

APPLICATIONS DU 2ND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Comme nous l'avons déjà vu dans les chapitres précédents, certains objectifs de la partie du programme intitulée « Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique » sont les suivants :

- utiliser les diagrammes isobares de mélanges binaires pour interpréter les techniques de séparation
- appliquer les deux principes de la thermodynamique à la transformation physico-chimique.

Dans ce chapitre, on continue de répondre au deuxième de ces objectifs ; on s'intéresse plus précisément aux applications du 2nd principe en thermochimie : quelles sont les conséquences du principe d'évolution pour un système en réaction chimique ? Comment expliquer que le système atteigne parfois un état d'équilibre ? Comment prévoir ou orienter l'évolution d'un système, dans le but d'optimiser une réaction ?

I Second principe de la thermodynamique

I.1 Transformation réversible et transformation renversible

Définition : transformation réversible

- Une transformation réversible est par nature infiniment lente. Il s'agit d'un modèle théorique. Il existe cependant des transformations *quasi-réversibles*.
- Une transformation non réversible est dite **irréversible**.

Définition : transformation renversible

Une transformation chimique est **toujours irréversible**. En revanche, elle peut être **renversible**.

Exemples :

I.2 Énoncé du second principe

Énoncé : 2nd principe de la thermodynamique :

On peut donc écrire la variation d'entropie selon : $dS =$

Unité de S :

Terme de création d'entropie δS_c :

C'est grâce à l'entropie S que l'on peut étudier et prévoir l'évolution d'un système.

Remarque : cas d'un système isolé :

I.3 Interprétation de l'entropie

Au XIX^{ème} siècle, Boltzmann a proposé une interprétation statistique de l'entropie en introduisant la notion de *micro-état*.

Définition : Micro-état

Un état macroscopique donné correspond à un ensemble de micro-états possibles.

L'entropie est alors définie de manière statistique par la relation de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

avec $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (constante de Boltzmann)
 Ω = le nombre de micro-états correspondant à l'état macroscopique

On peut ainsi associer l'entropie (le nombre de micro-états) à la notion de **désordre**. Plus le désordre d'un système est grand, plus son entropie est élevée.

Définition : Entropie absolue molaire standard

Unité de S°_A :

Pour un constituant A_i , son entropie absolue molaire standard S°_i est une grandeur molaire standard tel qu'on l'a défini dans le chapitre précédent.

On a donc la relation d'Euler appliquée à l'entropie :

I.4 Entropie standard de réaction

I.4.a Définition

L'entropie S étant une fonction d'état extensive, on peut donc lui associer la grandeur standard de réaction correspondante :

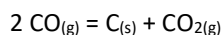
Entropie standard de réaction :

Soit un système fermé siège d'une réaction d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$

I.4.b Détermination de l'entropie standard de réaction

On a vu précédemment que pour une fonction d'état extensive X, on a la relation suivante : $\Delta_r X^\circ = \sum \nu_i X_i^\circ$: cette relation est vérifiée dans le cas de l'entropie :

Exemple : Détermination de l'entropie standard de réaction à 298 K de l'équilibre de Boudouard :



Données à 298 K :

Constituant	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{C}_{(s)}$
$S_i^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	214	198	5,7

Remarque : signe de $\Delta_r S^\circ$

L'entropie standard de réaction correspond à la différence entre les entropies absolues molaires standard des produits et celles des réactifs.

Or on a de manière générale :

Le signe de $\Delta_r S^\circ$ peut donc se prévoir en comparant le désordre des états initial et final, et plus précisément en examinant la variation du nombre de moles de gaz :

I.4.c Approximation d'Ellingham

Comme toute grandeur standard de réaction, $\Delta_r S^\circ$ dépend a priori de la température T. On constate cependant que cette variation est très faible et, comme dans le cas de l'enthalpie standard de réaction, on va la négliger en première approximation :

Énoncé : Approximation d'Ellingham (version 2)**II L'enthalpie libre***II.1 Définition***Définition : enthalpie libre**

Unité de G :

II.2 Identités thermodynamiques

Soit un système fermé, macroscopiquement au repos, subissant une transformation élémentaire. On cherche à établir des relations entre les variations de différentes grandeurs d'état caractérisant le système. En particulier, on cherche à exprimer les différentielles suivantes :

dU

dH

dG

II.2.a Système de composition fixe

Dans un premier temps on s'intéresse à un système, de composition fixée. On montre alors que deux variables d'état suffisent à caractériser le système : toute fonction d'état X peut se mettre sous la forme X(x,y) (où x et y sont les variables d'état) et on peut écrire

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial X}{\partial y} \right)_x dy$$

On se pose alors la question : quel est le choix le plus judicieux de variables x et y ? Comment s'expriment ces dérivées partielles ?

- **Première identité thermodynamique : expression de dU**

Pour établir cette 1^{ère} relation, on se place d'abord dans le cas particulier d'une transformation sans travail utile et réversible. Alors :

Remarque : cette expression ne fait intervenir que des grandeurs d'état, qui ne dépendent pas de la nature de la transformation. Cette relation est donc toujours vraie même dans le cas d'une transformation irréversible.

De plus dU s'exprime également selon :

On en déduit par identification :

- **Deuxième identité thermodynamique : expression de dH**

À partir de la définition de l'enthalpie, on en déduit l'identité thermodynamique concernant dH :

- **Troisième identité thermodynamique : expression de dG**

De la même façon on déduit l'identité thermodynamique concernant dG :

II.2.b Système de composition variable

Lors d'une réaction chimique d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$, la composition du système n'est pas fixe ; dans ce cas, 2 variables d'état ne suffisent pas, il faut rajouter des variables de composition : soit n_i (autant de variables que de constituant A_i), soit ξ . Les identités thermodynamiques voient alors apparaître des termes supplémentaires :

- Expressions de dU et dH

- Expressions de dG

Ces relations font apparaître la grandeur molaire partielle et la grandeur de réaction associée à G :

Définition : enthalpie libre de réaction

Unité de $\Delta_r G$:

Définition : potentiel chimique

Unité de μ_i :

On a alors les relations suivantes :

III Le potentiel chimique

Le potentiel chimique mesure la contribution de chaque espèce à l'enthalpie libre du système. Il dépend a priori de la pression P , de la température T et de grandeurs de composition (x_i , P_i , c_i ...). On cherche ici à établir son expression.

III.1 Variations du potentiel chimique

- **Influence de la pression**

- **Influence de la température**

III.2 Expressions du potentiel chimique

L'expression du potentiel chimique μ_i dépend de l'état du constituant A_i . On étudie donc les différents cas possibles.

III.2.a Constituant en phase gazeuse

Soit A_i un constituant gazeux. Dans la suite on considère uniquement le cas d'un gaz parfait.

- **Constituant A_i gaz parfait pur**

Le potentiel chimique de A_i est noté par la suite $\mu_{i,g}^*$. $\mu_{i,g}^*$ dépend alors de T et P .

Volume molaire d'un gaz parfait pur :

On a alors :

- **Constituant A_i gaz parfait en mélange**

Le potentiel chimique de A_i est noté par la suite $\mu_{i,g}$. $\mu_{i,g}$ dépend alors de T , P et x_i .

Par un raisonnement analogue, on montre que $\mu_{i,g}$ s'exprime selon :

Autre expression de $\mu_{i,g}$:

III.2.b Constituant en phase condensée

Soit A_i un constituant en phase condensée : solide $A_{i(s)}$ ou liquide $A_{i(l)}$.

- **Constituant A_i en phase condensée, pur dans sa phase**

Le potentiel chimique de A_i est noté par la suite μ_i^* ($\mu_{i,s}^*$ ou $\mu_{i,l}^*$ selon l'état de A_i). μ_i^* dépend de T et P .

En phase condensée, le volume molaire peut être considéré comme indépendant de la pression (solide ou liquide incompressible). On a alors :

Remarque : Le terme $V_i^*(P - P^\circ)$ est en général très petit devant μ_i° ; on fait souvent l'approximation consistant à négliger ce terme et on a alors :

- **Constituant A_i en phase condensée en mélange idéal**

Le mélange peut-être liquide (une seule phase liquide, avec miscibilité totale des constituants) ou solide (également une seule phase solide). Le potentiel chimique de A_i est noté par la suite μ_i ($\mu_{i,s}$ ou $\mu_{i,l}$ selon l'état de A_i).

On n'étudie que les mélanges idéaux. Définition mathématique d'un mélange idéal : un mélange idéal en phase condensée est alors défini par analogie avec les mélanges de gaz parfaits :

En première approximation, lorsqu'on néglige l'influence de la pression, on a :

III.2.c Constituant en solution diluée idéale

Soit une solution liquide contenant :

- le solvant S (en général H₂O) ultra-majoritaire ; fraction molaire $x_S \approx 1$
- un soluté A_i ultra-minoritaire ; fraction molaire $x_i \approx 0$

- **Cas du solvant**

S étant ultra-majoritaire, tout se passe pour lui comme s'il était en mélange idéal. Alors :

- **Cas du soluté A_i**

Pour A_i, le mélange n'est pas idéal ; de plus la fraction molaire x_i n'est pas la variable la plus adaptée. Cependant dans le cas d'une solution idéale, i.e. où le soluté est très (« infiniment ») dilué, on a l'expression suivante :

De plus μ_i^{ref} ne dépend quasiment pas de P donc on a :

III.4.d Activité d'un constituant

On constate que dans tous les cas, μ_i peut s'écrire sous la forme générale suivante :

Nature de A _i		μ_i^{ref}	a _i
Gaz Parfait	pur		
	en mélange		
Solide ou liquide	pur		
	en mélange		
En solution	Solvant		
	Soluté		

Cas où on néglige l'influence de la pression sur les phases condensées :

IV Évolution d'un système siège d'une transformation

IV.1 Relation entre enthalpie libre de réaction et création d'entropie

Soit un système fermé, composé de constituants A_i (quantité de matière n_i) et siège d'une transformation d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$.

Expressions de dG :

- On a établi précédemment les expressions suivantes :

- D'autre part, en appliquant les principes de la thermodynamique :

On a donc le résultat suivant :

IV.2 Critère d'évolution et d'équilibre du système

On étudie par la suite uniquement le cas d'une transformation sans travail autre que celui des forces de pression. Alors on a :

- **Évolution d'un système hors d'équilibre**

- **Système à l'équilibre**

Remarque : représentation graphique :
pour visualiser l'influence de ξ , on imagine une réaction à T et P constantes.

Le système évolue vers un minimum de G.
G est donc un *potentiel thermodynamique*.

IV.3 Cas d'une espèce chimique sous deux phases différentes

IV.3.a Évolution et équilibre

Soit une espèce chimique A_i sous deux phases notées α et β . ON a donc la transformation suivante possible : $A_{i(\alpha)} = A_{i(\beta)}$
 Le critère d'évolution est donc :

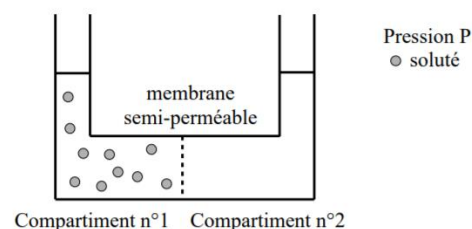
- Système hors d'équilibre :

- Système à l'équilibre :

IV.3.b Osmose et pression osmotique

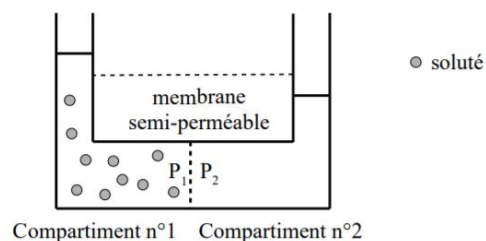
Dans l'étude de ce cas, on ne peut pas négliger l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une espèce en phase condensée.

On considère deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, l'un n°1 contient de l'eau et un soluté S et l'autre n°2 contient de l'eau pure. L'eau est capable de traverser la membrane contrairement au soluté. On note c_s la concentration du soluté et x_s sa fraction molaire.



Situation initiale et sens d'évolution

Équilibre et pression osmotique



IV.4 Constante d'équilibre

Dans toute la suite, on néglige l'influence de la pressions P sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée (solide, liquide ou en solution). On peut donc écrire le potentiel chimique de tout constituant A_i sous la forme :

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

Soit un système fermé, composé de constituants A_i (quantité de matière n_i) et siège d'une transformation d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$.

IV.4.a Expression de l'enthalpie libre de réaction

On a vu que le critère d'évolution du système est donné par la relation : $\Delta_r G \cdot d\xi \leq 0$.

On cherche donc une expression de cette grandeur :

On voit donc apparaître le *quotient de réaction* défini en PCSI :

Définition : Quotient de réaction

On en déduit donc l'expression suivante de l'enthalpie standard de réaction :

On cherche à exprimer $\Delta_r G$ de façon à pouvoir facilement déterminer son signe. Pour cela on définit la *constante d'équilibre thermodynamique* de la réaction

Définition : Constante d'équilibre thermodynamique

K° est une grandeur sans unité. Comme $\Delta_r G^\circ$, la **constante d'équilibre K° ne dépend que de la température T : $K^\circ(T)$.**

On en déduit alors une nouvelle expression de l'enthalpie libre de réaction :

IV.4.b Relation de Guldberg et Waage

Comme on l'a vu précédemment, la condition d'équilibre est : $\Delta_r G = 0$

On en déduit donc le résultat suivant :

Relation de Guldberg et WaageIV.4.c Évolution du système

On a vu que le système évolue si $\Delta_r G \neq 0$, soit si $Q_r \neq K^\circ$. On retrouve alors les critères d'évolution déjà vu en PCSI :

IV.5 Détermination de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$ et de la constante d'équilibre K° IV.5.a Détermination de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G^\circ$

- **Loi de Hess**

On a établi précédemment la loi de Hess avec l'enthalpie de standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ mais elle est valable pour toute grandeur de réaction $\Delta_r X$ et donc en particulier pour l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$. On a donc :

Soit une réaction (R) d'équation bilan $\sum \nu_i A_i = 0$. Alors :

- **Relation avec $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$**

À partir de la définition de l'enthalpie libre G, on peut établir la relation suivante :

IV.5.b Détermination de la constante d'équilibre K°

- **À partir de $\Delta_r G^\circ$**

On applique la définition de K° :

- **À partir de la relation de Guldberg et Waage**

- **Loi de Hess**

La loi de Hess appliquée à $\Delta_r G^\circ$ entraîne une relation entre les constantes d'équilibres des réactions correspondantes :

IV.5.c Influence de la température

- **Variation de $\Delta_r G^\circ$**

On cherche à déterminer $\frac{d(\Delta_r G^\circ)}{dT}$

- **Relation de Van't Hoff**

On cherche maintenant à étudier la variation de K° avec T , et plus précisément la dérivée suivante : $\frac{d(\ln K^\circ)}{dT}$

On en déduit la **relation de Van't Hoff** :

VI Déplacement d'équilibre et optimisation d'une synthèse

L'objectif d'une synthèse (au laboratoire ou dans l'industrie) est d'appliquer les conditions expérimentales qui permettront d'obtenir le meilleur rendement. Pour cela, il faut s'intéresser aux différents paramètres pouvant influencer l'équilibre du système en réaction chimique, et dans un premier temps déterminer la variance et les facteurs d'équilibres.

VI.1 Variance du système

Rappels

- **Définition de la variance :**

- **Méthode de calcul :**

Exemples de calcul de variance pour des systèmes sièges d'une réaction chimique**Cas 1 : décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse**

Système siège de la réaction chimique d'équation bilan : $2 \text{NH}_{3(g)} = \text{N}_{2(g)} + 3 \text{H}_{2(g)}$

- Sans condition initiale particulière

- Condition initiale particulière : $\text{NH}_{3(g)}$ est introduit seul dans le réacteur

Cas 2 : décomposition de l'oxyde de cuivre (II)

Système siège de la réaction chimique d'équation bilan : $4 \text{CuO}_{(s)} = 2 \text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

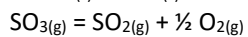
(Cu_2O et CuO non miscibles à l'état solide)

- Sans condition initiale particulière

- Condition initiale particulière : $\text{CuO}_{(s)}$ est introduit seul dans le réacteur

Cas 3 : décomposition du gypse

Système siège de deux réactions chimiques d'équations bilans :



(le gypse CaSO_4 et l'oxyde de calcium CaO ne sont pas miscibles à l'état solide)

- Sans condition initiale particulière

- Condition initiale particulière : $\text{CaSO}_{4(s)}$ est introduit seul dans le réacteur

VI.2 Facteurs d'équilibre

La variance permet de savoir de combien de degrés de liberté l'expérimentateur dispose, et donc de combien de paramètres expérimentaux il doit fixer la valeur. Cependant il est possible que certains de ces paramètres n'aient pas d'influence sur la composition finale du système. On définit alors la notion de *facteur d'équilibre*.

Définition : Facteur d'équilibre

Pour optimiser un procédé, il faut savoir si la pression et la température sont facteurs d'équilibre ou pas ; dans ce dernier cas il sera alors inutile de s'y intéresser.

En revenant au calcul de la variance : pour que T et/ou P soient facteurs d'équilibre, il faut que ces grandeurs interviennent dans au moins une des relations dénombrées dans le calcul de Y. Cela concerne les relations liées à la condition d'équilibre :

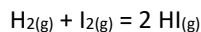
$$K^{\circ}(T) = Q_r(P, x_i)$$

• Température

Avec la loi de Van't Hoff, on constate que pour une réaction athermique ($\Delta_r H^{\circ} = 0$), K° est indépendante de T. On a donc le résultat suivant :

• Pression

Pour que P ne soit pas facteur d'équilibre, il faut que le quotient de réaction ne dépende pas de P. Illustrons ce cas sur un exemple : réaction de synthèse de l'iodure d'hydrogène en phase gazeuse :



Généralisation :

VI.3 Déplacement d'équilibre

Afin d'étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux dans le but d'optimiser une réaction, on procède de la manière suivante :

Soit un système siège d'une réaction d'équation bilan $\sum v_i A_i = 0$

- ce système est initialement à l'équilibre. On a alors $K^{\circ}(T) = Q_r$
- on fait varier une grandeur de description du système (T, P, ajout ou retrait d'un constituant...)
- on étudie l'influence de cette variation sur K° et sur Q_r
- en comparant les K° et Q_r après cette variation, on en déduit le signe de $\Delta_r G$ et donc le sens d'évolution du système.

Pour illustrer cette démarche, on va s'appuyer sur un exemple : la synthèse du monoxyde de carbone par la réaction de Boudouard :



- **Influence de la température T**

Généralisation :

- **Influence de la pression P**

Généralisation :

- **Influence de l'ajout d'un constituant**

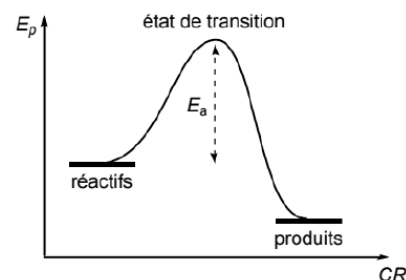
Il y a différents cas possibles selon les conditions d'ajout. On n'en étudie qu'un seul ici : ajout de $\text{CO}_{2(g)}$ à T et P constantes.

VII Approche thermodynamique des états de transition

VII.1 Équation d'Eyring

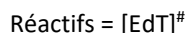
Soit un acte élémentaire : entre l'état initial (réactif) et l'état final (produit), le système passe par un *état de transition*.

Par principe, les états de transitions ne peuvent pas représenter une situation d'équilibre car ils ne correspondent pas à un minimum de potentiel. Cependant, la physique statistique permet d'en avoir une approche conduisant à un formalisme très proche de celui se rapportant aux situations d'équilibre.



Considérons un acte élémentaire : Réactifs $\rightarrow$ [EdT][#] $\rightarrow$ Produits

Lors de la réaction, tout se passe comme s'il existait un pseudo-équilibre :



À cet équilibre, on associe alors des **grandeurs d'activation** :

- une enthalpie libre d'activation $\Delta_r G^{\#}$
- une enthalpie d'activation $\Delta_r H^{\#}$
- une entropie d'activation $\Delta_r S^{\#}$

$$\text{avec : } \Delta_r G^{\#} = \Delta_r H^{\#} - T \cdot \Delta_r S^{\#}$$

Soit k la constante de vitesse de cette réaction. k est liée à $\Delta_r G^{\#}$ par l'**équation d'Eyring** :

Équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\#}}{RT}\right) (c^{\circ})^{\Delta n^{\#}} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^{\#} - T \cdot \Delta_r S^{\#}}{RT}\right) (c^{\circ})^{\Delta n^{\#}}$$

avec : k_B : constante de Boltzman ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)
 h : constante de Planck ($\text{J} \cdot \text{s}$)
 R : constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 T : température (K)
 $\Delta n^{\#}$: facteur dimensionnel

VII.2 Détermination des grandeurs d'activation

On peut écrire l'équation d'Eyring sous la forme :

$$\ln \frac{k}{T} = \left(\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta_r S^{\#}}{R} \right) - \frac{\Delta_r H^{\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

On peut donc déterminer les valeurs de $\Delta_r H^{\#}$ et $\Delta_r S^{\#}$ par la méthode suivante :

Signification physique de ces grandeurs d'activation :

- La constante de vitesse est étroitement liée à la différence d'entropie entre l'état de transition et les réactifs. Plus l'état de transition est **contraint** en comparaison des réactifs, plus la constante de vitesse est faible car $\Delta_r S^{\#} < 0$. Le signe de $\Delta_r S^{\#}$ peut donc renseigner sur la nature du mécanisme.
- Le principe d'activation des catalyseurs joue sur deux aspects : par la création d'un chemin multi-étapes, il génère des actes élémentaires où la partie enthalpique est abaissée et où les contraintes entropiques sont réparties sur les différentes étapes.