

Enthalpie libre ; évolution et équilibre

I. Enthalpie libre

1. Définition

$$\mathbf{G = H - TS}$$

G fonction d'état extensive s'exprime en joule.

Rq. : elle se calcule à l'aide des potentiels chimiques μ (sera vu en 3^{ème} année).

2. Variation élémentaire d'enthalpie libre

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS + SdT$$

$$dG = \delta Q - PdV + PdV + VdP - TdS + SdT$$

$$\text{or } \delta Q = TdS$$

$$dG = VdP - SdT$$

3. Influence de la température

Toutes autres variables étant maintenues constantes :

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

$$\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2}$$

relation de Gibbs-Helmholtz

4. Enthalpie libre et réaction chimique

Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_P \quad \text{en J.mol}^{-1} \text{ grandeur intensive.}$$

Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$:

En dérivant l'expression $G = H - TS$ par rapport à ξ à T et P constant ,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{TP} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{TP} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{TP}$$

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

$$\left(\frac{\partial \frac{\Delta_r G}{T}}{\partial T}\right)_{P\xi} = -\frac{\Delta_r H}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P\xi} = \Delta_r S$$

Enthalpie libre standard de réaction :

Notée $\Delta_r G^0$; elle peut être calculée de plusieurs façons :

- soit à partir des $\Delta_f G^0$ enthalpie libre de formation données dans les tables thermodynamiques (remarque : même convention que pour $\Delta_f H^0$ c'est-à-dire $\Delta_f G^0 = 0$ pour les corps purs simples)
- soit à partir de la relation :

$$\Delta_r G^0(298) = \Delta_r H^0(298) - T \Delta_r S^0(298)$$

Pour une température différente de 298K, on calcule

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \cdot dT$$

$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 / T \cdot dT$$

On en déduit $\Delta_r G^0(T)$.

- Si $\Delta_r H^0(T)$ connue, on applique Gibbs-Helmoltz $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$ puis on intègre pour accéder à la variation d'enthalpie libre standard.
- Si $\Delta_r S^0(T)$ connue, on applique $\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} = -\Delta_r S^0$ et on intègre cette relation .

Aspect expérimental

Accès à l'enthalpie libre de réaction par construction d'une pile fonctionnant réversiblement et par mesure de la fem ΔE .

$$\Delta_r G = -n \cdot F \cdot \Delta E \quad \text{avec } F \text{ Faraday} = N_a e = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, n \text{ nombre de moles d'électrons échangées}$$

Etude de ΔE en fonction de T d'où accès à $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -n F \Delta E$$

$$\Delta E = \frac{\Delta_r H}{-nF} + \frac{T \Delta_r S}{nF}$$

En traçant, $\Delta E = f(T)$, l'ordonnée à l'origine permet d'accéder à $\Delta_r H$ et la pente à $\Delta_r S$.

Exemple : pile Daniell $E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 0,34 \text{ V}$; $E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V}$

Pôle + : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$ réduction (cathode) $\Delta_r G^0_1 = -2 F E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}$

Pôle - : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ oxydation (anode) $\Delta_r G^0_2 = 2 F E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}$

$$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \quad \Delta_r G^0_3 = \Delta_r G^0_1 + \Delta_r G^0_2 = 2F(E^0_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} - E^0_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}) = -212,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Valeur comparable à $\Delta_r G^0_3 = \Delta_r G^0_{\text{Zn}^{2+}} + \Delta_r G^0_{\text{Cu}} - \Delta_r G^0_{\text{Cu}^{2+}} - \Delta_r G^0_{\text{Zn}} = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pris dans les tables de données thermodynamiques)

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

L'affinité chimique est par définition $\bar{A} = -\Delta_r G$.

L'affinité chimique standard est la valeur de l'affinité lorsque les constituants sont dans leur état standard :

$$\bar{A}^0 = -\Delta_r G^0$$

III. Evolution ; équilibre ; Condition d'évolution et condition d'équilibre.

1. Evolution et équilibre

Soit un système chimique fermé dont la composition varie en raison de l'existence de la réaction chimique .

Lors d'une réaction spontanée, le système évolue irréversiblement dans le sens 1 (gauche vers droite) ou 2 (droite vers gauche) avec création d'entropie donc de façon à diminuer son enthalpie libre.

Lorsque l'état final est atteint, l'équilibre thermique et mécanique est réalisé (T et P sont les mêmes en tout point du système) et la composition ne varie plus : **état d'équilibre chimique du système.**

L'équilibre atteint, toute modification d'un facteur de l'équilibre (pression, température...) entraîne un déplacement dans un sens ou dans l'autre vers un nouvel état d'équilibre.

2. Condition d'évolution et d'équilibre

Toute évolution spontanée se fait avec création d'entropie donc diminution d'enthalpie libre $\Delta G \leq 0$.

$$\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0 \text{ ou } \bar{A} d\xi \geq 0$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer, il est à l'**équilibre** $\Delta_r G \cdot d\xi = 0$ soit $\Delta_r G = 0$ ou $\bar{A} d\xi = 0$ soit $\bar{A} = 0$

Le sens d'évolution est déterminée par le signe de $d\xi$.

Condition d'évolution : $A \xrightleftharpoons[2]{1} B$

$\Delta_r G$	$d\xi$	$\Delta_r G \cdot d\xi$	Sens d'évolution
< 0	> 0	< 0	1
> 0	< 0	< 0	2
= 0	= 0	= 0	équilibre

Condition d'équilibre : $\Delta_r G = 0$ ou $\bar{A} = 0$

IV. Constante d'équilibre et quotient de réaction

1. Définition de la constante d'équilibre

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre thermodynamique notée K° est définie par la relation :

$$\Delta_r G^0(T) = -RT \cdot \ln K^0(T) \Rightarrow K^\circ = \exp(-\Delta_r G^0/RT)$$

et

$$K^\circ = \prod_i a_i^{v_i}$$

rappel sur les activités : $a_{\text{solvant}} = 1$; $a_{\text{solide}} = 1$; $a_{\text{gaz}} = P_{\text{gaz}}/P^\circ$; $a_{\text{soluté}} = C_{\text{soluté}}/C_0$

K° est sans dimension et ne dépend que de la température.

Exemples d'application:

- Calculer à 298K la constante d'équilibre thermodynamique de l'équilibre suivant: $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{graphite}) = 2\text{CO}(\text{g})$

Données :

Espèces	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f G^0(298)$ kJ/mol	-137,1	-393,5

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f G^\circ(\text{C}, \text{graphite}) = 119,3 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = a_{\text{CO}}^2 / (a_{\text{CO}_2} \times a_{\text{C}}) = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2} \times P^\circ$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ/RT) = \exp(-119,3 \cdot 10^3 / 8,314 \times 298) = 1,2 \cdot 10^{-21}$$

valeur très faible qui indique un équilibre très peu favorable à la formation de CO.

- Exemple de la pile Daniell

$$K^\circ = a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{Cu}} / a_{\text{Cu}^{2+}} \times a_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] / [\text{Cu}^{2+}]$$

$$\Delta_r G^\circ = -212 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 1,4 \cdot 10^{37}$$

Valeur très grande qui indique un équilibre très favorable à la formation de Cu et Zn^{2+} .

2. Définition du quotient de réaction

$$Q_r = \prod_i a_i^{v_i} \quad \text{hors équilibre}$$

$$Q_r = K^\circ \text{ à l'équilibre}$$

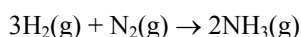
$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q_r = RT \cdot \ln (Q_r / K^\circ) \quad \text{ou} \quad \Delta_r A = RT \ln K^\circ / Q_r$$

La comparaison de Q_r et K° permet de trouver le signe de la variation d'enthalpie libre de la réaction et de connaître l'évolution.

Exemple d'application : Soit un système à 298K contenant du diazote, du dihydrogène et de l'ammoniac avec les pressions partielles respectives : 2 bar, 1 bar et 3 bar. Ce système est-il en équilibre ? Sinon comment doit-il évoluer ?

Donnée : $\Delta_r G^\circ (\text{NH}_3\text{g}) = -16,6 \text{ kJ/mol}$

Calcul de K° :



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = 2\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) - 3\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f G^\circ(\text{N}_2) = -33,2 \text{ kJ/mol}$$

$$K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 6,6 \cdot 10^5$$

Calcul de Q_r :

$$Q_r = \frac{a(\text{NH}_3)^2}{a(\text{H}_2)^3 \times a(\text{N}_2)} = \frac{\frac{P(\text{NH}_3)^2}{P^\circ}}{\frac{P(\text{H}_2)^3}{P^\circ} \times \frac{P(\text{N}_2)}{P^\circ}} = \frac{P(\text{NH}_3)^2 P^\circ}{P(\text{H}_2)^3 P(\text{N}_2)} = \frac{3^2 \times 1^2}{1^3 \times 2} = 4,5$$

$Q_r \neq K^\circ$ le système n'est donc pas à l'équilibre. Il doit évoluer tel que $\Delta_r G < 0$.

$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ} = -29500 \text{ J/mol} < 0$ donc évolution dans le sens de la formation de NH_3 (de la gauche vers la droite).

VI. Variation de la constante d'équilibre et évolution de l'équilibre avec la température.

1. Relation de Van't Hoff

Compte-tenu de la relation $\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$ et de la définition de la constante d'équilibre, il en résulte la relation suivante appelée relation de Van't Hoff :

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

Lorsque T augmente :

- Si $\Delta_r H^\circ < 0$ (réaction exothermique), $d \ln K^\circ(T) < 0$, K° diminue.
- Si $\Delta_r H^\circ > 0$ (réaction endothermique), $d \ln K^\circ(T) > 0$, K° augmente.

Connaissant la constante d'équilibre à une température T_1 , il faut connaître la variation d'enthalpie standard de réaction à une température quelconque pour déterminer la constante d'équilibre à une température T_2 .

2. Evolution de l'équilibre avec la température

Une augmentation de température tend à faire évoluer le système réactionnel dans le sens endothermique de la réaction. Ceci découle directement de la relation de Van't Hoff.

Conclusion : effet de la pression, de l'ajout de constituants actifs ou inertes sur un système en équilibre seront vus en 2^{ème} année.