

ThCh-2 : Application du second principe à la transformation chimique

I	Second principe et entropie (Rappels)	3
I.1	Énoncé du second principe	3
I.2	Variation d'entropie pour un système fermé	5
II	Enthalpie libre	5
II.1	Définition et différentielle sans réaction physico-chimique	5
II.2	Condition d'évolution d'une transformation isotherme et isobare - Potentiel thermodynamique	7
III	Potentiel chimique	7
III.1	Différentielle de G - potentiel chimique	7
III.2	Expressions du potentiel chimique	9
III.3	Application à l'équilibre d'un corps pur sous deux phases	9
III.4	Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques	11
IV	Détermination des grandeurs standard de réaction	11
IV.1	Grandeurs standard de réaction et de formation	11
IV.2	Utilisation des tables de données thermodynamiques	13
IV.3	Combinaison linéaire d'équations de réaction - Utilisation de la loi de Hess	15

Chapitre ThCh-2

Application du second principe à la transformation chimique

Revoir le I avant le cours en préparant l'application.

I Second principe et entropie (Rappels)

I.1 Énoncé du second principe

Définition n°1 Second principe

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

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

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_{e,1 \rightarrow 2} + S_{c,1 \rightarrow 2}$$

$S_{e,1 \rightarrow 2}$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur liée au transfert thermique Q .

$S_{c,1 \rightarrow 2} \geq 0$ est l'entropie créée par l'irréversibilité. Elle est positive si la transformation est irréversible. Elle est nulle si la transformation est réversible.

- pour une transformation élémentaire la variation d'entropie est

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

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).

Définition n°2 Entropie de changement d'état

L'entropie de changement d'état $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ est la variation d'entropie au cours du changement d'état d'un corps pur de masse m à température $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ et pression de changement d'état de **manière réversible** de la phase 1 à la phase 2. On a

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

Remarque : Si la pression de changement d'état est la pression standard, alors on écrira

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}^{\circ}}{T_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

I.2 Variation d'entropie pour un système fermé

Application n°1 : Exemples de variation d'entropie

1. Que dire de dS pour une transformation élémentaire réversible ?
2. Que dire de ΔS pour une transformation réversible et isotherme ?
3. Que dire de dS pour une transformation réversible d'un système isolé ?
4. Établir l'expression de l'entropie de changement d'état.

II Enthalpie libre

II.1 Définition et différentielle sans réaction physico-chimique

Définition n°3 Enthalpie libre G

On définit l'enthalpie libre G telle que

$$G = H - TS$$

C'est une fonction d'état extensive homogène à une énergie.

On rappelle que H est l'enthalpie telle que

$$H = U + PV$$

Définition n°4 Différentielle des différentes fonction d'état

En l'absence de réaction physico-chimique, pour un système fermé soumis uniquement au travail des forces de pression ($\delta W_{\text{utile}} = 0$), on définit les différentes différentielles :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

$$dH = TdS + VdP \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{donc} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Démonstration

Sachant qu'on ne travaille qu'avec les fonctions d'état U , H et G , leurs variations et donc leurs différentielles sont indépendantes de la transformation considérée. On va donc imaginer une transformation élémentaire et réversible. On rappelle qu'on considère un système fermé soumis uniquement au travail des forces de pression.

1. Par application du premier et du second principe, établir les expressions des différentielles de U , H et G .

Remarque : On choisit la fonction d'état U , H ou G selon les contraintes expérimentales afin de simplifier la différentielle. En thermochimie, on travaille préférentiellement avec G qui dépend de T et P , deux paramètres facilement contrôlables expérimentalement contrairement à l'entropie.

II.2 Condition d'évolution d'une transformation isotherme et isobare - Potentiel thermodynamique

Définition n°5 Potentiel thermodynamique

On appelle potentiel thermodynamique une fonction d'état évoluant vers un minimum à l'équilibre.

Définition n°6 Évolution de G à T et P fixées

Pour une transformation à T et P fixées, avec uniquement du travail des forces de pression et avec éventuellement une réaction physico-chimique, on a

$$dG = -T\delta S_c < 0$$

Le système évolue donc vers une diminution de l'enthalpie libre.

À l'équilibre, $dG = 0$.

L'enthalpie libre est donc un potentiel thermodynamique pour une transformation à T et P fixées.

Démonstration

1. Montrer que $dG < 0$ pour un système fermé évoluant à T et P constantes.

Remarque : On peut montrer de même que U est un potentiel thermodynamique pour une transformation à S et V constants, et H pour une transformation à S et p constants.

Remarque : L'irréversibilité provient d'une réaction chimique.

III Potentiel chimique

III.1 Différentielle de G - potentiel chimique

On s'intéresse maintenant au cas où la composition du système peut varier (au cours d'une réaction chimique ou d'un changement d'état). Il n'y a toujours 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 au travers des différentes quantités de matière n_i .

Définition n°7 Différentielle de G et potentiel chimique

Soit un système dont la composition est donnée par les quantités de matière n_i des différents constituants, on a $G(T, p, n_i)$ et

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i}}_V dp + \sum_i \left[\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i}}_{\mu_i} dn_i \right]$$

On définit le potentiel chimique du constituant i :

$$\mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} \quad \text{alors} \quad dG = Vdp - SdT + \sum_i (\mu_i dn_i)$$

III.2 Expressions du potentiel chimique

Définition n°8 Expression du potentiel chimique d'un constituant

On admet l'expression générale

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

où a_i est l'activité du constituant i et $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard, potentiel de référence pris sous $P = 1$ bar et à la température T .

L'activité du constituant i dépend de son état physique :

constituant	activité	état de référence
gaz parfait pur	$a = \frac{P}{P^\circ}$ avec P la pression du GP	gaz parfait pur sous $P^\circ = 1$ bar et à T
constituant gazeux dans un mélange parfait de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$ avec $P_i = x_i P$ où P_i est la pression partielle, x_i la fraction molaire et P la pression totale	gaz parfait pur sous $P^\circ = 1$ bar et à T
solide ou liquide pur	$a_i = 1$	corps condensé pur sous $P^\circ = 1$ bar et à T
constituant d'un mélange solide ou liquide idéal	$a_i = x_i$ avec x_i la fraction molaire de i	corps pur sous $P^\circ = 1$ bar et à T dans l'état physique du mélange
soluté dilué dans une solution idéale	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$ avec C_i la concentration du soluté i en mol L^{-1} et $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$	solution sous $P^\circ = 1$ bar et à T infiniment diluée pour le constituant i .
solvant	$a_{\text{solvant}} = 1$	

Remarque : Pour l'état de référence, on a $\mu_{i,ref} = \mu_i^\circ$ et donc $a_{i,ref} = 1$.

Remarque : Les états de référence sont hypothétiques, notamment la solution infiniment diluée de concentration $C_i = C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$!

Remarque : Dans les mélanges idéaux, on néglige les interactions entre particules.

III.3 Application à l'équilibre d'un corps pur sous deux phases

Définition n°9 Évolution d'un système diphasé

Lorsqu'un corps pur A peut exister sous plusieurs phases A_α et A_β , il évolue naturellement vers la **phase de plus bas potentiel chimique**.

La condition d'**équilibre** d'un corps pur sous plusieurs phases est l'égalité des potentiels chimiques dans les différentes phases :

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

Remarque : S'il s'agit d'un équilibre sous 3 phases, alors il y a égalité des trois potentiels chimiques.

Démonstration

On considère le changement d'état d'un corps pur A à T et P de changement d'état :

$$A_\alpha = A_\beta$$

On note n_α et n_β les quantités de matières des différentes phases, et n la quantité de matière totale. Le système est fermé.

1. Exprimer la différentielle dG du système constitué de n moles en fonction de dn_β et des potentiels chimiques μ_α et μ_β des deux phases. En déduire la condition d'évolution, et la condition d'équilibre.

III.4 Expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques

Définition n°10 Relation entre G et μ_i

Comme le potentiel chimique du composant i correspond à l'enthalpie molaire de ce constituant, on a

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i(T, P)$$

Démonstration

Soit un système fermé composé de constituants physico-chimiques i de quantité n_i .

1. Définir l'enthalpie libre G par extensivité en fonction des enthalpies molaires $G_{m,i}(T, P)$ de chaque constituant.
2. En déduire que $\mu_i = G_{m,i}(T, P)$, et donc la relation entre G et μ_i .

IV Détermination des grandeurs standard de réaction

IV.1 Grandeurs standard de réaction et de formation

Définition n°11 Entropie et enthalpie libre standard de réaction

On définit les grandeurs standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ}$$

avec $\Delta_r S^\circ$ en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ$ en J mol^{-1}

Définition n°12 Enthalpie et enthalpie libre standard de formation

Ce sont les grandeurs standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et $\Delta_f G^\circ$ de la réaction standard de formation d'un constituant physico-chimique.

On garde les mêmes conventions vues dans le chapitre précédent : $\Delta_f X^\circ = 0$ pour

- les constituants dans leur état standard de référence ;
- pour H^+ à toute température.

IV.2 Utilisation des tables de données thermodynamiques

Définition n°13 Troisième principe de la thermodynamique

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

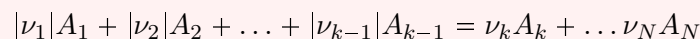
$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{cr}(T) = 0$$

Remarque : 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 et les enthalpies standard de formation à 298 K.

Définition n°14 Calcul des grandeurs thermodynamiques

Soit la réaction chimique suivante



On calcule les entropies standard de réaction à partir des entropies absolues :

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$$

On calcule les enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation (loi de Hess) :

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$$

On calcule les enthalpies libres standard de réaction à partir des entropies et enthalpies de réaction d'après la relation suivante (admise) :

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

On se placera dans l'approximation d'Ellingham : on considère $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température, en l'absence de changement d'état.

Remarque : Si on connaît les enthalpies libre standard de formation, on peut aussi appliquer la loi de Hess

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ(T)$$

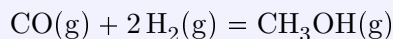
Démonstration



1. Montrer que $\Delta_r S^\circ(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T)$. Relier $\Delta_r G^\circ(T)$ aux potentiels chimiques $\mu_i^\circ(T)$.

Application n°2 : Formation du méthanol

Le méthanol est préparé industriellement, en présence d'un catalyseur, par la réaction :



On donne les grandeurs thermodynamiques à 298 K :

	CO(g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(g)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	-110,5	0	-201,2
$S_m^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	197,7	130,7	238,0

1. Calculer l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de réaction de cette synthèse à 298 K.
2. Dans l'approximation d'Ellingham, calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 650 K.

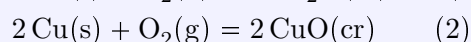
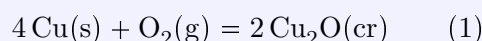
IV.3 Combinaison linéaire d'équations de réaction - Utilisation de la loi de Hess**Définition n°15 Loi de Hess**

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

$$\text{si } (E) = \sum_i \alpha_i (E_i) \quad \text{alors} \quad \Delta_r X^\circ(T) = \sum_i \alpha_i \Delta_r X_i^\circ(T)$$

Application n°3 : Formation des oxydes de cuivre

On considère les deux réactions suivantes :

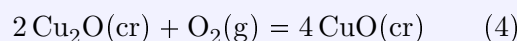


On donne les enthalpies standard de réaction et les entropies standard de réaction de ces deux réactions :

$$\Delta_r S_1^\circ = -140 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_r S_2^\circ = -180 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_1^\circ = -342 \text{ kJ mol}^{-1} \quad ; \quad \Delta_r H_2^\circ = -314 \text{ kJ mol}^{-1}$$

1. On considère la réaction (3) de médiamutation de CuO(s) et Cu(s) en Cu₂O(cr). Déterminer $\Delta_r G_3^\circ(T)$ pour cette réaction.
2. Soit la réaction (4) :



Déterminer $\Delta_r G_4^\circ(T)$ pour cette réaction.

Définition n°16 Signe de l'entropie standard de réaction

On retiendra que l'entropie augmentant avec le désordre, elle augmente lorsque le nombre de moles de gaz augmente.

Donc l'entropie standard de réaction est positive lorsque le nombre de moles de gaz augmente.

Application n°4 : Signe de $\Delta_r S^\circ$ 

1. Dans l'application précédente, vérifier la cohérence entre le signe de $\Delta_r S^\circ$ et la réaction considérée.
2. Prédire le signe de l'entropie standard de réaction de la réaction suivante :

