j)}^\circ)_{\text{réactifs}}$$

Avec :

ν_i : Coefficients stœchiométriques des produits.

ν_j : Coefficients stœchiométriques des réactifs.

ΔG_f° : Enthalpie libre de formation.

Exemple 1:

Calculer ΔG_R° de la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène.



$$G_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = -120,5 \text{ KJ/mol} ; G_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237,4 \text{ KJ/mol} ; G_{f,298}^\circ(\text{O}_2) = 0 ;$$

$$\begin{aligned} \text{On a : } \Delta G_{R,298}^\circ &= \sum (\nu_i \cdot \Delta G_{f,298}^\circ)_{\text{produits}} - \sum (\nu_j \cdot \Delta G_{f,298}^\circ)_{\text{réactifs}} \\ &= G_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} G_{f,298}^\circ(\text{O}_2) - G_{f,298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) \\ &= (-237,4) - (-120,5) \end{aligned}$$

$$\Delta G_{R,298}^\circ = -116,9 \text{ KJ/mol}$$

La réaction sera directe à la pression de 1 bar et à la température de 298 K.

Exemple 2:

Calculer à 298K, ΔG_R° de l'équilibre suivant : $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{graphite})} = 2\text{CO}_{(\text{g})}$

espèce	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{C}_{(\text{graphite})}$
$\Delta G_{f,298}^\circ$ (KJ/mol)	-137.1	-393.5	0

$$G_{R,298}^\circ = 2 \Delta G_{f,298}^\circ(\text{CO},\text{g}) - \Delta G_{f,298}^\circ(\text{CO}_2,\text{g}) - \Delta G_{f,298}^\circ(\text{C, graphite}) = 119.3 \text{ KJ/mol}$$

5.2. Equilibres chimiques :**5.2.1. Introduction :**

Une réaction chimique est dans un état d'équilibre lorsqu'elle cesse d'évoluer malgré qu'il reste des réactifs et des produits.

5.2.2. Lois d'action de masse :**5.2.2.1. Constante d'équilibre (K_P) relative aux pressions partielles (Loi de Guldberg et Waage) :**

Pour la réaction chimique : $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$\Delta G = (c \cdot G_C + d \cdot G_D) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B)$$

$$\Delta G = c(G_C^\circ + RT \ln P_C) + d(G_D^\circ + RT \ln P_D) - a(G_A^\circ + RT \ln P_A) - b(G_B^\circ + RT \ln P_B)$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= (c \cdot G_C^\circ + d \cdot G_D^\circ - a \cdot G_A^\circ - b \cdot G_B^\circ) + RT (\ln P_C^c + \ln P_D^d - \ln P_A^a - \ln P_B^b) \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \end{aligned}$$

Posons : $K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$ (1^{ère} loi d'action de masse)

Soit : $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_P$

A l'équilibre, $\Delta G = 0$ et par conséquent, $\Delta G^\circ + RT \ln K_P = 0 \rightarrow \ln K_P = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$

$K_P = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$ (Loi de Guldberg et Waage)

5.2.2.2. Constante d'équilibre (K_C) relative aux concentrations molaires :

D'après la loi des gaz parfaits : $P = \frac{n}{v} \cdot R \cdot T = C \cdot R \cdot T \rightarrow P_i = [i] \cdot R \cdot T$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} (R \cdot T)^{(c+d)-(a+b)}$$

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

et $(c + d) - (a + b) = \Delta n$

Donc : $k_P = K_C \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \rightarrow K_C = k_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$ (2^{ème} loi d'action de masse)

5.2.2.3. Constante d'équilibre (K_x) relative aux fractions molaires :

On a : $P_i = x_i \cdot P_t$

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} P_t^{(c+d)-(a+b)}$$

Posons : $K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}$

et $(c + d) - (a + b) = \Delta n$

Donc : $k_P = K_x \cdot P_t^{\Delta n} \rightarrow K_x = k_P \cdot P_t^{-\Delta n}$ (3^{ème} loi d'action de masse)

5.2.3. Influence de la température sur les constantes d'équilibre (Relation de VANT'HOFF) :

$$\Delta G^\circ + RT \ln K_p = 0 \rightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G^\circ_T}{R \cdot T} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\frac{d\Delta G^\circ_T}{dT} \cdot T - \Delta G^\circ_T}{T^2} \right) = -\frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \frac{d\Delta G^\circ_T}{dT} - \frac{\Delta G^\circ_T}{T^2} \right)$$

$$\text{On a : } dG = V \cdot dP - S \cdot dT \rightarrow \left. \frac{dG}{dT} \right|_P = -S \rightarrow \frac{d\Delta G^\circ_T}{dT} = -\Delta S^\circ_T$$

$$\text{Donc : } \frac{d}{dT} (\ln K_p) = -\frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta S^\circ_T}{T} - \frac{\Delta G^\circ_T}{T^2} \right)$$

$$\text{On a : } G = H - T \cdot S \rightarrow \Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = -\frac{1}{R} \left(\frac{-\Delta S^\circ_T}{T} - \frac{\Delta H^\circ_T}{T^2} + \frac{\Delta S^\circ_T}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2} \quad \text{Relation de Vant Hoff}$$

* Equilibre à T variable :

Pour chaque température, la réaction chimique possède un état d'équilibre :

A la température T_1 on a un équilibre défini par K_{P1} .

A la température T_2 on a un équilibre défini par K_{P2} .

$$\int_{K_{P1}}^{K_{P2}} d \ln K_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2} \cdot dT \rightarrow \ln K_{P2} - \ln K_{P1} = \frac{\Delta H^\circ_T}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{K_{P2}}{K_{P1}} \right) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

* Relation de Gibbs – Helmholtz :

$$\frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G^\circ_T}{R \cdot T} \right) \quad ; \text{ et ; } \quad \frac{d}{dT} (\ln K_p) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2}$$

$$\text{Donc : } \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G^\circ_T}{R \cdot T} \right) = \frac{\Delta H^\circ_T}{R \cdot T^2}$$

$$\text{D'où : } \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ_T}{T} \right) = -\frac{\Delta H^\circ_T}{T^2} \quad \text{Relation de Gibbs – Helmholtz}$$

5.2.4. Lois de déplacement de l'équilibre (Principe de Le Chatelier) :

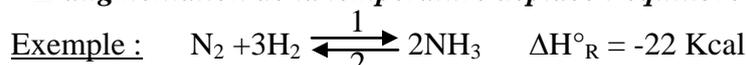
Le principe de Le Chatelier permet de prévoir le sens de déplacement de l'équilibre lorsqu'on fait varier un facteur (température, pression totale et pression partielle (concentration)).

Enoncé de principe de Le Chatelier :

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

a) Influence de la température :

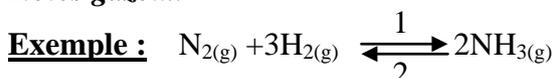
« L'augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique »



La réaction est exothermique ($\Delta H^{\circ}_R < 0$); une augmentation de T favorise la réaction dans le sens (2) ; c'est-à-dire la dissociation de NH_3 .

b) Influence de la pression totale :

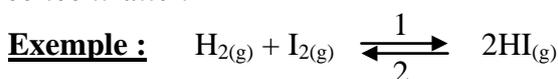
« *L'augmentation de la pression déplace l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre de moles gazeux* »



Si on augmente la pression totale, la réaction est favorisée dans le sens (1) car le nombre de mole diminue.

c) Influence de la pression partielle (concentration) :

« *L'équilibre se déplace dans le sens de la disparition du constituant dont on augmente la concentration* »



Si on augmente la pression partielle (concentration) de H_2 , l'équilibre se déplace dans le sens (1).

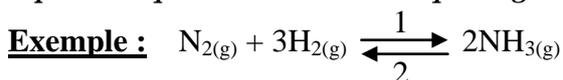
d) Effet de gaz inerte :

*** Si le système opère à volume constant :**

« *Dans un système opérant à volume constant (système isochore) l'ajout d'un gaz inerte n'a pas d'effet sur la réaction* »

*** Si le système opère à pression constante :**

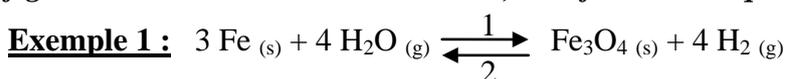
« *Dans un système opérant à pression constante (système isobare) ; l'ajout d'un gaz inerte déplace l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre de moles gazeux* »



L'ajout d'un gaz inerte déplace l'équilibre dans le sens (2) car le nombre de moles gazeux augmente.

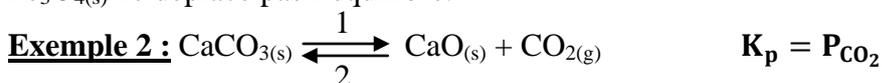
e) Cas des réactions hétérogènes :

« *Dans le cas des systèmes hétérogènes, seules les concentrations (pressions partielles) qui figurent dans la loi d'action de masse, sont facteurs d'équilibre* »



$$K_p = \frac{P_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{Fe}}^3 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{1 \cdot P_{\text{H}_2}^4}{1 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

K_p ne fait intervenir que H_2O et H_2 , par conséquent, L'ajout ou l'enlèvement de $\text{Fe}_{(\text{s})}$ et $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ ne déplace pas l'équilibre.



de molécules du constituant i par rapport au nombre total de molécules présentes à l'équilibre ($n = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$).

Alors,

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \quad ; \quad x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right) P} \quad \text{Avec} \quad P_i = x_i \cdot P$$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2 P}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

b) Degré d'avancement (ζ) :

Il est donné par l'expression : $\zeta = \frac{n_i - n_{i0}}{\gamma_i}$

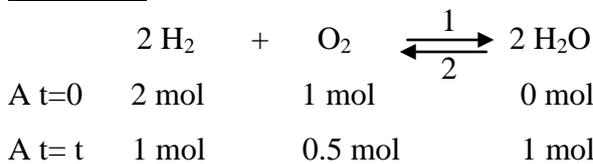
Avec :

n_{i0} : Nombre de mole initiale de la substance « i »

n_i : Nombre de mole initiale de la substance « i » dans l'état d'avancement considérée.

γ_i : Coefficient stœchiométrique de la substance « i » (négatif pour les réactifs, et positif pour les produits).

Exemple :



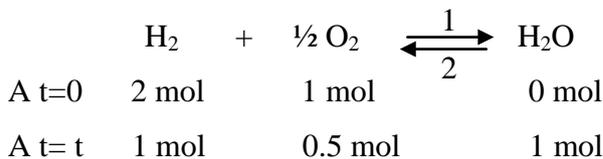
L'avancement de la réaction est :

$$*\text{H}_2 : \zeta = \frac{1-2}{-2} = 0.5 \text{ mol}$$

$$*\text{O}_2 : \zeta = \frac{0.5-1}{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

$$*\text{H}_2\text{O} : \zeta = \frac{1-0}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

-Si on avait écrit :



L'avancement de la réaction est :

$$*\text{H}_2 : \zeta = \frac{1-2}{-1} = 1 \text{ mol}$$

$$*\text{O}_2 : \zeta = \frac{0.5-1}{-0.5} = 1 \text{ mol}$$

*H₂O: $\zeta = \frac{1-0}{1} = 1 \text{ mol}$

c) Variance d'un système en équilibre et règles des phases :

Définition :

La variance est le nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de connaître pour décrire quantitativement le système en équilibre.

Formule :

La variance est donnée par la relation : **$V = n + \varphi - J$** (Loi de Gibbs)

Avec :

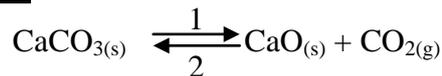
V : variance du système.

n : nombre de constituants indépendants (n = nombre de composés chimiques – nombre de relations entre eux).

φ : contribution de pression (P) et de température (T).

J : nombre de phase.

Exemple 1:



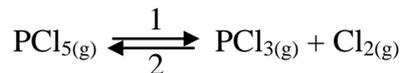
*Trois constituants (CaCO₃, CaO, CO₂) ; et ; une réaction chimique, donc : $n = 3 - 1 = 2$ **n = 2**

*nombre de phases (2 solides + 1 gaz), donc : **J = 3**

* $\varphi = 2$ (P, T)

Donc la variance est : $V = 2 + 2 - 3 = 1$ **V = 1**

Exemple 2 :



*Trois constituants (PCl₅, PCl₃, Cl₂) ; et ; une réaction chimique, donc : $n = 3 - 1 = 2$ **n = 2**

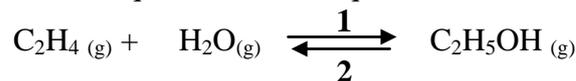
*nombre de phases (3 gaz), donc : **J = 1**

* $\varphi = 2$ (P, T)

Donc la variance est : $V = 2 + 2 - 1 = 3$ **V = 3**

Exercice 1 :

On considère la réaction qui conduit à l'équilibre :



1) Calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction à 298 K.

2) La réaction est-elle spontanée à 298 K.

3) Calculer la constante d'équilibre K_p à 298 K.

4) Calculer la constante d'équilibre à 573 K en admettant que ΔH° de la réaction est constante entre 298 et 573K.

5) Comment évolue cet équilibre si :

a) On augmente la température.

b) On augmente la pression totale .

Données:

Composé	$\Delta H^\circ_{f, 298K}$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ_{f, 298K}$ (KJ/mol)
C_2H_4 (g)	52.28	68.12
H_2O (g)	-241.83	-228.59
C_2H_5OH (g)	-235.08	-168.45

Corrigé :**1. Calcul de $\Delta G^\circ_{R, 298K}$:**

$$\Delta G^\circ_{R, 298K} = \Delta G^\circ_{f, C_2H_5OH} - \Delta G^\circ_{f, C_2H_4} - \Delta G^\circ_{f, H_2O}$$

$$\Delta G^\circ_{R, 298K} = -7.98 \text{ KJ}$$

2. $\Delta G^\circ_{R, 298K} < 0$, la réaction est spontanée à 298K.**3. Calcul de K_P à 25 °C :**

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_R}{RT}\right)$$

$$K_P = 25$$

4. Calcul de K_P à 573K :

$$\text{On a : } \ln K_{P, T_2} = \ln K_{P, T_1} - \frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta H^\circ_R = \Delta H^\circ_{f, C_2H_5OH} - \Delta H^\circ_{f, C_2H_4} - \Delta H^\circ_{f, H_2O}$$

$$\Delta H^\circ_R = -45.53 \text{ KJ}$$

$$\ln K_{P, 573} = \ln K_{P, 298} + \frac{45530}{8.314} \left(\frac{1}{573.15} - \frac{1}{298.15}\right)$$

$$K_{P, 573} = 3.75 \cdot 10^{-3}$$

5.a. Si on augmente la température, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire, le sens de dissociation de C_2H_5OH (sens indirect)5.b. Si on augmente la pression totale, l'équilibre se déplace dans le sens de diminution du nombre de moles gazeux, c'est-à-dire, le sens de formation de C_2H_5OH (sens direct)