

## LC4 : Application de 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique à l'évolution d'un système chimique

Élément imposé : Loi de Le Chatelier, loi de modération

Biblio : Brénon-Audat, TI J4030, Durupthy, King Synthèse de l'acide sulfurique, cours M.Vérot

Niveau : L2

Prérequis : Thermodynamique : 1er et 2<sup>nd</sup> principe, potentiel chimique, état standard, grandeur de réaction, Loi d'action des masses, constante de réaction, quotient réactionnel, Identités thermodynamiques, Taux de conversion

Intro pédagogique : Fil conducteur : oxydation du dioxyde de soufre, synthèse industrielle.

### Introduction

1er principe : principe de conservation permettant de remonter à des grandeurs thermodynamiques.

2<sup>nd</sup> principe : va permettre d'étudier l'équilibre et l'évolution du système physico-chimique.

### I. Sens d'évolution d'une réaction chimique

#### A. Second principe et affinité chimique

Définition du système, évolution monobare et monotherme, G est le bon potentiel.

Ecrire la variation infinitésimale de l'enthalpie libre à partir de l'identité thermo et de l'expression de

G :  $dG = V dP - SdT + \Delta_r G d\xi$  et  $dG = dU + V dP + PdV - SdT - dS$

Premier principe :  $dU = \delta Q + \delta W$  avec  $\delta W = -PdV$  (hypothèse monobare)

Second principe :  $dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \delta Q/T$ ,  $\rightarrow \Delta_r G d\xi = -T \delta S_c$ ,

On peut définir l'affinité chimique :  $A = -\Delta_r G$

Loi de Guldberg et Waage

#### B. Évolution spontanée

Courbe G en fonction de  $\xi$  et A en fonction de  $\xi$  B-A p.135-136 ou Ribeyre p. 210

G fonction potentielle, minimum de G correspond à un équilibre

Signe de la pente de G = signe de A donne le sens d'évolution du système

### II. Application à l'optimisation d'une synthèse industrielle par déplacement d'équilibre : production de l'acide sulfurique (cf King et TI)

→ Présentation de la synthèse de l'acide sulfurique (tonnage, voie de synthèse, utilisation), écrire l'équation de la réaction qui nous intéresse :  $SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = SO_{3(g)}$

→ on va changer des paramètres et voir l'influence que ça a (cf schéma Durupthy p. 148)

#### A) Influence de la température (cf Durupthy p. 149-151)

→ Loi de Van't Hoff (démonstration ou non + tableau récap variation de  $K^\circ$  en fonction de T)

→ Application à la synthèse du trioxyde de soufre (Durupthy p. 151)

→ Courbe évolution taux de conversion en fonction de la T (cf TI)

#### B) Influence de la pression (cf Durupthy p. 151-152)

→ Loi expérimentale de Le Châtelier

→ Application à la synthèse de  $SO_3$

→ Courbes d'équilibre pour différentes pressions (cf TI)

#### ( C ) Ajout d'un composé actif ou inactif ) (en fonction du temps et de l'élément imposé)

(cf Durupthy p. 153-160)

→ Démonstration ou juste avec les mains

→ Application à la synthèse de  $SO_3$  (courbes influence de la quantité de  $O_2$  cf TI)

**Ccl, Ouv :** En industrie il faut aussi prendre en compte la cinétique (compromis entre thermo et cinétique),