

Thermochimie 2

Application du second principe à la réaction chimique : évolution et équilibre chimique

M.Tuloup

16 septembre 2024

- ▶ But : appliquer le second principe à un système évoluant suivant une réaction chimique pour déterminer l'évolution de ce système et les caractéristiques de l'équilibre final.

I Notion de potentiel thermodynamique

I.1°) Cas de la mécanique

- ▶ Évolution libre, potentiel $V =$ fonction des paramètres décrivant le système qui ne peut que **diminuer** lors d'une évolution **spontanée** et **minimale** à l'équilibre.
- ▶ Évolution $\Leftrightarrow dV < 0$,
- ▶ Équilibre $\Leftrightarrow dV = 0$.
- ▶ En mécanique l'énergie potentielle est un potentiel.

I.2°) Cas d'une réaction isotherme, isobare : l'enthalpie libre

- ▶ l'enthalpie libre **G** d'un système par

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

- ▶ **G énergie, fonction d'état extensive.**
- ▶ Évolution isobare ($P = P_0$), isotherme ($T = T_0$) (que forces de pression) $\Delta G = Q - T_0\Delta S$
- ▶ Second principe :

$$\Delta G = -T_0\Delta S^c \leq 0$$

- ▶ Enthalpie libre système isobare, isotherme ne peut que diminuer.
- ▶ **G potentiel thermodynamique** pour transformations isothermes, isobares.

II Notion de potentiel chimique

II.1°) Expression différentielle de G . Définition du potentiel chimique

- ▶ Première identité thermodynamique pour corps pur :

$$dU = -PdV + TdS$$



$$dG = VdP - SdT$$



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

- ▶ Système en évolution chimique : $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$



$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} dn_i$$

- ▶ **potentiel chimique du ième constituant physico chimique du système**

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_N) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, j \neq i}$$



$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

- ▶ isobare isotherme :

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

II.2°) Expression de G à l'aide des potentiels chimiques

Euler.

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

II.3°) Expression du potentiel chimique. Activité.



$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i,$$

a_i étant l'activité du i^{e} constituant physico chimique du système.

▶ Expressions de l'activité à **connaître** :

- Gaz parfait pur :

$$a = \frac{P}{P^0},$$

P étant la pression du gaz.

- i^e gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0},$$

P_i étant la pression partielle du i^e gaz.

Loi de Dalton donne $P_i = x_i P$, où $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ fraction molaire du i^e gaz et P la pression **totale**.

$$a_i = x_i \frac{P}{P^0}$$

- i^e soluté d'une solution :

$$a_i = \frac{c_i}{c^0}$$

- Solvant d'une solution (approximation) :

$$a_{\text{solvant}} = 1$$

- Phases condensées (solide ou liquide) pures :

$$a = 1$$

III Enthalpie libre de réaction

III.1°) Définition

▶
$$\sum_{i \in \text{constituants}} \nu_i A_i = 0.$$

▶ $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \Rightarrow$

$$G(T, P, \xi)$$

▶ Enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}.$$

▶ Intreprétation graphique : $\Delta_r G(T, P, \xi)$ pente de la courbe représentative en un point d'abscisse ξ .

▶ Schéma.

III.2°) Enthalpie libre standard de réaction

- ▶ Enthalpie libre standard de réaction à la température T : enthalpie libre de réaction de la réaction étudiée dans laquelle tous les constituants physico-chimiques sont pris isolément, chacun dans son état standard à la température T (et donc à la pression standard P^0).

- ▶ notée

$$\Delta_r G^0(T),$$

ne dépend **que de la température**.

- ▶ $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i G_{m,i}^0(T)$ (enthalpie libre standard molaire du i^{e} constituant à la température T)
- ▶ relation inutilisable...

III.3°) Calcul d'une enthalpie libre standard de réaction

- Combinaison linéaire : si la réaction étudiée peut s'écrire comme une combinaison linéaire d'autres réactions, $\Delta_r G^0(T)$ est égale à la même combinaison linéaire des $\Delta_r G^0(T)$ des autres réactions.
- Loi de Hess à partir des enthalpies libre standard de formation :

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^0(T)$$

- À partir de la relation $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T\Delta_r S^0(T)$ ($\Delta_r S^0(T)$ définie un peu plus loin)

IV Entropie de réaction

IV.1°) Définitions et calcul



$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

- ▶ Entropie standard de réaction à la température T : entropie de réaction de la réaction étudiée dans laquelle tous les constituants physico-chimiques sont pris isolément, chacun dans son état standard à la température T (et donc à la pression standard P^0).

- ▶ Notée

$$\Delta_r S^0(T),$$

elle ne dépend **que de la température**.



$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0(T),$$

(entropie standard molaire du i^e constituant à la température T)

- ▶ Relation **utilisable !** pour calculer $\Delta_r S^0(T)$,
- ▶ Troisième principe de la thermodynamique (principe de Nernst)
- ▶ Les $S_{m,i}^0(T)$ sont définies de manière absolue : on parle même **d'entropie standard molaire absolue.**
- ▶ Méthode la plus courante.
- ▶ combinaison linéaire (moins fréquent).
- ▶ loi de Hess à partir des entropies standard de formation (rare) :

$$\Delta_r S^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f S_i^0(T)$$

- ▶ Calcul $\Delta_r G^0(T)$ par

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

IV.2°) Prédiction du signe d'une entropie standard de réaction

- ▶ Entropie mesure le manque d'information ou « désordre » .
- ▶ Hiérarchie qualitative entre les différentes phases :

$$S_{m,\text{solide}}^0 < S_{m,\text{liquide}}^0 \ll S_{m,\text{gaz}}^0$$

- ▶ Molécules pas trop complexes à l'état gazeux

$$S_{m,\text{gaz}}^0 \simeq 100 \text{ à } 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

(à savoir)

- ▶ Si $\Delta n_{\text{gaz}} = \sum_{i \in \text{gaz}} \nu_i \neq 0$,

$$\Delta_r S^0 = \Delta n_{\text{gaz}} \times 100 \text{ à } 200 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

- ▶ Pourquoi tout ça ?
 - ▶ Relier la variation d'enthalpie libre du système **réel** aux grandeurs de réaction et à l'avancement,

- ▶ Tirer profit du fait que G est un potentiel thermodynamique pour les réactions isobares isothermes,
- ▶ Prédire comment le système va évoluer ainsi que la condition d'équilibre du système en évolution chimique !

V Évolution d'un système chimique

V.1°) À l'aide de l'enthalpie libre de réaction

- ▶ Évolution chimique isobare isotherme : $dG < 0$.
- ▶ Équilibre : $dG = 0$.
- ▶ $dG = \Delta_r G d\xi$.
- ▶ Évolution : $d\xi$ et $\Delta_r G$ de signes opposés.
- ▶ En conclusion :
 - Si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$, et le système évolue dans le sens direct (sens 1);
 - Si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$, et le système évolue dans le sens indirect (sens 2);
 - Si $\Delta_r G = 0$, alors le système est en équilibre chimique.

Remarque : ancien programme **affinité chimique** :

$$\mathcal{A} = -\Delta_r G.$$

Conclusions inversées : $\mathcal{A} > 0$, \Leftrightarrow sens direct (sens 1), $\mathcal{A} < 0$
 \Leftrightarrow sens indirect (sens 2), et $\mathcal{A} = 0 \Leftrightarrow$ équilibre.

V.2°) À l'aide du quotient réactionnel

- ▶ Évolution isobare isotherme : $dG = \sum_i \mu_i dn_i = (\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi$
=>

$$\Delta_r G(T) = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i)$$

- ▶ Réaction standard, $a_i = 1 \Rightarrow$

$$\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^0$$

- ▶ **Quotient réactionnel :**

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i},$$



$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q$$



- Si $\Delta_r G^0(T) + RT \ln Q < 0$, alors le système évolue dans le sens direct (sens 1) ;
- Si $\Delta_r G^0(T) + RT \ln Q > 0$, alors le système évolue dans le sens indirect (sens 2) ;
- Si $\Delta_r G^0(T) + RT \ln Q = 0$, alors le système est en équilibre chimique.

V.3°) À l'aide du quotient réactionnel et de la constante d'équilibre

- ▶ Définition : constante d'équilibre = valeur particulière du quotient réactionnel à l'équilibre $K^0 = Q_{eq}$.



$$\Delta_r G^0(T) + RT \ln K^0 = 0$$

ou

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right)$$

- ▶ $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = -RT \ln K^0(T) + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K^0}$.



- Si $Q < K^0(T)$ alors le système évolue dans le sens direct (sens 1);
- Si $Q > K^0(T)$ alors le système évolue dans le sens indirect (sens 2);
- Si $Q = K^0(T)$, alors le système est en équilibre chimique.

V.4°) Variation de la constante d'équilibre avec la température. Relation de Van't Hoff

- ▶ Approximation d'Ellingham : **l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température.**
- ▶ Approximation du programme.

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

fonction affine

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$$

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}.$$

- ▶ Relation de Van't Hoff
- ▶ Calcul constante d'équilibre à température T_2 , la connaissant à la température T_1 et $\Delta_r H^0$.

- ▶ Conséquence à connaître : réaction **endothermique** $\Rightarrow \Delta_r H^0 > 0$, $\Rightarrow \ln K^0$ et K^0 **fonctions croissantes de la température**.
- ▶ **endothermique** \Rightarrow favorisée thermodynamiquement à haute température.

VI Création d'entropie lors de la réaction chimique

▶ isobare isotherme, $dG = \Delta_r G \times d\xi = -T_0 \delta S^c$ d'où



$$\delta S^c = -\frac{\Delta_r G}{T_0} d\xi$$