

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

Thermochimie et Thermodynamique

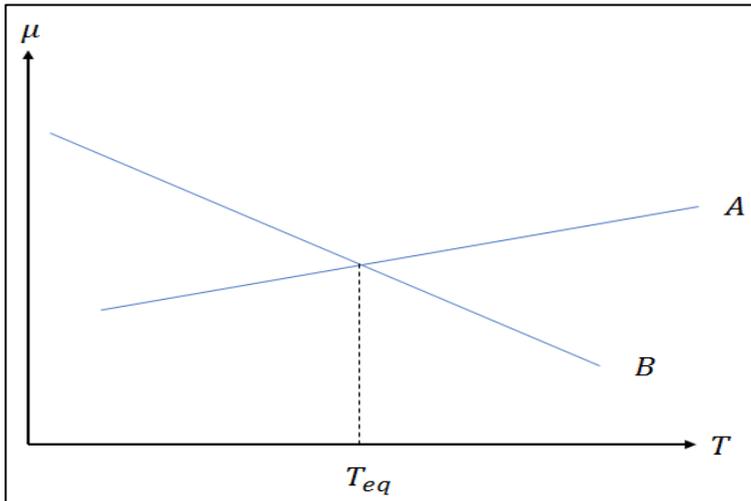
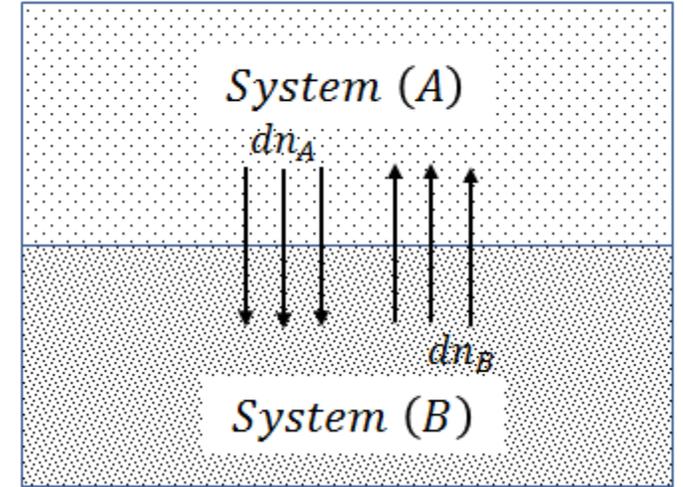
Filière « Chimie »

Master 1 « Chimie des matériaux »

Chapitre 1 Equilibre thermodynamique et lois de déplacement d'équilibre

Equilibre thermodynamique

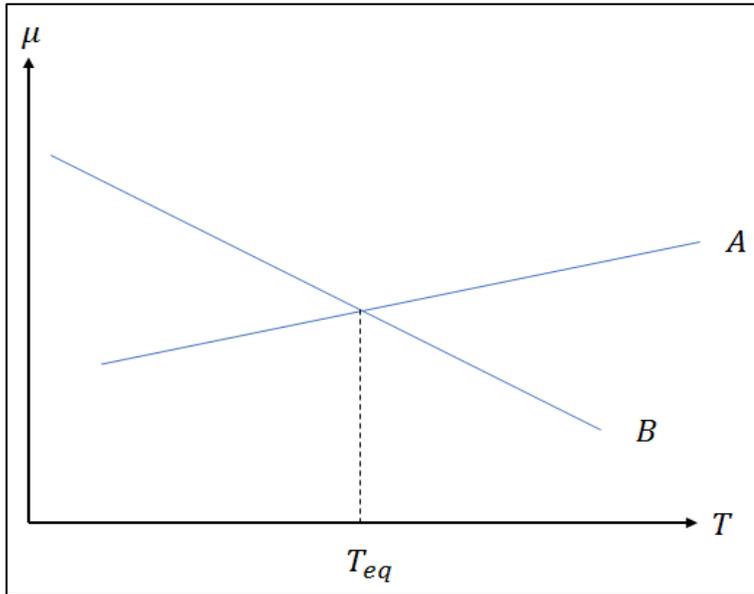
- L'équilibre est une condition dans laquelle aucun changement ne se produit dans les propriétés macroscopiques d'un système isolé avec le temps
- N'existe aucune force motrice qui peut créer un changement dans le système
- Un système est en équilibre à température et pression constantes, tout transfert infinitésimal de matière entre la phase A et la phase B se produit avec un changement de zéro dans la fonction de Gibbs



$$dG_T = 0 \quad \Longrightarrow$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Condition d'équilibre

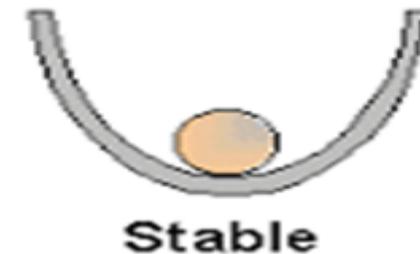


A la température T_{eq} , $\mu_A = \mu_B$ et les deux phases sont en équilibre. Pour $T > T_{eq}$, $\mu_A > \mu_B$ et B est la phase stable. Pour $T < T_{eq}$, dans ce intervalle de température $\mu_B > \mu_A$ et A est la phase stable

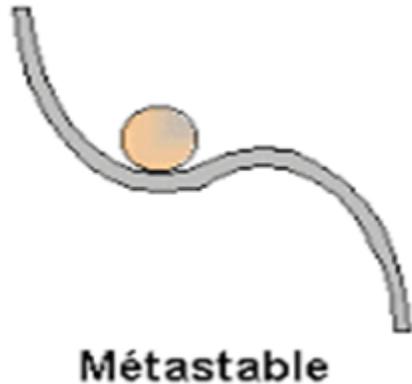
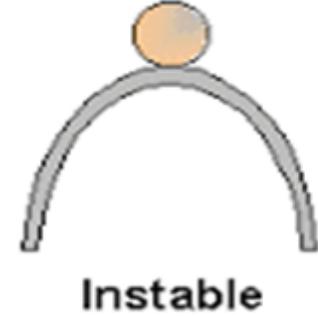
μ est un potentiel qui entraîne le flux de masse lors d'un changement de phase. La masse circule de la phase à fort potentiel vers la phase à faible potentiel.

Lorsque les deux potentiels sont égaux, l'équilibre s'établit et il n'y a pas de flux net de masse.

Equilibre stable : C'est l'état stable, se caractérise par le fait que si le système considéré est sorti de l'état d'équilibre stable par une perturbation externe, alors lorsque cette perturbation est supprimée, le système retournera à l'état initial d'équilibre par lui-même.



Equilibre instable : Si un système est dans un état d'équilibre instable (l'état labile), le système ne retournera pas dans l'état initial et passera dans un nouvel état, l'état d'équilibre stable. La moindre perturbation externe suffit à mettre un système hors de l'état d'équilibre labile (instable).



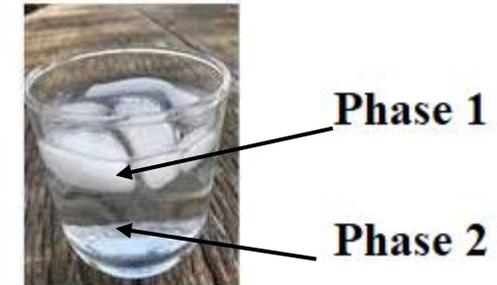
Equilibre métastable : C'est un état d'équilibre relativement stable est défini comme l'état dans lequel un système reste pendant une longue période de temps, toute légère perturbation faisant dévier le système de l'état métastable n'entraîne pas le passage du système dans un autre état ; dès que la perturbation externe est supprimée, le système retourne à l'état métastable initial. D'autre part, une perturbation suffisamment forte mettra le système hors de l'état métastable

Notion de phases

une phase est un état distinct et homogène d'un système sans frontière visible le séparant en parties dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont continuées.

La phase est constituée par une seule espèce chimique ou un ensemble des espèces chimiques.

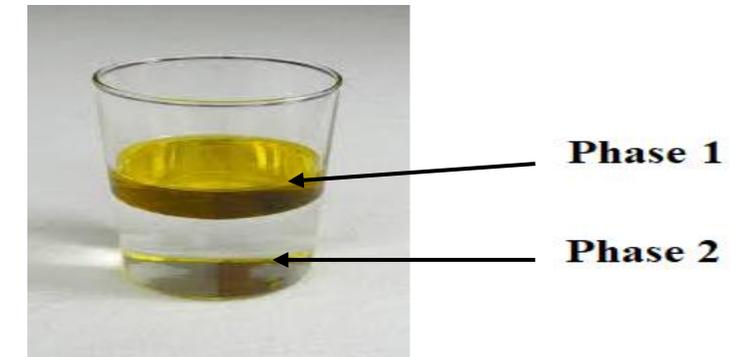
Exemple 1: L'eau, H_2O , est une substance courante que ses phases gazeuse (vapeur), liquide (eau) et solide (glace) sont largement connues. Un mélange d'eau et de la glace comporte deux phases, une phase liquide (l'eau liquide) et une phase solide (la glace)



Exemple 2: Lorsque vous mélangez de l'eau avec de l'alcool, ils sont entièrement miscibles. Le mélange résultant n'a qu'une seule phase liquide (une solution).



Exemple 3: Lorsque vous mélangez l'eau et l'huile sont normalement non miscibles et leur limite de séparation est visible ; ils forment un système à deux phases.



Equilibre homogène, Tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse (les réactifs et les produits de même phase) les substances sont: toutes à l'état gazeux, ou à l'état liquides ou à l'état solide.



Etat Gazeux :



Etat liquide :



Solution:



Equilibre hétérogène, Tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique ou il y a au moins deux phases différentes.
-Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, ou de gaz et de liquide ..



Mélange gaze et solide :



- La concentration d'une constituants dans une phase exprimer soit en terme de concentration molaire C_n ($mol L^{-1}$) au massique ($g L^{-1}$)

$$C_n = \frac{n_X}{V} \quad C_m = \frac{m_X}{V}$$

- Dans le cas de mélange gazeux la concentration des composants sont exprimer en pression partielle

$$P_i = X_i P_T \quad \leftarrow \quad X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

- La variation de la quantité de cette espèce dans un système provoque une variation d'énergie de système quantifiée par la variation de potentiel chimique μ ($J mol^{-1}$)

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i$$

Constituants	Activité chimique
Solide, liquide et solvant pur	1
Mélange deux phase condensé	x_i
Solution diluées	$\frac{C_i}{C^0}$
Solution réelle	$\frac{y_i C_i}{C^0}$
Mélange des gazes parfait	$\frac{P_i}{P^0}$

Expression de la règle des phases

On considère un système de plus d'une substance et plus d'une phase dans un état d'équilibre, le nombre de variables indépendantes qui doivent être arbitrairement fixées pour établir son état intensif est appelé le degré de liberté du système. Ce nombre est donné par la règle de phase de J. Willard Gibbs

$$v = C + 2 - \varphi$$

v : est la variance du système au degré de liberté,
 C : est le nombre de composants indépendantes de système
 φ : est le nombre de phase présenté dans le système.

$$C = c - r - k$$

c : est la constituants répartis dans la phase φ
 r : est le nombre d'équilibre chimique indépendants
 k : est le nombre de paramètres, ou conditions opératoires, imposés par l'opérateur

Lois de déplacement des équilibres

Soit un système chimique siège d'une réaction chimique, l'équilibre est atteint au système lorsque la variation d'énergie de Gibbs de système est nul, par combinaison entre les équations



$$\Delta G = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = 0$$

- ν_i est le coefficient stœchiométrique pour la constituant (i) prendre des valeurs positifs pour les produits et des valeurs négatifs pour les réactives,
- μ_i est le potentiel chimique pour la constituant (i)

L'équilibre se traduit par $\Delta G = 0$, alors

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K_T = 0$$



$$\begin{cases} \Delta G_0 = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0 \\ \prod_i K_T = a_i^{\nu_i} \end{cases}$$

Equilibre homogène en phase liquide



$$K_a = K_C = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^1 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^1}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}^1 \cdot a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1} \quad \text{1 liquide pur}$$
$$K_a = K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^1}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^1 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1}$$

Equilibre homogène en phase gazeuse



$$K_a = K_P = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2}^1 \cdot a_{\text{H}_2}^3} \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^1 \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Equilibre hétérogène



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

Pour étudier la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température, il se fait d'étudier le rapport $\left(\frac{d(\ln K_T)}{dT}\right)$

$$\frac{d(\ln K_T)}{dT} = -\frac{d \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0}{dT RT} \implies \frac{d(\ln K_T)}{dT} = -\sum_{i=1}^n \frac{\nu_i}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_i^0}{T} \right) = -\frac{h_i^0}{T^2} \implies \frac{d(\ln K_T)}{dT} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i h_i^0}{T^2} \quad \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i h_i^0$$

$$\frac{d(\ln K_T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \implies \frac{dG}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T}$$

- Si $\Delta_r H^0 > 0$ la réaction endothermique vers la droite, le déplacement de l'équilibre vers le sens endothermique (vers la droite)
- Si $\Delta_r H^0 < 0$ la réaction exothermique vers la droite, le déplacement de l'équilibre vers la gauche (sens endothermique)

Une augmentation de la température à pression constante produit un déplacement de l'équilibre chimique qui serait endothermique