

*Partie III : La  
thermodynamique / Chapitre  
VI*

---

*Le deuxième principe et les  
équilibres chimiques*

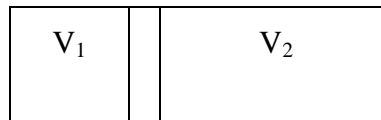
2023-2024

## I. Le deuxième principe de la thermodynamique :

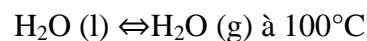
### 1) Introduction :

Dans la nature, les transformations physico-chimiques se font dans un sens bien déterminé.

1) Lorsqu'on ouvre le robinet, le gaz qui se trouve initialement dans  $V_1$  va occuper  $V_1+V_2$ , mais l'inverse n'est pas possible sans l'intervention du milieu extérieur.



- On a une transformation spontanée (irréversible) qui s'effectue dans un seul sens
- Une transformation réversible : dans les deux sens donne un équilibre.



Le deuxième principe étudie les critères qui permettent de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et dans l'affirmative de pouvoir déterminer les proportions des produits formés. Ceci nécessite l'introduction d'une nouvelle fonction : **L'entropie**.

### 2) La fonction d'entropie et l'énoncé du deuxième principe de la thermodynamique :

Il existe une fonction d'état  $S$  : appelée entropie telle que sa différentielle  $dS$  est :

$$dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$$

$\delta Q_{\text{rev}}$  : → Quantité de chaleur échangée pour une transformation réversible.

Pour une transformation de l'état initial à l'état final :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$\text{Si } T = \text{Cte,} \quad \Delta S = Q_{\text{rev}} / T$$

Dans le cas d'une transformation irréversible (spontanée) s'effectuant à  $T = \text{Cte}$ .

$$dS > \delta Q_{\text{irrev}} / T \Rightarrow \Delta S > Q_{\text{irrev}} / T$$

**Remarque** : S est une fonction d'état donc  $\Delta S$  est indépendante de chemin suivie :

$$\Delta S_{\text{irrev}} = \Delta S_{\text{rev}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

**Cas particulier**: Système isolé  $\delta Q = 0$

Aucun échange d'énergie avec le milieu extérieur :

**a-)** Transformation réversible  $\Rightarrow \Delta S_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}} / T = 0$ .

**b-)** Transformation irréversible  $\Rightarrow \Delta S_{\text{irrev}} > Q_{\text{irrev}} / T = 0$ .

Donc pour un système isolé qui peut être considéré comme :

***Univers = Système + Milieu Extérieur.***

$\Delta S_{\text{univers}} = 0$   $\rightarrow$  pour une transformation réversible  $\rightarrow$  l'entropie de l'univers reste constante.

$\Delta S_{\text{univers}} > 0$   $\rightarrow$  pour une transformation irréversible  $\rightarrow$  l'entropie de l'univers augmente.

(Dans un système **isolé**, un phénomène spontané s'accompagne toujours d'une augmentation du **désordre** et se poursuit jusqu'à l'équilibre où le désordre est maximum (entropie maximale)).

→ **La variation d'entropie  $\Delta S$**  doit toujours être calculée en faisant évoluer le système de façon réversible.

### Exemple de calcul de $\Delta S$

- a) **Considérons un gaz parfait subissant une transformation de l'état initial à l'état final.**

**Détente isotherme réversible d'un gaz parfait ( $T = \text{Cte}$ ) et  $V_2 > V_1$**

Gaz Parfait :  $P_1 V_1 = RT_1$  et  $P_2 V_2 = RT_2$ ,  $T_1 = T_2 \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{Cte}$

Calculons  $Q_{\text{rév}}$  :  $dU = \delta Q + \delta W$

U d'un gaz parfait ne dépend que de T,  $T = \text{Cte} \Rightarrow dU = 0$  ((loi de Joule)

$\Rightarrow U$  est constante, mais  $\Delta S$  augmente.

Pour calculer  $\Delta S$  il faut connaître  $Q_{\text{rév}}$ .

$\delta Q = -\delta W = PdV = RT dV/V$ .

Comme  $dU = Q_{\text{rév}} + W = 0 \rightarrow Q_{\text{rév}} = -W = nRT \ln V_2/V_1 = nRT \ln P_1/P_2$

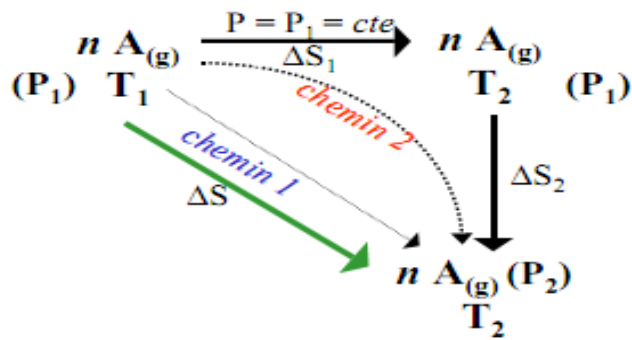
$$\Delta S = Q_{\text{rév}} / T = n R \ln V_2/V_1 = n R \ln P_1/P_2$$

**Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression.**

$n \text{ A(g)} \rightarrow n \text{ A(g)}$

$(T_1, P_1) \quad (T_2, P_2)$

On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois :



$\Delta S$  étant une fonction d'état, on a :  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T} + n R \ln \frac{P_1}{P_2} = n C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{P_1}{P_2}$$

## II. Fonction d'enthalpie libre G :

Pour étudier la spontanéité des transformations pour les systèmes non isolés, on introduit une nouvelle fonction d'état G appelée enthalpie libre.

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

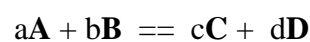
Si  $P = cte$ ,  $dH = \delta Q_p \Rightarrow dG = \delta Q_p - TdS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta G = Q_p - T\Delta S$

- Transformation réversible :  $dS = \delta Q_p / T \Rightarrow \delta Q_p - TdS = 0 \Rightarrow \Delta G = 0$ .

- Transformation irréversible :  $dS > \delta Q_p / T \Rightarrow \delta Q_p - TdS < 0 \Rightarrow dG < 0$

Applications aux réactions chimiques

Si  $\Delta G_r = 0$  réaction réversible équilibre



Si  $\Delta G_r = 0 \Rightarrow$  réaction réversible  $\Rightarrow$  équilibre

Si  $\Delta G_r < 0 \Rightarrow$  réaction irréversible  $\Rightarrow$  la réaction ne pourra se produire dans l'autre sens.

$\Delta S$  ne permet pas de prévoir la spontanéité de la transformation que pour les systèmes isolés :

$\Delta S > 0 \rightarrow$  processus spontané

$\Delta S = 0 \rightarrow$  processus réversible (équilibre)

Pour étudier la spontanéité de la transformation d'un système quelconque on introduit une nouvelle fonction thermodynamique: enthalpie libre G,

Pour un processus irréversible:

$$\Delta S > \Delta Q_{\text{irrev}} / T \Rightarrow \Delta S > \Delta H / T \Rightarrow T \Delta S > \Delta H \text{ et } \Delta H - T \Delta S < 0 \text{ donc } \Delta G < 0$$

$$G = H - TS$$

Pour un processus réversible:

$$\Delta S = \Delta Q_{\text{rev}} / T = \Delta H / T \Rightarrow \Delta G = 0$$

Si  $\Delta G > 0$  la réaction est impossible de point de vue thermodynamique

### **Variation d'enthalpie libre standard d'une réaction chimique :**

$$\Delta G^{\circ}_r = \sum \Delta G^{\circ}_f (\text{produits}) - \sum \Delta G^{\circ}_f (\text{réactifs}) \rightarrow \text{loi de Hess}$$

$\Delta G^{\circ}_f$  : enthalpie standard de formation d'une mole de constituant

$$\Delta G_{T,P} = \Delta H_{T,P} - T\Delta S \quad \text{avec} \quad \Delta G_{T,P} \leq 0$$

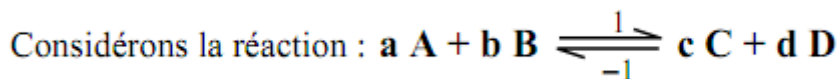
**1-**  $\Delta G_{T,P} < 0$  réaction **spontanée sens 1** ( sauf intervention du milieu extérieur) **Réaction exergonique**

**2-**  $\Delta G_{T,P} = 0$  état d' **équilibre**(la réaction s'arrête lorsque  $\Delta G_{T,P} = 0$  )

**3-**  $\Delta G_{T,P} > 0$  réaction **non spontanée** ( intervention du milieu extérieur )  $\rightarrow$  sens inverse spontané **Réaction endergonique**

### III. Les équilibres chimiques :

1) Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage :



Lorsque l'équilibre chimique est atteint :  $\Delta_r G(T) = 0$

L'équilibre est défini par une grandeur thermodynamique appelée **constante d'équilibre K** donnée par la loi d'action de masse :

$$K(T) = \frac{a_{\text{éq.}}^c(C) \cdot a_{\text{éq.}}^d(D)}{a_{\text{éq.}}^a(A) \cdot a_{\text{éq.}}^b(B)}$$

$a_{\text{éq.}}(X)$  : activité du constituant (X) à l'équilibre

*Dans l'expression de K, il s'agit d'activités (concentrations et pressions) à l'équilibre.*

**Constante d'équilibre à la température T:**

- **K dépend uniquement de la température**

- **K est sans unités**

**K** est aussi reliée à l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  par

la relation :  $\mathbf{K} = \exp(-\Delta_r G^\circ(T)/RT) \rightarrow \Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln \mathbf{K}$

Equilibre, à la température T, lorsque les [ ] ne changent pas

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + R T \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b \quad \text{réaction en solution}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + R T \ln (P^c \cdot P^d) / (P^a \cdot P^b) \quad \text{réaction en phase gazeuse}$$

A l'équilibre  $\Delta G_r^0 = 0$

$$\Delta G_r^0 = - R T \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = - R T \ln K_C$$

$$\Delta G_r^0 = - R T \ln (P^c \cdot P^d) / (P^a \cdot P^b) = - R T \ln K_P$$

$$\text{Si } \Delta n = 0 \quad K_P = K_C = K_N = K_X$$

### La relation entre la constante d'équilibre $K_C$ et $K_P$ , $K_X$ , $K_N$ :

• Relation entre  $K_P$  et  $K_C$

La constante d'équilibre d'une réaction chimique en fonction des pressions des différents composants donnée par la relation,

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



La pression du constituant peut être exprimé en terme de pression partielle et qui est traduite par l'équation des gaz parfaits en l'expression,

$$P = \frac{n}{V} RT, \quad P = c RT \quad (n/V \text{ est une concentration})$$

Alors,

$$K_p = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{\Delta n} \quad \text{avec } \Delta n = c+d-a-b$$

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

• Relation entre  $K_p$  et  $K_x$  :

$X$  est la fraction molaire du constituant  $i$  dans le mélange réactionnel.

D'après la loi de Dalton  $x_i = \frac{P_i}{P}$  où  $P$  est la pression totale.

$$\begin{cases} n_i = \frac{P_i V}{RT} \\ n = \frac{P V}{RT} \end{cases}$$

Le rapport de  $n_i/n$  est égal à  $P_i/P$  et donc à  $x_i$ .

$$P_i = x_i P$$

Alors,

$$K_p = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} P^{\Delta n}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta n}$$

• Relation entre  $K_p$  et  $K_n$

$n$  est le nombre de moles et par suite,  $P_i = (n_i/V) RT$

en remplaçant l'expression de la pression partielle de chaque constituant dans celle de  $K_p$ , on par une relation le rapport du nombre de mole ( $K_n$ ) et celui des pressions partielles  $K_p$

$$K_p = \frac{n_c^c n_d^d}{n_a^a n_b^b} (RT)^{\Delta n} V^{-\Delta n}$$

$$K_p = K_n (RT)^{\Delta n} V^{-\Delta n}$$

**Influence de la température sur les constantes d'équilibre :**

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T \Delta S_R^\circ = -RT \ln K$$

$$-\frac{\Delta G_R^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + -\frac{\Delta S_R^\circ}{RT} = \ln K$$

On suppose qu'à la température  $T$ ,  $\Delta H_R^\circ$  et  $\Delta S_R^\circ$  sont constantes, d'où :

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

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

Loi de Van t'Hoff

Par intégration on peut déterminer  $K_{(T_2)}$  et sa relation avec  $K_{(T_1)}$  :

$$\int_{K_{T_1}}^{K_{T_2}} d(\ln K) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln K_{(T_2)} - \ln K_{(T_1)} = \ln \frac{K_{(T_2)}}{K_{(T_1)}} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

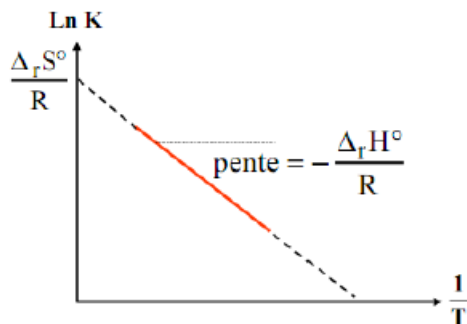
$$K_{(T_2)} = K_{(T_1)} \cdot \exp \left( -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right)$$

Attention : Pour  $R=8.31 \text{ J/mol K}$  :  $\Delta H_R^\circ$  en  $\text{J/mol}$

- Représentation graphique :

$$\text{Ln } K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Si on trace  $\text{Ln } K$  en fonction de  $\frac{1}{T}$   $\rightarrow$  droite  $\left\{ \begin{array}{l} \text{pente} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \\ \text{ordonnée à l'origine} = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \end{array} \right.$



Deux cas :  $\Delta_r H^\circ > 0$

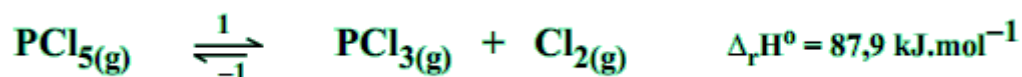
$\text{Ln } K$  (donc  $K$ ) diminue quand  $1/T$  augmente, donc quand  $T$  diminue (cf figure ci-contre).

$\Delta_r H^\circ < 0$

$\text{Ln } K$  (donc  $K$ ) augmente quand  $1/T$  augmente, donc quand  $T$  diminue.

**Loi de modération de LE CHÂTELIER :**

Soit un système en équilibre. Lorsque l'on modifie un des facteurs de l'équilibre, le système évolue dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification.



**a) Effet de la température.** Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens où  $\Delta_r H$  est  $> 0$  (positif) (sens **1** pour l'équilibre de dissociation de  $\text{PCl}_5(\text{g})$ )

**b) Variation de la pression totale.** Lorsque la pression augmente, le système évolue dans le sens qui la fait baisser, donc dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz (sens **-1** pour l'équilibre de dissociation de  $\text{PCl}_5(\text{g})$ ).

**c) Effet des variations de concentration (ou de pression partielle).**

Le système évolue dans le sens qui consomme le réactant ajouté (sens **1** si on ajoute  $\text{PCl}_5(\text{g})$  dans l'équilibre précédent).

**d) Addition d'un gaz inerte (dilution du milieu).**

Si  $\Delta n = 0$  aucun effet

Si  $\Delta n \neq 0$  :

- à volume constant aucun effet

- à pression constante sens où  $\Delta n$  est élevé.