

Chapitre VII : Equilibre d'un système thermodynamique - Constante d'équilibre.

VII.1 : Equilibre d'un système thermodynamique.

1^{er} principe (système fermé) $\rightarrow dU = \delta Q + \delta W_p = \delta Q - PdV$

2^{eme} principe $\rightarrow \delta Q = \delta Q_{rev} - \delta f$ avec $\delta f \geq 0$ (égalité de Jouguet)

$$\rightarrow \delta Q \leq TdS \quad \Rightarrow \quad dU + PdV = \delta Q \leq TdS$$

$$dU + PdV - TdS \leq 0 \Rightarrow (dU)_{S,V} \leq 0$$

De même :

1^{er} principe (système ouvert) $\rightarrow dH = \delta Q + \delta W_i = \delta Q + VdP$

2^{eme} principe $\rightarrow \delta Q = \delta Q_{rev} - \delta f$ avec $\delta f \geq 0$

$$\Rightarrow \delta Q \leq \delta_{rev} \quad \text{Où} \quad \delta Q \leq TdS$$

Or, $G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$ et $dH = \delta Q + VdP \Rightarrow$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT \quad \text{ou} \quad dG + TdS + SdT - VdP = \delta Q \leq TdS$$

$$dG + TdS + SdT - VdP - TdS \leq 0 \Rightarrow dG - VdP + SdT \leq 0$$

$$\Rightarrow (dG)_{T,P} \leq 0 \quad (\text{ Réaction possible spontanément}).$$

Equilibre thermodynamique $\Rightarrow dG = 0$

$$H = U + P.V \quad (\text{ enthalpie }) \rightarrow dH - TdS - VdP \leq 0$$

$$F = U - S.T \quad (\text{ énergie libre }) \rightarrow dF + SdT + PdV \leq 0$$

$$G = F + P.T \quad (\text{ enthalpie libre }) \rightarrow dG + SdT - VdP \leq 0$$

$$(dS)_{U,V} \geq 0, \quad (dU)_{S,V} \leq 0, \quad (dH)_{S,P} \leq 0, \quad (dF)_{T,V} \leq 0, \quad (dG)_{T,P} \leq 0$$

Réaction possible : $(dG)_{T,P} \leq 0$

Second principe pour un système fermé.

$$\delta Q \leq TdS \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad dS = \delta_e S + \delta_i S \quad \text{Avec} \quad \delta_i S \geq 0 \quad \text{et} \quad \delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta_i S \Rightarrow \delta Q = TdS - T\delta_i S \quad \delta_i S \geq 0 \Rightarrow \delta Q \leq T.dS = \delta f \quad \text{Avec } \delta f \geq 0$$

$\delta f = T.\delta_i S$: travail non compensé \equiv travail dissipé résultant des irréversibilités des transformations

VII.1.1. Degré d'avancement d'une réaction.

Pour une réaction type $aA + bB \leftrightarrow xX + yY$

On peut écrire :

$$-\frac{dnA}{a} = -\frac{dnB}{b} = \frac{dnX}{x} = \frac{dnY}{y} = d\xi$$

Avec : a, b, x, y : Coefficients stœchiométriques.

dn : Variation de nombre de moles (produit ou réactifs).

ξ : Degré d'avancement.

Signe : (-) disparition, (+) apparition du nombre de moles au cours de la réaction.

Ou d'une façon générale, $\frac{dn_i}{v_i} = d\xi$ avec v_i : coef stœchiométrique.

On définit également l'activité d'un gaz réel pur par : $a = \frac{f}{p_0} = \frac{p\phi}{p_0}$

Ce qui donne $\mu^p(T) = \mu^0(T + RT \ln a)$

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_{i=1}^n v_i . \mu_i$$

VII.1.2 : Equilibre d'un système qui est le siège d'une réaction.

$$Ad\xi = TdS = \delta f \quad (\text{travail non compensé}) \quad \delta f \geq 0 \quad (2^{\text{eme}} \text{ principe}) \Rightarrow Ad\xi \geq 0$$

* Si $A > 0$, $d\xi > 0$, la réaction aura lieu dans le sens où il y'a formation des produits (sens direct $1 \rightarrow 2$)

* Si $A < 0$, $d\xi > 0$, la réaction regressera (sens inverse : $2 \rightarrow 1$)

* Equilibre. (T, P) fixées $\rightarrow (dG)_{T,P} = \sum \mu_i dn_i = -Ad\xi = 0$

L'équilibre ne peut être caractérisé que par : $A = 0$ et $d\xi = 0$

* Réaction possible. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ à 298°k et P (atm)

$$A = -\sum v_i \cdot \mu_i = A = -\left[\mu \cdot \text{CO}_2 - \mu \cdot \text{CO} - \frac{1}{2} \mu \text{O}_2 \right]$$

$$A = -\frac{dG}{d\xi} = -\frac{dG}{dn_i} = -\frac{dG \cdot \gamma_i}{dn_i} = -\gamma_i \cdot \frac{dG}{dn_i} = -\Delta G$$

$$A = -\Delta G = [\Delta H - T\Delta S] \dots \dots \text{Enthalpie ..libre ..molaire}$$

On a vu que pour qu'une réaction soit possible, il faut que :

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \rightarrow \Delta G \leq 0 \text{ ou } A \geq 0 \text{ } A=0 \text{ ou } \Delta G=0 \text{ (équilibre thermodynamique)}$$

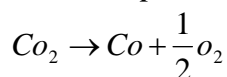
$$A = -[\Delta H - T\Delta S] = -\left[\left(H_{\text{CO}_2} - H_{\text{CO}} - \frac{1}{2} H_{\text{O}_2} \right) - T \left(S_{\text{CO}_2} - S_{\text{CO}} - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2} \right) \right]$$

$$A = -\Delta G$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H = -283,0938 \text{ J / Mole} \\ \Delta S = -86,8 \text{ J / Mole}^\circ\text{k} \end{array} \right\} \Rightarrow A = 257,215 \text{ kJ / Mole}$$

$$A > 0 \Delta G < 0 \text{ réaction possible}$$

* Réaction impossible



$$\Delta H = \left(H_{\text{CO}} + \frac{1}{2} H_{\text{O}_2} - H_{\text{CO}_2} \right) = 283,0938 \text{ kJ / Mole}$$

$$\Delta S = \left(S_{\text{CO}} + \frac{1}{2} S_{\text{O}_2} - S_{\text{CO}_2} \right) = 86,8 \text{ kJ / Mole}^\circ\text{k}$$

$$A = -\Delta G = [\Delta H - T\Delta S] = -257,815 \text{ kJ / Mole}$$

$$\Delta G > 0 \Rightarrow A < 0 \text{ réaction impossible.}$$

$$* \text{Equilibre } A = 0 \text{ } d\xi = 0 \text{ } \Delta G = 0$$

VII.2 : Constante d'équilibre.

VII.2.1 : Loi d'action de masse généralisée.

Système à $(T, P) = \text{cte}$

Réaction : $\sum_{i=1}^n \gamma_i X_i = 0$

Condition d'équilibre $\rightarrow A=0 \quad dG=0 \quad \text{Or} \quad dG = -SdT + VdP - Ad\xi$

A pression et température constantes, $\rightarrow dG = - Ad\xi$ avec : $A = - \sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i$

Equilibre $\rightarrow A=0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i = 0$ avec $\mu_i = \mu_i^0 + nRT \ln a_i$

$$\sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i^0 + nRT \sum_{i=1}^n \gamma_i \ln a_i = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i^0 = -nRT \underbrace{\sum_{i=1}^n \gamma_i \ln a_i}_{\ln K} = -nRT \ln K$$

$$\sum_{i=1}^n \gamma_i \ln a_i = \ln K \Rightarrow \sum_i a_i^{\gamma_i} = \ln K \Rightarrow \boxed{K = \pi_i a_i^{\gamma_i}} \text{ c'est la loi d'action généralisée.}$$

***- Gaz réels.** $a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \rightarrow K = \pi_i \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\gamma_i}$ Etat de référence $f_i^0 = 1 \text{at} \Rightarrow K = \pi_i (f_i)^{\gamma_i}$

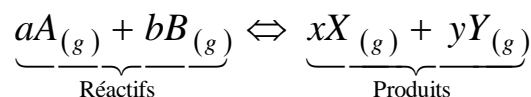
***- Gaz parfaits.** $a_i = \frac{P_i}{P_0} \rightarrow K = \pi_i \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\gamma_i}$ pour $P_0 = 1 \text{atm} \rightarrow K = \pi_i (P_i)^{\gamma_i}$

VII.2.2 : Expression de la constante d'équilibre en fonction de la variation d'enthalpie libre.

Reprenons l'équation $\sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i^0 = -nRT \ln K \Rightarrow \ln K = - \frac{\sum_{i=1}^n \gamma_i \mu_i^0}{nRT} = - \frac{\sum_{i=1}^n g_i^0}{RT}$

$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{RT}$ Avec $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \Rightarrow \ln K = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$

On a vu que pour une réaction chimique.



$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left(\frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) .$$

L'équilibre est caractérisé par : $\Delta G = 0$

$$\Rightarrow \Delta G_T^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \quad \text{Posons} \quad Kp = -\frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{phase gazeuse uniquement})$$

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln Kp \quad \Rightarrow \quad \ln Kp = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad \text{Avec } Kp : \text{ constante d'équilibre.}$$

Rappelons que : $\Delta G_{T_0=298^\circ K}^\circ = x.\Delta G_f^\circ(X) + y.\Delta G_f^\circ(Y) - a.\Delta G_f^\circ(A) - b.\Delta G_f^\circ(B)$

ΔG_f° est tirée des tables thermodynamiques (pour température $T=298^\circ K$ et pression $P_0 = 1 \text{ atm}$).

VII.2.3 : Variation de la constante d'équilibre avec la température.

$$\ln kp = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \quad \text{Alors} \quad \frac{d}{dT} \ln kp = -\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} \right) = \frac{1}{RT^2} \Delta G_T^\circ - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G_T^\circ)}{dT} \dots (1)$$

Or $dG = VdP - SdT$ Si $p = \text{cte}$ on a $dG = -SdT$ ou $d(\Delta G_T^\circ) = -\Delta S_T^\circ \cdot dT$

Si $\Delta S_T^\circ = \text{cte}$ dans l'intervalle de température.

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - \Delta S_{298}^\circ \Delta T \quad \rightarrow \quad d \left(\frac{\Delta G_T^\circ}{dT} \right) = -\Delta S_T^\circ \dots (2)$$

On remplace (2) dans (1)

$$\frac{d}{dT} \ln kp = \frac{1}{RT^2} \Delta G_T^\circ + \frac{1}{RT} \Delta S_T^\circ = \frac{1}{RT^2} (\Delta G_T^\circ + T \Delta S_T^\circ)$$

Or $\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ$ ou $\Delta H_T^\circ = \Delta G_T^\circ + T \Delta S_T^\circ$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \ln kp = \frac{1}{RT^2} \Delta H_T^\circ \quad \text{Equation de VAN'T HOFF}$$

NB : ΔH_T° ou ΔH_T car la pression n'a aucune influence sur l'enthalpie d'un gaz parfait.

Cette loi montre que si :

* $\Delta H > 0$ Réaction **endothermique** $\rightarrow \frac{d}{dT} \ln kp > 0$ Si $T \nearrow \Rightarrow \ln(kp) \nearrow \Rightarrow kp \nearrow$

sens (1) prioritaire.

* $\Delta H < 0$ Réaction **exothermique** $\rightarrow \frac{d}{dt} \ln(k_p) < 0$ Si $T \nearrow \Rightarrow \ln(k_p) \searrow \Rightarrow k_p \searrow$

sens (2) prioritaire.

VII.2.4 : Calcul de la constante d'équilibre.

$$\begin{aligned} \ln K_p &= -\Delta G^\circ_T / RT & \text{Avec : } \Delta G^\circ_T / RT &= \Delta H^\circ_T - T\Delta S^\circ_T \\ \ln K_p &= -\Delta H^\circ_T / RT + \Delta S^\circ_T / R & T_0 &: \text{Température de référence} \end{aligned}$$

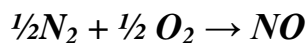
$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \sum_{i=1}^n \int_{T_0}^T \nu_i (C_p)_{x_i} dT$$

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{T_0} + \sum_{i=1}^n \int_{T_0}^T \nu_i (C_p)_{x_i} \frac{dT}{T}$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ_{T_0}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{T_0}}{R} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \sum_{i=1}^n \nu_i (C_p)_{x_i} dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \sum_{i=1}^n \nu_i (C_p)_{x_i} \frac{dT}{T}$$

$$\boxed{\ln K_p \# - \frac{\Delta H^\circ_{T_0}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{T_0}}{R}}$$

Exemple :



	Chaleur de formation (ΔH_f°) J/Mole	Entropie de formation J/Mole °k
N_2	0	191,57
O_2	0	205,09
NO	90398	210,70

$$(\Delta H)^\circ_{298} = 90398 \text{ J/mole.}$$

$$(\Delta S)^\circ_{298} = 210,70 - 205,9/2 - 191,57/2 = 12,375 \text{ J/Mole}^\circ k.$$

$$\ln K_p = -90398/RT + 12,375/R = -10872/T + 1,488.$$

$$\boxed{\ln K_p = -10872/T + 1,488}$$

Ex :

$$T = 2000 \text{ }^\circ k \Rightarrow \ln K_p = -3,95 \Rightarrow \boxed{K = 0,019} \quad K = \frac{P_{NO}}{(P_{O_2})^{1/2} + (P_{N_2})^{1/2}}$$

VII.2.5 : Influence de la pression sur l'équilibre

Gaz parfait $\Rightarrow Kp = \prod i(P_i)^{v_i}$

Pour une réaction de phase gazeuse: $A(A)_g + b(B)_g \leftrightarrow x(X)_g + y(Y)_g$

$Kp = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b}$ Avec : P_X, P_Y, P_A, P_B pressions partielles

Si on tient compte de la fraction molaire $\rightarrow P_i = x_i \cdot P$ On a :

$Kp = \frac{X^x \cdot P^x \cdot Y^y \cdot P^y}{A^a \cdot P^a \cdot B^b \cdot P^b} = \frac{X^x \cdot Y^y}{A^a \cdot B^b} \cdot P^{(x+y)-(a+b)}$

$Kp = \frac{X^x \cdot Y^y}{A^a \cdot B^b} \cdot P^{\Delta n}$ Avec : X, Y, A, B fractions molaires et $\Delta n = (x+y) - (a+b)$

Si on pose $K_x = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b}$ on obtient $Kp = K_x P^{\Delta n}$

$\Delta n = 0 \Rightarrow$ Réaction sans variation de nombre de moles. Dela, $K_x = Xp \cdot P^{-\Delta n}$
A T constante, on peut écrire :

$\text{Log } K_x = \text{Log}(Kp) - \Delta n \cdot \text{Log}(P) \Rightarrow \frac{d \log K_x}{dT} = -\frac{\Delta n}{P}$

* Si $\Delta n < 0 \Rightarrow \frac{d \text{Log} K_x}{dP} > 0$, K_x est une fonction croissante de la pression P.

Si $P \uparrow K_x \uparrow$: L'équilibre est déplacé dans le sens de la réaction 1.

* Si $\Delta n > 0 \Rightarrow \frac{d \text{Log} K_x}{dP} < 0$ K_x est une fonction décroissante de la pression P.

Si $P \uparrow K_x \downarrow$: L'équilibre est déplacé dans le sens de la réaction 2.

* Si $\Delta n = 0$ la pression totalee n'influe pas sur le déplacement de l'équilibre.

Exemple: $H_2 (g) + I_2 \leftrightarrow 2HI (g)$ $Kp = K_x \cdot P^0 = K_x$

En résumé

- ✓ Une augmentation de pression totale provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui diminue le nombre total des molécules gazeuses.
- ✓ Une diminution de pression totale provoque le déplacement de l'équilibre dans le sens qui augmente le nombre total des molécules gazeuses.

Applications :

Application 1 : un mélange de 13 volumes d'eau et de 14 volumes d'oxyde de carbone est chauffé à volume constant jusqu'à 970 °C.

A 970 °C, l'eau se décompose en hydrogène et le CO₂ en CO.

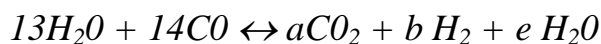


A 970 °C, $K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = 0,63$

Calculer la composition volumique des gaz présents à la température considérée.

Solution.

D'après l'énoncé du problème, la réaction s'écrit de la même manière suivante :



Equations d'équilibre:

$$H_2 \rightarrow 13 = d + c$$

$$C \rightarrow 14 = a + b$$

$$O_2 \rightarrow 13/2 + 14/2 = a + b/2 + c/2$$

Constante d'équilibre $K_p = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \frac{a.d}{b.c}$

Nous sommes en présence de 4 inconnus et 4 équations. La résolution de ces équations donne :

$$A = 5,93; \quad b = 8,07; \quad c = 5,93; \quad d = 7,07 \quad \text{avec : } a + b + c + d = 27$$

La composition volumique des gaz à la température 970 °C en découle:

$$\text{Pour } CO_2 \quad 5,93/27.100 = 22,0 \%$$

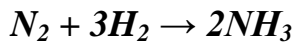
$$\text{Pour } CO \quad 8,07/27.100 = 29,8 \%$$

$$\text{Pour } H_2 \quad 5,93/27.100 = 22,0 \%$$

$$\text{Pour } H_2O \quad 7,07/27.100 = 26,2 \%$$

Application 2 :

	$S \text{ cal/mole} \cdot k$	$h \text{ cal/mole}$	$g \text{ cal/mole}$
NH_3	46,01	11040	-39710
N_2	45,77	0	0
H_2	31,2	0	0



25 à 100 °C, enthalpie de réaction # cte

Calculer la constante d'équilibre à 100 °C

Solution.

Calculons tous d'abord K_p à 25 °C

$$(\ln k_p)_{298} = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT_0}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum v_i g_i = 2g_{NH_3} - 3g_{H_2} - g_{N_2} = 2(-3976) = 7952$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -7952 \text{ cal/mole} \quad R = 8,32 \text{ J/Mole} \cdot k \# 1,98 \text{ cal/mole} \cdot k$$

$$\Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G_{298}^\circ}{RT_0} = \frac{7952}{RT_0} \# 13,48$$

K_p à 100 °C ?

$$\text{VAN'T HOFF} \quad \frac{d}{dT} \ln k_p = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad (\ln k_p)_{373} = (\ln k_p)_{298} + \int_{298}^{373} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

ΔH° : l'enthalpie de réaction à 25 °C = produits – réactifs

$$\Delta H^\circ = 2(\Delta H^\circ_f)_{NH_3} - 3(\Delta H^\circ_f)_{H_2} - (\Delta H^\circ_f)_{N_2} = -2 \cdot 11040 = -22080 \text{ cal/mole}$$

$$\int_{298}^{373} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT = \frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{298}^{373} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(-\frac{1}{T} \right)_{298}^{373} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) = -6,74 \cdot 10^{-4} * \frac{22080}{1,98} \# -7,52$$

$$(\ln k_p)_{373} = 13,48 - 7,52 = 5,92 \Rightarrow \boxed{K_p \# 387,61} \text{ à } 100 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Fin du chapitre