

Ch ThCh 2 – Application du second principe à la transformation chimique

I. Second principe et entropie

1) Enoncé du second principe

Enoncé : A tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état extensive** appelée entropie telle que :

- pour une transformation finie d'un état 1 à un état 2, la variation d'entropie est :

Où $S_{\text{échangée}_{1 \rightarrow 2}}$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur liée au transfert thermique ou de matière, positive si elle est reçue par le système, négative si elle est fournie

$S_{\text{créée}_{1 \rightarrow 2}}$ est l'entropie créée par irréversibilité, elle est **positive** si la transformation est irréversible ou nulle si la transformation est réversible

 $S_{\text{créée}}$

- pour une transformation élémentaire la variation d'entropie est

avec pour un système fermé

où T_{ext} est la température du milieu extérieur avec lequel s'effectue le transfert thermique (précisément de la surface du système en contact avec la source ou les sources)

2) Variation d'entropie pour un système fermé

- * Pour une transformation élémentaire réversible :

- * Pour une transformation finie réversible et isotherme :

Cas particulier du changement d'état d'un corps pur à pression constante :

Exemple de la vaporisation d'une mole d'eau pure à 100°C sous 1 bar :

- * Pour un système isolé :

Cas d'une transformation réversible :

Cas d'une transformation réelle (donc irréversible) :

II. Enthalpie libre

1) Définition de l'enthalpie libre G : $G =$

G est une _____ homogène à une _____

2) Différentielle de G sans réaction physico-chimique:

Par le premier principe sur un système fermé : $dU =$

On suppose ici que le seul travail est celui des forces de pression, on traitera le cas d'un travail utile électrique au ChEch1. D'où $\delta W =$

G est une fonction d'état donc on peut calculer dG sur une transformation fictive réversible, par le second principe :

D'où $dG =$

Or

$$\text{donc } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \quad \text{et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P =$$

3) Condition d'évolution d'une transformation physico-chimique isotherme et isobare - Potentiel thermodynamique :

On suppose ici que le seul travail est celui des forces de pression, on traitera le cas d'un travail utile électrique au ChEch1. On suppose que les échanges de travail et de chaleur avec le milieu extérieur sont réversibles. La seule cause éventuelle d'irréversibilité est une **transformation physico-chimique du système**.

(CE) Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées.

$$dG_{P,T} =$$

(CE) Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.

Condition d'évolution spontanée du système : $dG_{T,P}$ par le second principe

Condition d'équilibre du système : $dG_{T,P}$

A l'équilibre, G est minimum.

III. Potentiel chimique

On s'intéresse au cas où la composition du système peut varier (au cours d'une réaction chimique ou d'un changement d'état) et il n'y a pas d'autre travail que celui des forces de pression. Alors $G(P,T,n_i)$ G est une fonction de P, T et de la composition du système.

(CE) Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction enthalpie libre et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.

(CE) Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.

1) **Définition du potentiel chimique** : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ (CE)

grandeur intensive, unité :

2) **Expression différentielle de G** :

$$dG =$$

Rem :

3) **Expressions du potentiel chimique** :

On admet l'expression générale : $\mu_i = \mu_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln a_i$ (CE)

où a_i est l'activité du constituant i ,
 et $\mu_i^{\text{ref}}(T)$ est le potentiel chimique de référence sous $P=1,0$ bar, à T et dans des conditions particulières suivant l'état physique du constituant, c'est souvent le potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$.

constituant	Activité (sans dimension)	Etat de référence (état particulier pour lequel $a=1$)
Gaz parfait pur	$a = \frac{P}{P^0}$ où P est la pression du GP	Gaz parfait pur sous $P^0=1,0$ bar à T
Constituant gazeux dans un mélange parfait de gaz parfaits* (*on néglige les interactions entre molécules)	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$ où $P_i = x_i P$ est la pression partielle, x_i est la fraction molaire et P est la pression totale	Gaz parfait pur sous $P^0=1,0$ bar à T

Solide ou liquide pur	$a = 1$	Corps condensé pur sous $P^0=1,0$ bar à T
Constituant d'un mélange Solide ou liquide idéal* (*on néglige les interactions entre constituants)	$a_i = x_i$ x_i est la fraction molaire de i	Corps pur sous $P^0=1,0$ bar à T dans l'état physique du mélange
Soluté dilué dans une solution idéale* (*on néglige les interactions entre solutés)	$a_i = \frac{C_i}{C^0}$ C_i est la concentration du soluté i en mol.L ⁻¹ et $C^0=1$ mol.L ⁻¹	Solution sous $P^0=1,0$ bar à T dans laquelle le soluté i doit se comporter comme si la solution était infiniment diluée extrapolée à $c_i = c^0 = 1$ mol.L ⁻¹ Une telle solution est bien sûr hypothétique
Solvant	$a_{\text{solvant}} = 1$	

Exemples :

- eau vapeur dans l'air :
- eau liquide dans un cocktail (mélange eau-alcool) :
- eau dans une solution de soude :

4) Application à l'équilibre d'un corps pur sous deux phases :

$$B_\alpha = B_\beta$$

Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue naturellement vers la phase :

La condition d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases est :

5) Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques :

$$G = \sum_i \mu_i \quad (CE)$$

μ_i est donc une enthalpie libre molaire partielle.

IV. Détermination des grandeurs standards de réaction

1) Entropie et enthalpie libre standard de réaction

$$\Delta_r S^0 = \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta_r G^0 = \left(\frac{\partial \Delta_r S^0}{\partial T} \right)_P$$

2) Enthalpie et enthalpie libre standard de formation

Réaction standard de formation (déjà définie au Ch ThCh1)

Grandeurs standard de formation $\Delta_f X^0$ où X représente H ou G ($\Delta_f S^0$ non utilisée)

Grandeurs de formation des ions en solution aqueuse (voir Ch ThCh1)

Par convention pour l'ion H^+ à toute température :

$$\Delta_f H^0(H^+_{(aq)}) = 0 ; \Delta_f G^0(H^+_{(aq)}) = 0 ; S^0(H^+_{(aq)}) = 0 ; C_p^0(H^+_{(aq)}) = 0 ;$$

3) Entropies absolues

La thermodynamique statistique montre qu'une augmentation de l'entropie d'un système traduit un accroissement de son désordre.

A pression constante, l'entropie d'un corps pur augmente avec la Température.

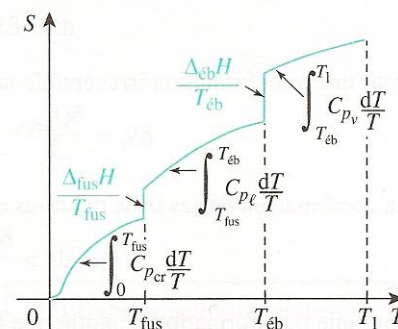
Troisième principe de la thermodynamique ou principe de Nernst

L'entropie de tous les corps purs parfaitement cristallisés est nulle à la température de 0K :

$$\lim_{T \rightarrow 0} (S_{cr}(T)) = 0$$

Le troisième principe permet de définir l'entropie d'un corps pur à toute température (appelée **entropie absolue**) alors que l'énergie interne ou l'enthalpie ne sont définies qu'à une constante près (car on ne peut évaluer que des variations d'énergie par le premier principe).

Les tables thermodynamiques donnent les entropies absolues molaires standard à 298K.



Doc. 8. Entropie absolue d'un corps pur en fonction de la température : les discontinuités correspondent aux changements d'état physique.

4) Utilisation des tables de données thermodynamiques

(CE) Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.

Les tables de données thermodynamiques donnent les enthalpies standard de formation et les entropies absolues molaires standard.

On calcule les entropies standard de réaction à partir des entropies absolues $\Delta_r S^0 = \left(\frac{\partial \Delta_r G^0}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T)$

On calcule les enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation $\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T)$

On calcule les enthalpies libres standard de réaction à partir des entropies et enthalpies de réaction :

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

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont considérées comme indépendantes de la température.

Autre méthode : à partir des enthalpies libres standard de formation (loi de Hess) : $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$

Exemple :

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction : $CO_{(g)} + 2 H_{2(g)} = CH_3OH_{(g)}$

1) Déterminer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 298K.

2) Dans l'approximation d'Ellingham, déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 650K.

Données à 298K :

	CO	H ₂	CH ₃ OH _(g)
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	-110,5	0	-201,2
S^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	197,7	130,7	238,0

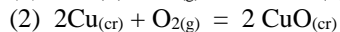
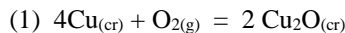
5) Combinaisons linéaires d'équations de réactions - Utilisation de la loi de Hess

(CE) Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.

Loi de Hess: Si l'équation d'une réaction chimique peut être écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations, les grandeurs standard de cette réaction peuvent être écrites comme combinaison linéaire des grandeurs standards des différentes réactions avec les mêmes coefficients.

$$\text{Si } (\mathcal{E}) = \sum_i \alpha_i (\mathcal{E}_i), \text{ alors } \Delta_r X^0(T) = \sum_i \alpha_i \Delta_r X^0(T)$$

Exemple : Pour les réactions de formation des oxydes de cuivre :



on donne :

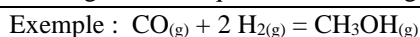
$$\begin{aligned} \Delta_r S_1^0 &= -140 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; & \Delta_r S_2^0 &= -180 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \\ \Delta_r H_1^0 &= -342 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; & \Delta_r H_2^0 &= -314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1) On considère la réaction (3) de médiamutation de CuO et Cu en Cu₂O. Déterminer $\Delta_r G^0_3(T)$ pour cette réaction.

2) Soit la réaction (4) : $2\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{cr})} + \text{O}_{2(\text{g})} = 4 \text{CuO}_{(\text{cr})}$. Déterminer $\Delta_r G^0_4(T)$ pour cette réaction.

6) Signe de l'entropie standard de réaction

Elle augmente lorsque le désordre augmente donc lorsque le nombre de moles de gaz ...



CE : Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.