

CHAPITRE 15

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

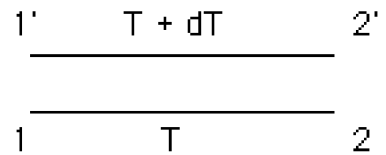
I RELATIONS DE GIBBS-HELMHOLTZ

Rappel: relations de Helmholtz: $F = U + T \frac{F}{T}$

$$G = H + T \frac{G}{T}$$

Considérons une transformation se déroulant à température et volume constants et menant de l'état 1 à l'état 2.

F_1 et F_2 sont respectivement les énergies libres de l'état initial et de l'état final. Soit la même transformation se déroulant à la température $T + dT$, pour laquelle les énergies libres sont F_1' et F_2'



Les relations de Helmholtz permettent d'écrire:

$$\frac{F_1 - U_1}{T} = \left(\frac{F}{T}\right)_1 \quad \text{et} \quad \frac{F_2 - U_2}{T} = \left(\frac{F}{T}\right)_2$$

Par ailleurs: $F_1' - F_1 = \left(\frac{F}{T}\right)_1 dT$ et $F_2' - F_2 = \left(\frac{F}{T}\right)_2 dT$

d'où $(F_2' - F_1') - (F_2 - F_1) = (F_2' - F_2) - (F_1' - F_1) = \left(\frac{F}{T}\right)_2 dT - \left(\frac{F}{T}\right)_1 dT$

$$\Delta F_2 - \Delta F_1 = d(\Delta F) = \left(\left(\frac{F}{T}\right)_2 - \left(\frac{F}{T}\right)_1\right) dT = \left(\frac{F_2 - U_2}{T} - \frac{F_1 - U_1}{T}\right) dT$$

$$\frac{d(\Delta F)}{dT} = \frac{(F_2 - F_1) - (U_2 - U_1)}{T}$$

d'où les relations de Gibbs-Helmholtz:

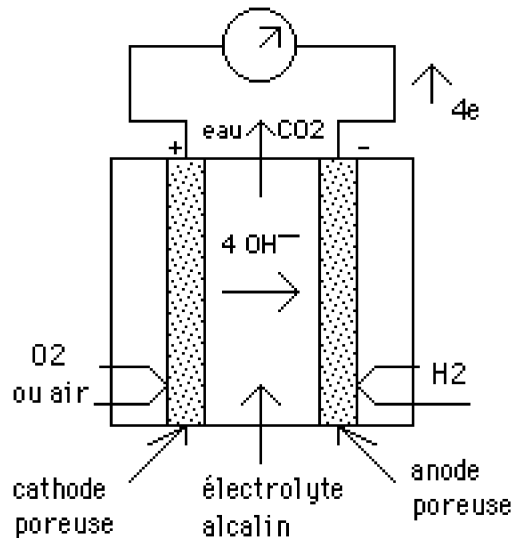
$$\boxed{\frac{d(\Delta F)}{dT} = \frac{\Delta F - \Delta U}{T}}$$

$$\boxed{\frac{d(\Delta G)}{dT} = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}}$$

II THEORIE THERMODYNAMIQUE DES PILES

Les piles, accus, batteries transforment l'énergie de structure en énergie électrique.

Elles utilisent des réactions chimiques plus ou moins complexes et les produits réagissant sont déposés sur les électrodes. Les piles à combustibles utilisent des corps gazeux. Leur caractéristique essentielle est que les corps réagissant ne sont pas déposés sur les électrodes mais apportés constamment de l'extérieur de la pile. Une pile a été particulièrement étudiée et développée qui utilise la réaction de formation de l'eau: la pile à eau.

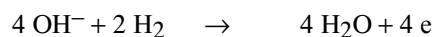


Dans la pile à combustible, les électrodes sont poreuses et le combustible et le comburant viennent barboter autour de ces électrodes.

On considère les réactions d'ionisation se déroulant à chaque électrode. La réaction globale étant la somme de ces deux "demi" réactions.

Le transport électrique se fait sous forme d'électrons dans le circuit extérieur et sous forme ionique (OH^-) dans la pile.

Les 2 demi-réactions se déroulant aux deux électrodes sont:



et la réaction globale est: $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Si ce processus se déroule à température et pression constante et si on le considère réversible, on peut écrire, d'après la thermodynamique et les lois de l'électrolyse:

$$(W_e')_{\text{max}} = -W'_{\text{max}} = -\Delta G = nFE$$

où n est le nombre d'électrons intervenant dans la réaction (ici 4), E est la force électromotrice de la pile et F le Faraday, quantité d'électricité égale à 96519 coulombs.

Dans le cas de la pile fonctionnant de façon réversible, c'est à dire dans le cas de l'équilibre où une force contre-

électromotrice égale à E est opposée à la pile, la force électromotrice E de la pile est:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Si le fonctionnement n'est plus réversible, c'est à dire quand la pile débite, le travail délivré par la pile devient inférieur au travail maximum et la force électromotrice de la pile E' diminue: $W' = nFE' < -\frac{\Delta G}{nF} = nFE \Rightarrow E' < E$

de même $\Delta S = nF \frac{E}{T}$

Influence de la pression et de la température:

L'influence de la pression et l'influence de la température peuvent être déterminées en utilisant le théorème de Schwartz. Pour cela, il faut écrire l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre: $dG = -S dT + V dP + E dq$

On reconnaît l'expression classique à laquelle on a ajouté le terme représentant le travail électrique $E dq$, où E est la force électromotrice de la pile et dq la différentielle de la quantité d'électricité. Le signe doit être recherché avec précaution: E est positif, q est la charge de la pile (propriété du système); quand la pile débite la charge de la pile diminue (dq est négatif) et le travail, fourni à l'extérieur est négatif, ce qui justifie le signe positif.

Influence de la pression: $\frac{E}{P} = \frac{V}{q} = \frac{\Delta V}{nF}$

et en faisant l'approximation des gaz parfaits, $\Delta V = \frac{RT}{P} \Delta N$, où ΔN représente la variation du nombre de moles gazeuses au cours de la réaction, il vient

$$\frac{E}{P} = \frac{\Delta N RT}{nF P}$$

Influence de la température:
$$\frac{E}{T} = -\frac{S}{q} = -\frac{\Delta S}{nF}$$

III LOI D'ACTION DE MASSE

1 Position du problème

Lorsque l'on a étudié une réaction, on a considéré, jusqu'ici, qu'elle se produisait complètement, menant de l'état initial à l'état final. Par exemple, si l'on étudie la réaction bien connue de formation de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène:



on considère que, à l'état final, l'hydrogène et l'oxygène ont complètement disparus et que l'on obtient uniquement de l'eau. Mais en réalité, les réactions ne se comportent pas exactement comme cela et, à l'équilibre, on obtient un mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'eau. On considère que les deux réactions opposées:



se produisent en même temps et que l'équilibre est obtenu quand les vitesses sont égales. Ce que l'on écrit:



Considérant la réaction de formation de l'eau, l'équilibre est obtenue, à température ordinaire pour des quantités extrêmement faibles d'hydrogène et d'oxygène, et on peut dire que la réaction est pratiquement complète dans le sens (1). Cependant quand la température augmente, l'équilibre se déplace vers la gauche et pour une température de l'ordre de 2000 K, par exemple, les quantités d'hydrogène et d'oxygène ne sont pas négligeables et l'état final est constitué d'un mélange H_2 , O_2 , H_2O , en proportion rigoureusement déterminée par les propriétés thermodynamiques de la réaction.

Pour étudier la condition d'équilibre, nous nous intéresserons à des gaz, ce qui est le cas général rencontré dans les combustions. L'état d'équilibre est obtenu pour un mélange de gaz, tel H_2 , O_2 et H_2O à la pression totale P (1 atm par exemple). Mais chacun des gaz se trouvant à sa pression partielle P_{H_2} , P_{O_2} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$, pour des nombres de moles n_{H_2} , n_{O_2} et $n_{\text{H}_2\text{O}}$. Si la réaction se déroule à température et pression constante, l'équilibre est régi par l'enthalpie libre. La valeur de l'enthalpie libre du mélange est égale à la somme des enthalpies libres des différents gaz, compte tenu de leur proportion dans le mélange. Si l'on fait varier la constitution du mélange (c'est à dire les nombres de moles relatifs et donc les pressions partielles) à pression totale constante, on fait varier l'enthalpie libre totale. L'équilibre est obtenu quand l'enthalpie libre passe par un maximum, c'est à dire pour $dG = 0$. Le problème est donc de trouver l'expression de l'enthalpie libre totale G et de trouver l'équilibre en appliquant la propriété $dG = 0$, en faisant varier la composition du mélange. Pour arriver à cela, il est nécessaire de trouver d'abord l'expression de l'enthalpie libre de formation d'un gaz pour une pression quelconque car les tables ne donnent que les enthalpies de formation et les enthalpies libres pour 1 atm.

2 Notion de potentiel chimique.

Soit donc un système constitué de n composants en une phase. L'expression de la différentielle de l'énergie interne s'écrit, pour ce mélange:

$$dU = T dS - P dV$$

mais si l'on fait varier la composition du mélange en faisant varier les quantités des différents composants (par exemple pour des variations des nombres de moles dn_i), il faut tenir compte de la variation introduite sur la

valeur de l'énergie interne de chacun des composants: $\frac{U}{n_i} dn_i$, où $\frac{U}{n_i}$ représente la variation de l'énergie interne associée à une variation unitaire du nombre de moles du composant i . Au total:

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \frac{U}{n_i} dn_i$$

$(\frac{U}{n_i})_{S,V,n_j} = \mu_i$ est appelé potentiel chimique molaire. Il s'ensuit:

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \frac{U}{n_i} dn_i$$

4

$$dF = -S dT - P dV + \sum_i \frac{U}{n_i} dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{U}{n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{H}{n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{F}{n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{G}{n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

3 Potentiel chimique molaire d'un gaz parfait

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \frac{U}{n_i} dn_i$$

La relation de Massieu: $V = \frac{G}{P}$ permet d'écrire pour une mole $dG = V dP$

et $g - g_0 = \int_{P_0}^P V dP$ où g est l'enthalpie libre molaire.

En faisant l'approximation des gaz parfaits $V = \frac{RT}{P}$, et:

$$g - g_0 = RT \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

et pour $P_0 = 1 \text{ atm}$, avec P en atm $\boxed{g = g_0 + RT \ln P}$

Expression qui donne l'enthalpie libre d'un gaz se trouvant à la pression P .

Pour un mélange de gaz, où chacun des composants i du mélange apparaît avec un nombre de moles n_i l'enthalpie libre devient:

$$G = \sum_i n_i (g_{0i} + RT \ln P_i)$$

Et à T et P constants: $dG = \sum_i (g_{0i} + RT \ln P_i) dn_i + \sum_i n_i RT \frac{dP_i}{P_i}$

avec $dG = \sum_i \frac{U}{n_i} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i$

mais $\sum_i n_i RT \frac{dP_i}{P_i} = \sum_i V dP_i = V \sum_i dP_i = 0$, puisque si la pression totale est constante, la somme des variations des pressions partielles est nulle:

$$dG = \sum_i (g_{0i} + RT \ln P_i) dn_i$$

et $\mu_i = g_{0i} + RT \ln P_i = \mu_{0i} + RT \ln P_i$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

4 Condition d'équilibre (loi d'action de masse)

Soit une réaction d'équilibre se déroulant à température et pression constantes, symbolisée par:



Par exemple, pour la réaction de formation de l'eau: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

X_1 représente H_2 avec $\nu_1 = 2$

X_2 représente O_2 avec $\nu_2 = 1$

$X_{1'}$ représente H_2O avec $\nu_{1'} = 2$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \mu_i' dn_i' = 0$$

Les quantités relatives des différents ne peuvent varier qu'en fonction de l'équation stoechiométrique:

$$\frac{dn_1}{v_1}$$

$$= \frac{dn_2}{v_2} = \dots = -\frac{dn_1'}{v_1'} = -\frac{dn_2'}{v_2'} = \dots$$

$$\sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i' \mu_i'$$

$$\sum_i v_i (g_{0i} + RT \ln P_i) = \sum_i v_i' (g_{0i}' + RT \ln P_i')$$

$$\sum_i v_i' RT \ln P_i' - \sum_i v_i RT \ln P_i = \sum_i v_i g_{0i} - \sum_i v_i' g_{0i}'$$

$$RT \sum_i v_i' [\ln (P_i')^{v_i'} - \ln (P_i)^{v_i}] = -\Delta G_0$$

où ΔG_0 représente la variation d'enthalpie libre de la réaction calculée à partir des enthalpies libres des différents corps

(par exemple $\Delta G_{0,H_2O} = 2 \Delta G_{H_2O} - (2 \Delta G_{H_2} + \Delta G_{O_2})$)

$$RT \ln \frac{\prod_i (P_i')^{v_i'}}{\prod_i (P_i)^{v_i}} = -\Delta G_0$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G_0}{RT}$$

avec

$$K_P = \frac{\prod_i (P_i')^{v_i'}}{\prod_i (P_i)^{v_i}}$$

Influence de la température

La relation de Gibbs- Helmholtz: $\frac{d(\Delta G_0)}{dT} = \frac{\Delta G_0 - \Delta H_0}{T}$, permet d'écrire:

$$\frac{d(\Delta G_0)}{dT} = \frac{1}{T} d(\Delta G_0) - \frac{\Delta G_0}{T^2} = -\frac{\Delta H_0}{T^2}$$

$$\frac{d(\ln K_P)}{dT} = -\frac{\Delta H_0}{RT^2}$$

Influence de la pression

Si l'on introduit les nombres de moles dans l'expression de définition de K_P :

6

$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{P_i}{P}$, $P_i = n_i \frac{P}{n}$, où n est le nombre total de moles et P la pression totale:

$$\frac{\prod_i n_i' \left(\frac{P}{n}\right)^{v_i'}}{\prod_i n_i \left(\frac{P}{n}\right)^{v_i}} = K_P$$

$$\frac{\prod_i n_i'}{\prod_i n_i} = \left(\frac{n}{P}\right)^{\sum v_i' - \sum v_i} K_P$$

$$\sum_i v_i' - \sum_i v_i < 0 \quad \text{une augmentation de } P \text{ déplace l'équilibre vers la gauche}$$

$$\sum_i v_i' - \sum_i v_i = 0 \quad \text{l'équilibre est indifférent à la pression}$$

$$\sum_i v_i' - \sum_i v_i > 0 \quad \text{une augmentation de } P \text{ déplace l'équilibre vers la droite.}$$