

Chap.4 – Application du 2^e principe aux réactions chimiques – Evolution et équilibre d'un système chimique

1. Entropie standard de réaction

- 1.1. (Rappels) 2^e principe de la thermodynamique
- 1.2. Définition et méthodes de calcul de $\Delta_r S^\circ$
- 1.3. Interprétation de son signe
- 1.4. Dépendance avec la température

2. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ – Constante d'équilibre $K^\circ(T)$

- 2.1. Définition de $\Delta_r G$ et expression en fonction des potentiels chimiques
- 2.2. Méthode pour calculer $\Delta_r G^\circ$
- 2.3. Définition et méthodes de calcul de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$
- 2.4. Dépendance de K° avec la température
- 2.5. Déroutement des étapes de calcul en exercice

3. Sens spontané d'une réaction chimique : critère d'évolution

- 3.1. Relation entre $\Delta_r G$ et S_c pour des réactions spontanées isoT et isoP
- 3.2. Critère d'évolution : signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$
- 3.3. Critère d'évolution : quotient de réaction Q_r et constante d'équilibre K°

4. Etudes des équilibre chimiques

- 4.1. Critère d'équilibre – Expression de K° : loi d'action des masses
- 4.2. Loi de Van't Hoff – Température d'inversion
- 4.3. (Rappels) Méthodes d'étude en système polyphasé

Intro : Comme dans les chapitres précédents, on étudie un système chimique associé à une réaction chimique unique $\sum_i \nu_i A_i = 0$. On introduit deux nouvelles *grandeurs de réaction*, relatives à l'entropie et l'enthalpie libre, afin d'appliquer le 2^e principe de la thermodynamique à l'étude des réactions chimiques.

On formule le *critère d'équilibre* et le *critère d'évolution* avec $\Delta_r G$, et on démontre leur formulation à l'aide du *quotient réactionnel* Q_r et de la *constante d'équilibre* K° , formulations admises en PCSI-PTSI.

1. Entropie standard de réaction

1.1. (Rappels) 2^e principe de la thermodynamique

- Quelle est l'interprétation microscopique de l'entropie ?
- Rappeler la relation entre l'entropie de changement d'état (du corps pur) et la chaleur latente. Justifier le signe des chaleurs latentes de fusion, vaporisation et sublimation grâce à l'entropie

1.2. Définition et méthodes de calcul de $\Delta_r S^\circ$

- Définir l'entropie molaire partielle d'un constituant physico-chimique du système étudié
- Définir l'entropie de réaction $\Delta_r S$
- Donner son expression en fonction des entropies molaires partielles

Egalité approximative de l'entropie de réaction et de l'entropie standard (Admise)

$$\Delta_r S \sim \Delta_r S^0$$

$\Delta_r S^0$ se calcule facilement à partir des tables de données, d'où l'intérêt de cette égalité.

Généralement, $\Delta_r S^0$ se calcule à partir des entropies molaires partielles. On peut aussi utiliser la loi de Hess, si la réaction étudiée peut être décomposée en une combinaison linéaire de sous-réactions dont les $\Delta_r S^0$ sont connus.

Méthode de calcul de $\Delta_r S^0$

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_i^0$$

On peut aussi utiliser la loi de Hess.

Exemple : On considère la réaction de formation de l'eau : $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$

➤ Déterminer l'entropie standard de cette réaction à 25°C. Interpréter son signe

	O ₂ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O
S ⁰ en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	205,0	130,6	69,9

1.3. Interprétation de son signe

➤ Démontrer l'affirmation suivante en invoquant le fait que l'entropie est une mesure du désordre

Signe de $\Delta_r S^0$

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_{i,gaz} > 0 &\Rightarrow \Delta_r S^0 > 0 \\ \sum_i \nu_{i,gaz} < 0 &\Rightarrow \Delta_r S^0 < 0 \\ \sum_i \nu_{i,gaz} = 0 &\Rightarrow \Delta_r S^0 \sim 0 \end{aligned}$$

1.4. Dépendance avec la température

Approximation d'Ellingham (2^e volet)

$\Delta_r S^0$ est considéré comme étant indépendant de T (hors changement d'état)

Exemple effet changement d'état : Dans le chapitre 1 de thermochimie, on a considéré la réaction de formation de l'eau $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)}$ et calculé « le saut » de son $\Delta_r H^0$ à $T_{eb} = 100^\circ C$, température pour laquelle l'eau formée est gazeuse $H_2O_{(g)}$. On avait montré $\Delta_r H^0(T > T_{eb}) = \Delta_r H^0(T < T_{eb}) + \Delta_{vap} H^0$ où $\Delta_{vap} H^0$ est l'enthalpie standard de la réaction de vaporisation de l'eau $H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}$

➤ Faire de même avec son $\Delta_r S^0$

2. Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$ – Constante d'équilibre $K^\circ(T)$

Contrairement aux cas de l'enthalpie et de l'entropie, $\Delta_r G^\circ$ diffère notablement de $\Delta_r G$. La différence entre les deux est essentielle puisqu'elle nous permettra d'énoncer les critères d'évolution et d'équilibre.

2.1. Définition de $\Delta_r G$ et expression en fonction des potentiels chimiques

On rappelle que l'on peut écrire $G(T, P, n_i)$ ou $G(T, P, \xi)$, selon les variables choisies pour décrire la composition

- Définir $\Delta_r G$ (et $\Delta_r G^\circ$)
- Donner l'expression de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques μ_i des constituants

2.2. Méthode pour calculer $\Delta_r G^\circ$

D'après la définition de l'enthalpie libre, on peut démontrer (ne pas le faire) que :

Calcul de $\Delta_r G^\circ$

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

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ$ est une fonction affine de la température (**hors changement d'état**)
On peut aussi utiliser la **loi de Hess**.

Rappel loi de Hess : si la réaction chimique peut être vue comme une combinaison linéaire d'autres réactions chimiques, alors $\Delta_r G^\circ$ sera la combinaison linéaire des $\Delta_r G^\circ$ de ces réactions.

Exemple effet changement d'état : On reprend l'exemple de la formation de l'eau

- Montrer que contrairement à $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ ne subit pas de discontinuité à $T_{eb} = 100^\circ\text{C}$, l'enthalpie libre de changement d'état $\Delta_{vap} G^\circ$ étant nulle.

2.3. Définition et méthodes de calcul de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$

Définition de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ d'une réaction

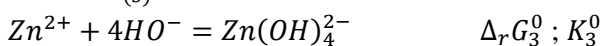
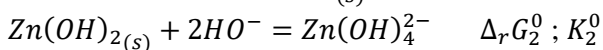
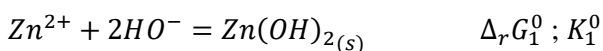
$$K^\circ \stackrel{\text{def}}{=} \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

Méthodes de calcul de K°

A l'aide de la définition ci-dessus, après calcul de $\Delta_r G^\circ$.

A l'aide des K° d'autres réactions, à l'aide de l'expression de K° en fonction des activités (cf. PCSI-PTSI).

- Exprimer K_3° en fonction de K_2° et K_1° , à l'aide de la 1^{ère} méthode, puis à l'aide de la 2^e



2.4. Dépendance de K° avec la température

Loi de Van't Hoff

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

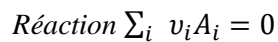
Il suffit de connaître $K^\circ(T_1)$ à une température T_1 pour la connaître à toute température, $\Delta_r H^\circ$ est connue.

- Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, démontrer la relation ci-dessous
- Quelle est la conséquence de cette relation pour les réactions endothermiques ? exothermiques ?

NB : La loi de Van't Hoff peut être démontrée de manière générale, en-dehors de l'approximation d'Ellingham : elle est toujours valable.

2.5. Déroulement des étapes de calcul en exercice

Déroulement des différentes étapes de calcul en exercice



- Calcul de $\Delta_r H^\circ$ à partir des enthalpies standard de formation des A_i
- Calcul de $\Delta_r S^\circ$ à partir des entropies molaires partielles S_i° des A_i
- Calcul de $\Delta_r G^\circ$ à la température T voulue (à partir de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$, ou avec loi de Hess)
- Calcul de K° à la température souhaitée (à partir de sa définition, ou par combinaison d'autres K°)

Toutes ces étapes étaient éludées en PCSI-PTSI, l'énoncé vous donnait K°

3. Sens spontané d'une réaction chimique : critère d'évolution

3.1. Relation entre $\Delta_r G$ et S_c pour des réactions spontanées isoT et isoP

- Rappeler les conditions expérimentales pour lesquelles G est un potentiel thermodynamique
- Exprimer le critère d'évolution pour des réactions chimiques réalisées dans ces conditions

On s'intéresse toujours à la réaction chimique suivante : $\sum_i \nu_i A_i = 0$

On mélange différents constituants ensemble, sans agir sur la pression et la température (comme en TP), et l'on va prédire si cette réaction chimique est 'autorisée' par les lois de la thermodynamique et dans quel sens elle se fait (on ne s'intéresse pas aux effets cinétiques). On suppose qu'il n'y a pas de travail autre que les forces de pression.

- Exprimer la différentielle de G en fonction de l'enthalpie libre de réaction
- En vous aidant de vos notes de cours du chapitre 2, rappeler la relation entre dG et $S_{crée}$. En déduire la relation entre $\Delta_r G$ et $S_{crée}$

3.2. Critère d'évolution : signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

Critère d'évolution spontanée (avec $\Delta_r G$)

$$\Delta_r G > 0 \Rightarrow \text{sens indirect}$$

$$\Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{sens direct}$$

- (Facultatif) En écrivant ce critère en fonction des potentiels chimiques, expliquer en quoi la notion de potentiel chimique joue un rôle analogue à celui de force en mécanique

NB : S'il y a plusieurs réactions possibles (hors programme), le critère porte sur l'évolution du système soumis à toutes les réactions possibles. Ainsi une réaction thermodynamiquement impossible si elle doit 'se faire seule' peut devenir thermodynamiquement possible si elle est accompagnée d'une autre réaction.

3.3. Critère d'évolution : quotient de réaction Q_r et constante d'équilibre K°

Le cadre est toujours le même : on s'intéresse à une réaction chimique $\sum_i \nu_i A_i = 0$. On mélange différents constituants ensemble, sans agir sur la pression et la température, et l'on cherche un critère qui nous dise si cette réaction chimique est 'autorisée' par les lois de la thermodynamique et dans quel sens elle se fait (on ne s'intéresse pas aux effets cinétiques).

Définition du quotient réactionnel

On peut écrire :

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$$

en définissant :

$$Q_r \stackrel{\text{def}}{=} \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

Par définition, cette expression de Q est valable à tout instant au cours de la réaction (hors EQ et à l'EQ)

Critère d'évolution spontanée (avec Q_r)

$$Q_r > K^\circ \Rightarrow \text{sens indirect}$$

$$Q_r < K^\circ \Rightarrow \text{sens direct}$$

- En écrivant $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques, démontrer ces affirmations

4. Etudes des équilibre chimiques

On vient de s'intéresser au sens d'évolution spontané d'un système chimique hors équilibre. Maintenant, on cherche à prédire la composition du mélange à l'équilibre.

4.1. Critère d'équilibre – Expression de K° : loi d'action des masses

L'équilibre chimique suivant est réalisé si *tous les constituants chimiques sont présents dans le mélange* :

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

Critère d'équilibre (avec $\Delta_r G$ et avec Q_r)

$$\Delta_r G(\xi_{eq}) = 0$$

$$Q_{req} = K^\circ$$

« Loi d'action de masse » ou « Loi de Guldberg et Waage » (1864)

$$K^\circ \stackrel{\text{def}}{=} \prod_i (a_i)_{EQ}^{\nu_i}$$

Si $K^\circ \gg 1$, l'équilibre est très déplacé vers la droite ; si $K^\circ \ll 1$ l'équilibre est très déplacé vers la gauche. On dit alors que la réaction est quasi-totale : le réactif limitant est ultra-minoritaire dans l'état d'équilibre final.

NB : si la réaction est vraiment totale, cela signifie qu'il n'y a pas d'équilibre final : le réactif limitant a été entièrement consommé. Par conséquent, $\Delta_r G$ n'est pas nul lorsque la réaction s'arrête.

Exemple de réaction vraiment totale :

- un corps pur diphasé – placé à (P, T) non-adéquats – évolue jusqu'à disparition d'une des deux phases (cf. chapitre précédent)
- montrer que la réaction suivante est vraiment totale sauf pour une unique température :
 $4\text{FeO}(s) = \text{Fe}(s) + \text{Fe}_3\text{O}_4(s)$

4.2. Loi de Van't Hoff – Température d'inversion

On rappelle que la constante d'équilibre ne dépend que de la température.

Loi de Van't Hoff

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

Définition de la température d'inversion

La température d'inversion T_i est telle que :
 $K^0(T_i) = 1$

Qualitativement, c'est la température pour laquelle s'effectue la transition entre un équilibre déplacé vers la droite et un équilibre déplacé vers la gauche.

4.3. (Rappels) Méthodes d'étude en système polyphasé

Pour déterminer la composition d'un système chimique à l'équilibre :

- *faire un tableau d'avancement* : à l'état initial, et à l'état final d'équilibre, et *faire apparaître* ξ
- si K^0 est très grande, on peut faire l'approximation que la réaction est quasi-totale
- Si K^0 est très petite, on peut faire l'approximation que la réaction est très peu avancée
- on trouve l'avancement à l'équilibre grâce à « la loi d'action de masse »

- Rappeler les activités des constituants suivants :
- soluté en solution diluée,
 - gaz pur ; gaz dans un mélange de gaz,
 - solide pur,
 - solvant

Exemple : Exo 3 feuille TD « Réduction de trichlorosilane en présence d'hydrogène » ?

7. Application du second principe à une transformation chimique	
<p>Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.</p>	<p>Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées.</p> <p>Prévoir le sens d'évolution à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques.</p> <p>Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.</p> <p>Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.</p>
<p>Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.</p>	<p>Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.</p> <p>Prévoir le sens de réaction à P et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de K° et Q_r.</p> <p>Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.</p> <p>Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque dans le cadre de l'approximation d'Ellingham.</p> <p>Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques</p>
<p>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</p>	<p>d'autres réactions.</p> <p>Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p> <p>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.</p>