

Thermochimie 2

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

I Notion de potentiel thermodynamique

I.1 Cas de la mécanique

Pour un système donné évoluant librement sous certaines contraintes, on appelle potentiel V une fonction dépendant des paramètres décrivant le système qui ne peut que diminuer au cours de l'évolution **spontanée** du système et qui est minimale à la fin de l'évolution, i.e. à l'équilibre.

L'évolution se traduit donc par $dV < 0$, et l'équilibre par $dV = 0$.

En mécanique l'énergie potentielle d'un système est un potentiel mécanique. En effet un système évolue de manière à minimiser son énergie potentielle.

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

On définit l'**enthalpie libre** G d'un système par

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

Par construction G est homogène à une **énergie**. C'est une **fonction d'état extensive**.

Lors d'une évolution isobare ($P = P_0$), isotherme ($T = T_0$) d'un système soumis uniquement aux forces de pression il vient $\Delta G = \Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S$. Par le premier principe on a $\Delta U = W_{fp} + Q$. Mais pour une transformation isobare $W_{fp} = -P_0\Delta V$, soit $\Delta G = W_{fp} + Q + P_0\Delta V - T_0\Delta S = Q - T_0\Delta S$

Appliquons maintenant le second principe sous la forme d'un bilan $\Delta S = S^e + S^c$, S^e représentant l'entropie échangée avec le milieu extérieur et S^c l'entropie créée lors de l'évolution. La transformation étant isotherme on a $S^e = \frac{Q}{T_0}$. Par ailleurs le second principe impose $S^c \geq 0$. On a donc $T_0\Delta S = Q + T_0S^c$. En reportant dans l'expression de ΔG , il vient

$$\Delta G = Q - T_0\Delta S = T_0\Delta S - T_0S^c - T_0\Delta S = -T_0S^c \leq 0$$

On voit donc que l'enthalpie libre d'un système évoluant de manière isobare isotherme ne peut que diminuer. L'enthalpie libre G joue donc le rôle de **potentiel thermodynamique** pour ce type de transformations.

II Notion de potentiel chimique

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

Préliminaire On admet que l'énergie interne U d'un corps pur vérifie la première identité thermodynamique :

$$dU = -PdV + TdS$$

L'enthalpie libre G est alors une fonction par exemple de T et P . On a alors $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT$, soit

$$dG = VdP - SdT$$

Par ailleurs on a $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$. Par identification on a donc les relations fondamentales qui traduisent la dépendance de G avec la pression ou la température :

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

Les systèmes en évolution chimique que nous étudions sont de compositions variables. On prend en compte explicitement cette dépendance en écrivant $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$, n_i étant la quantité de matière du i^{e} constituant physico chimique. Dès lors si la composition du système évolue (les n_i varient) G varie également. Si n_i varie de dn_i , G varie de $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} dn_i$. Par définition on appelle **potentiel chimique du i^{e} constituant physico chimique du système** la quantité

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

Dès lors il vient

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

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

On démontre en utilisant un théorème d'Euler sur les fonctions homogènes que G peut s'exprimer uniquement en fonction des potentiels chimiques des constituants physico-chimiques du système :

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

II.3 Expression du potentiel chimique. Activité.

On admet que le potentiel de n'importe quel constituant physico-chimie s'écrit sous la forme :

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

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

Les expressions de l'activité à connaître sont :

- Gaz parfait pur :

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

P étant la pression du gaz.

- i^{e} gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits (hypothèse que nous ferons toujours) :

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

P_i étant la pression partielle du i^{e} gaz.

Mais la loi de Dalton donne $P_i = x_i P$, où $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ est la fraction molaire du i^{e} gaz et P la pression **totale** du mélange. On a donc aussi

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

- 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

Soit un système réel, évoluant selon la réaction modèle $\sum_{i \in \text{constituants}} \nu_i A_i = 0$. Comme les quantités de matières peuvent s'écrire $n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$, on peut clairement exprimer G en fonction de T , P et ξ :

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

En utilisant la même démarche que pour l'enthalpie, on peut définir l'enthalpie libre de réaction par

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

Interprétation graphique : pour un système évoluant chimiquement à P et T constantes, on peut représenter l'enthalpie libre du système en fonction de ξ . On voit alors facilement que $\Delta_r G(T, P, \xi)$ est la pente à la courbe représentative en un point d'abscisse ξ .

Schéma :

III.2 Enthalpie libre standard de réaction

De même on définit l'enthalpie libre standard de réaction à la température T comme l'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).

On la note

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

et comme $\Delta_r H^0(T)$ elle ne dépend **que de la température**.

On peut écrire comme pour $\Delta_r H^0(T)$, que $\Delta_r G^0(T) = \sum_i \nu_i G_{m,i}^0(T)$ (enthalpie libre standard molaire du i^e constituant à la température T), relation qu'on pourrait espérer utiliser pour calculer $\Delta_r G^0(T)$. Malheureusement les grandeurs $G_{m,i}^0(T)$ ne sont pas définies dans l'absolu... Cette relation est donc inutilisable, et on utilisera des moyens détournés pour calculer cette grandeur.

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

On peut appliquer les deux techniques vues pour le calcul d'une enthalpie standard de réaction plus une autre que nous verrons juste après :

- 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 $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \Delta_r S^0(T)$ ($\Delta_r S^0(T)$ va être défini un peu plus loin)

IV Entropie de réaction

IV.1 Définitions et calcul

De même l'entropie du système évoluant selon une réaction chimique peut-être écrite comme une fonction des variables T , P et ξ . On définit alors l'entropie de réaction par

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

De même on définit l'entropie standard de réaction à la température T comme l'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).

On la note

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

et comme $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r G^0(T)$, elle ne dépend **que de la température**.

On peut écrire comme pour $\Delta_r H^0(T)$, que

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

(entropie standard molaire du i^e constituant à la température T), relation qu'on **peut** utiliser pour calculer $\Delta_r S^0(T)$, car grâce au 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**. C'est le plus souvent cette technique qu'on utilisera pour calculer une entropie standard de réaction.

À côté de ce mode de calcul on trouverait bien sûr les deux techniques habituelles de

- combinaison linéaire (moins fréquent).
- loi de Hess à partir des entropies standard de formation (rare) :

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

Note ; maintenant qu'on sait calculer $\Delta_r H^0(T)$ et $\Delta_r S^0(T)$ on peut calculer $\Delta_r G^0(T)$ à l'aide de la relation suivante qui découle directement de la définition de G :

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

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

On sait que l'entropie d'un système mesure le manque d'information qu'on a sur le système, ou encore son « désordre ». Dès lors il existe une hiérarchie qualitative entre les différentes phases : quand on passe du solide, au liquide puis au gaz, le « désordre » augmente, avec une augmentation brutale lors du passage du liquide au gaz :

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

On constate par ailleurs expérimentalement que pour les molécules pas trop complexes à l'état gazeux on a

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

(à savoir)

Dès lors dès qu'il y a une variation du nombre $\Delta n_{\text{gaz}} = \sum_{i \in \text{gaz}} \nu_i$ de moles de constituants gazeux entre les réactifs et les produits dans l'équation modèle, on peut négliger les entropies des phases condensées et écrire

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

Pourquoi avoir fait tout ça ? C'est parce qu'on va pouvoir relier la variation d'enthalpie libre du système réel aux grandeurs de réaction et à l'avancement, et tirer profit du fait que G est un potentiel thermodynamique pour les réactions isobares isothermes, et donc 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

Pour un système évoluant chimiquement de manière isobare isotherme on sait que l'évolution du système se traduit par : $dG < 0$. Lorsque l'équilibre est atteint alors $dG = 0$.

Or $dG = \Delta_r G d\xi$. Dès lors, lors de l'évolution du système $d\xi$ et $\Delta_r G$ sont 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 : dans l'ancien programme on définissait l'affinité chimique du système par

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

Les conclusions sont alors inversées : si $\mathcal{A} > 0$, alors le système évolue dans le sens direct (sens 1), si $\mathcal{A} < 0$ le système évolue dans le sens indirect (sens 2), et si $\mathcal{A} = 0$ le système est en équilibre.

V.2 À l'aide du quotient réactionnel

On a vu que pour une évolution isobare isotherme on a $dG = \sum_i \mu_i dn_i = (\sum_i \nu_i \mu_i) d\xi$, dès lors

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

Si on considère la réaction standard (tous les constituants pris isolément dans leur état standard), alors pour chacun d'eux $a_i = 1$, et la relation précédente donne

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

Enfin on peut factoriser la somme de $\ln$ en posant

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

qu'on appelle quotient réactionnel.

Dès lors

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

Donc

- 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

Par définition la constante d'équilibre est la valeur particulière du quotient réactionnel à l'équilibre. On a donc

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

ou encore

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

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

- 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 : conformément au programme on se placera, sauf mention contraire, dans le cadre de **l'approximation d'Ellingham**. Elle consiste à supposer que **l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction ne dépendent pas de la température**.

Dès lors l'enthalpie libre standard de réaction est une fonction affine de la température

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

Dans ce cadre on a $\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT} = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{RT}$. On a donc

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

Ceci constitue la relation de Van't Hoff et permet de calculer la constante d'équilibre à température T_2 , la connaissant à la température T_1 et $\Delta_r H^0$.

Application directe : si la réaction est **endothermique**, $\Delta_r H^0 > 0$, donc $\ln K^0$ et donc K^0 aussi, est une **fonction croissante de la température**.

VI Création d'entropie lors de la réaction chimique

Pour une évolution isobare isotherme on a vu d'une part que $dG = \Delta_r G \times d\xi$ et d'autre part que $dG = -T_0 \delta S^c$.

Dès lors on trouve la jolie relation suivante qui traduit la création d'entropie élémentaire lors d'un avancement élémentaire $d\xi$.

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

On note au passage que la condition d'évolution ($\Delta_r G d\xi < 0$) fait que, conformément au second principe de la thermodynamique, on a bien $\delta S^c > 0$!