
LC 24 : Application du second principe à la transformation chimique

Louis Usala et Julie Limonet
01/04/22

Bibliographie

- 📖 *Chimie tout-en-un PC/PC**, **B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète**, DUNOD J'intègre
- 📖 *La chimie expérimentale. 1. Chimie générale*, **J.-F. Le Maréchal, B. Nowak-Leclercq**, DUNOD
- 📖 *Chimie physique expérimentale*, **B. Fosset et al.**, Hermann
- 📖 *Cours de chimie de PC**, lycée Fabert, **Christelle Serba**, Non disponible en ligne

n.b. Le plan de la leçon est principalement tiré du cours de prépa de Mme. Serba qui n'est pas accessible en ligne. L'ouvrage de **Fosset** ajoute certains compléments mais aborde la leçon par d'autres axes.

Prérequis

niveau MP

- Enthalpie et entropie,
 - Premier principe de la thermodynamique,
 - Variables de Gibbs et de De Donder,
 - Etat standard,
 - Grandeur molaire partielle et grandeur de réaction,
 - Activité chimique,
 - Réactions endothermiques et exothermiques.
- 📖 Illustrer l'influence de la température sur la position d'un équilibre.

Expériences

- * Expérience de la pluie d'or : précipitation d'iodure de plomb par refroidissement dans une solution saturée (**JFLM1** p.229, qualitative),
- * Détermination de l'enthalpie standard de solubilisation de l'acide benzoïque (**Fosset** p.106, quantitative).

Table des matières

1 Déterminer un sens d'évolution	3
1.1 Second principe de la thermodynamique	3
1.2 Fonction d'état	3
1.3 Influence de l'avancement	4
2 Lien avec les réactions équilibrées	5
2.1 Avancement	5
2.2 Quotient réactionnel	5
3 Influence sur la position d'équilibre	6
3.1 Solubilité de l'acide benzoïque	6
3.2 Interprétation : Loi de Van't Hoff	7
4 Questions	9
5 Remarques	10

Présentation de la leçon

Cours s'inscrivant dans le programme de thermodynamique chimique de CPGE MP. Une première leçon aura permis de voir le premier principe de la thermodynamique. Les élèves ont compris comment formaliser le fait que l'énergie totale se conserve au cours d'une réaction. Pour un système chimique, ils savent faire un cycle thermodynamique et appliquer la loi de Hess.

Cette leçon a pour but d'ajouter un critère d'évolution permettant de différencier un état initial d'un état final : le deuxième principe de la thermodynamique. A partir de notions théoriques comme l'entropie, nous développerons le formalisme jusqu'à exprimer un critère d'évolution avec des notions utiles à l'expérimentateur : avancement, quotient réactionnel, constante d'équilibre. La dernière partie de cette leçon illustre non plus la description d'un équilibre mais les moyens de le déplacer expérimentalement en jouant sur la température. Cette partie comporte la détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction et l'introduction de la loi de Van't Hoff.

Les facteurs influençant le quotient réactionnel (pression, concentrations...) ne sont pas étudiés ici et sont gardés pour une leçon annexe. On pourra les introduire dans une leçon comparative entre effets thermodynamiques et cinétiques, avec entre autre des notions d'optimisation et de chimie durable.

Introduction

Le cours précédent a permis de formaliser le fait que l'énergie se conserve. Le principe qui permet de décrire cette propriété du monde est le premier principe de la thermodynamique. Il nous permet de mieux comprendre les transformations chimiques : les entités chimiques se réarrangent moyennant des échanges d'énergie. Cependant, notre compréhension des réactions n'est qu'à moitié complète. Le premier principe explique qu'une réaction est possible d'un état initial vers un état final mais il explique aussi qu'elle est tout aussi possible dans le sens inverse. Alors qu'est-ce qui fait qu'on observe une réaction chimique se dérouler dans un sens plutôt que l'autre ? Pourquoi ne voit-on pas l'eau spontanément refroidir et utiliser cette énergie thermique pour se changer en hydronium et hydroxyde ?

Manipulation illustrative : expérience de la pluie d'or (recristallisation de l'iodure de plomb PbI_2 avec un abaissement de la température, **JFLM1** p.229).



1 Déterminer un sens d'évolution

Important

Dans toute cette leçon, on étudie un système chimique fermé : ensemble d'espèces chimiques dans des états donnés (une ou plusieurs phases), de volume total non fixé, autorisé à avoir des échanges énergétiques avec l'extérieur. Tous les bilans sont réalisés sur ce système et les résultats qui en sont tirés sont valables pour ce système. La nature du système pourra être précisée au cas par cas.

1.1 Second principe de la thermodynamique

Pour rappel le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta W_{\text{autre}} + T\delta S_{\text{ech}} \quad (2)$$

Et on néglige ici le terme δW_{autre} .

On n'a pas encore d'élément qui nous impose un sens d'évolution. Faisons apparaître les contributions au terme entropique. On fait un bilan d'entropie sur le système :

$$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_{\text{cr}} \quad (3)$$

C'est δS_{cr} qui nous intéresse.

Propriété

Second principe de la thermodynamique : l'entropie créée lors d'une transformation physico-chimique spontanée ne peut qu'augmenter.

$$\delta S_{\text{créée}} \geq 0 \quad (4)$$

On réinjecte :

$$dU + PdV - TdS = -T\delta S_{\text{cr}} \leq 0 \quad (5)$$

Transition

Bien, on a un critère d'évolution. Cependant, ces grandeurs (U , S , V) ne sont pas très manipulables par les chimistes. On va l'exprimer avec d'autres variables et d'autres fonctions d'état.

1.2 Fonction d'état

On avait déjà rencontré l'enthalpie libre, dont la différentielle est

$$dH = dU + PdV + VdP. \quad (6)$$

Le critère sur l'enthalpie s'écrit alors :

$$dH - VdP - TdS \leq 0 \quad (7)$$

Le terme de pression est pratique en chimie : si on travaille à pression atmosphérique, dP est nul. Mais le terme d'entropie est plus difficile à appréhender : on ne sait pas travailler à entropie constante. On introduit alors une nouvelle fonction, l'enthalpie libre $G = H - TS$ et on a :

$$dG - VdP + SdT \leq 0 \quad (8)$$

En thermostatant le milieu et en travaillant à pression constante (évolution isotherme et isobare) on a alors un critère d'évolution spontanée simple.

Critère

En conditions isobares et isothermes

$$dG \leq 0. \quad (9)$$

Transition

L'enthalpie libre est la fonction d'état la plus adaptée aux conditions expérimentales des chimistes. Jusque là on l'a exprimée sans prendre en compte de réaction chimique possible. Ajoutons ce paramètre.

1.3 Influence de l'avancement

L'enthalpie libre est une fonction de la pression, de la température et des quantités de matière des constituants : $G(P, T, n_i)$. Sa différentielle s'écrit donc :

$$dG = VdP - TdS + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_j} dn_i. \quad (10)$$

Définition

Le potentiel chimique μ_i du constituant i est défini comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière de ce constituant :

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_j}. \quad (11)$$

Quand on s'intéresse à une réaction chimique, chaque quantité de matière n'est pas un paramètre indépendant. Tous les n_i varient de manière liée de sorte à respecter l'équation de réaction. On peut voir l'enthalpie libre comme une fonction uniquement de l'avancement (et de $N - 1$ autres paramètres fixes). On écrit $G(T, P, \xi)$ et on a alors :

$$dG = VdP - TdS + \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P, T} d\xi. \quad (12)$$

Définition

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P, T}. \quad (13)$$

Transition

Dans cette partie, on a déterminé d'une part un critère d'évolution sur l'enthalpie libre et d'autre part une expression de la variation d'enthalpie libre lors d'une réaction chimique. Voyons maintenant comment pousser cette démarche pour relier le critère d'avancement à des grandeurs plus concrètes.

2 Lien avec les réactions équilibrées

2.1 Avancement

On se place dans le cadre précédent :

- cas d'une réaction isobare isotherme : $dG = \Delta_r G d\xi$,
- cas d'une réaction spontanée : $dG \leq 0$.

Ce qui permet d'obtenir l'inégalité $\Delta_r G d\xi \leq 0$. Distinguons certains cas :

Critère

- Si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0$: l'évolution se fait en sens direct.
- Si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0$: l'évolution se fait en sens indirect.
- Si $\Delta_r G = 0$, on est dans une situation intermédiaire où le système n'a pas d'avantage thermodynamique à évoluer. C'est un état d'équilibre.

Transition

On progresse. On a maintenant un lien entre grandeur thermodynamique et sens de l'avancement. Mais $\Delta_r G$ n'est pas encore assez pratique. On n'a pas une base de données de l'enthalpie libre de réaction pour toutes les réactions chimiques à toutes proportions initiales, pressions, températures et à tout avancement.

2.2 Quotient réactionnel

Remarquons tout d'abord que l'on peut exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels chimiques :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{P,T} = \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial \xi} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (14)$$

Par ailleurs, utilisons une propriété des potentiels chimiques valable sous des hypothèses raisonnables (gaz parfaits, phases condensées incompressibles, mélanges idéaux, solutions infiniment diluées...)

Propriété

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (15)$$

Cette décomposition est très pratique car

- le premier terme est un potentiel chimique standard, donc il est tabulé,
- le second terme ne dépend que de la température et de l'activité du constituant, i.e. des grandeurs mesurables par l'expérimentateur.

En l'appliquant à la dernière formule de l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i(T)^\circ + \sum_i RT \nu_i \ln(a_i) \quad (16)$$

$$= \sum_i \nu_i \mu_i(T)^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (17)$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r, \quad (18)$$

où on définit l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$ et où on reconnaît l'expression du quotient réactionnel Q_r . Le critère d'évolution spontanée devient :

Critère

- Sens direct : $\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ < -RT \ln Q_r \Leftrightarrow Q_r < \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$
- Sens indirect : $\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ > -RT \ln Q_r \Leftrightarrow Q_r > \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$
- Equilibre : $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ = -RT \ln Q_r \Leftrightarrow Q_r = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

A l'équilibre, le quotient réactionnel est égal à une grandeur qui ne dépend que de la température, et a fortiori qui ne dépend pas de l'avancement. C'est cette grandeur que l'on définit comme étant la constante d'équilibre de la réaction.

Définition

On définit la constante d'équilibre d'une réaction comme

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \quad (19)$$

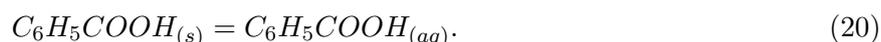
Transition

A partir des principes thermodynamiques, on a justifié le critère d'évolution qui avait été admis jusque là. Mais ce formalisme ne s'arrête pas là. On a maintenant de quoi comprendre l'influence des différents paramètres sur la position de l'équilibre.

3 Influence sur la position d'équilibre

3.1 Solubilité de l'acide benzoïque

On s'intéresse ici à la dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau régie par l'équation



La constante d'équilibre associée (constante de solubilité) s'exprime comme

$$K_s = K^\circ(T) = \frac{s}{C^\circ} \quad (21)$$

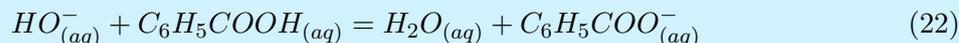
avec s la solubilité de l'acide benzoïque. On sait que K° ne dépend que de la température. Mesurons la solubilité à différentes températures pour connaître sa dépendance en T .

Expérience

Référence : Fosset p.106

Matériel, description :

On fait une solution d'acide benzoïque saturée à 50°C (attendre quelques minutes pour atteindre l'équilibre de solubilisation). Prélever 10 mL de solution à titrer avec de la soude à $1.0 \cdot 10^{-1}$ M. Répéter l'expérience en prélevant 10 mL de solution vers 40°C, 30°C, 20°C, 10°C, 5°C. Pour les solutions les plus froides, titrer avec une solution de soude à $5.0 \cdot 10^{-2}$ M.



Attention : on a une solution saturée d'acide benzoïque avec des cristaux en suspension. On ne cherche à doser que l'acide dissous. Il faut donc faire attention de ne prélever que du liquide. On fait ça en attachant un papier filtre au bout de la pipette avec un élastique. Puisque la solubilité augmente avec la température, l'acide risque de précipiter quand la solution refroidit dans la pipette. Il faut donc rincer la pipette après prélèvement et ajouter le liquide de rinçage au milieu à titrer.

TITRAGE : LA REACTION EST LENTE.

En direct, faire le point à température ambiante.

Intuitivement, en regardant la définition de la constante d'équilibre, on pourrait penser que $\ln K^\circ$ est inversement proportionnelle à la température. Ça serait oublier que $\Delta_r G^\circ$ dépend aussi de la température.

Transition

Cependant, en traçant $\ln K^\circ = f\left(\frac{1}{T}\right)$, on trouve non pas une fonction linéaire mais une fonction affine ! Que se passe-t-il ?

3.2 Interprétation : Loi de Van't Hoff

Pour comprendre ce résultat, il faut utiliser la loi de Van't Hoff.

Propriété

Loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (23)$$

Cette relation sera systématiquement utilisée quand on parlera de "l'influence de la température sur la position d'équilibre". On l'utilise de la manière suivante :

- Si une réaction est endothermique (elle consomme de l'énergie thermique), alors $\Delta_r H^\circ > 0$, donc $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} > 0$. La constante d'équilibre est plus haute à haute température qu'à basse température, donc l'équilibre se fait à un avancement plus grand à chaud qu'à froid.
- Si une réaction est exothermique (elle produit de l'énergie thermique), alors $\Delta_r H^\circ < 0$, donc $\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} < 0$. La constante d'équilibre est plus basse à haute température qu'à basse température, donc l'équilibre est atteint à un avancement plus petit à chaud qu'à froid.

Intuitivement, une réaction endothermique consomme de l'énergie thermique. Elle se fait donc plus quand il y a beaucoup d'énergie thermique à disposition. Pour une réaction exothermique, le raison-

nement est le même avec la réaction inverse.

Pour obtenir les résultats expérimentaux, il faudrait cependant intégrer la loi de Van't Hoff. Pour ça, on ajoute une approximation classique qui marche dans la plupart des cas :

Propriété

Approximation d'Ellingham : $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont supposées indépendantes de T sur la gamme de température considérée.

Ainsi, on peut intégrer la relation de Van't Hoff. On s'attend à trouver

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T} \frac{1}{T} + C \quad (24)$$

avec C une constante d'intégration. Le coefficient directeur de la régression linéaire donne accès à $\Delta_r H^\circ$. On s'attend théoriquement à trouver $\Delta_r H^\circ = 22.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Précisions :

La loi de Van't Hoff est tout le temps valable, même en dehors du cadre de l'approximation d'Ellingham.

Il serait possible d'aborder cette sous partie en sens inverse :

- partir de la définition de K° ,
- expliciter $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$,
- appliquer l'approximation d'Ellingham,
- dériver $\ln K^\circ$ et retrouver la relation d'Ellingham,
- généraliser sans calcul le résultat aux cas où Ellingham n'est pas valide.

Quoi qu'il en soit, il est inutile et fastidieux de faire la démonstration dans le cas général.

n.b. il est utile de passer par la relation de Gibbs-Helmholtz

$$H = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T}. \quad (25)$$

qui est aussi vraie sans approximation.

Conclusion

Dans cette leçon, on est parti des principes de la thermodynamiques très généraux. On a démontré à partir d'eux des critères pour déterminer si une réaction chimique se fait spontanément dans le sens direct ou inverse et on a fait en sorte de les formuler avec des grandeurs exploitables en chimie expérimentale. On a ainsi démontré le critère de rapport entre constante d'équilibre et quotient réactionnel. De plus, on a inclus ces notions dans un cadre plus vaste qui nous permet d'isoler l'influence de chaque paramètre à la constante d'équilibre. Ici nous avons vu l'influence de la température sur la constante d'équilibre à travers la loi de Van't Hoff. On pourra voir dans une prochaine leçon comment d'autres paramètres, comme la pression ou les concentrations, influencent le quotient réactionnel et permettent de déplacer ou de rompre un équilibre.

4 Questions

- **Quelles sont les difficultés sur cette leçon** Leçon très théorique et calculatoire, peu reliée au contexte.
- **Quelle est la logique derrière ce chemin théorique** Chercher les variables qui sont exploitables pour le chimiste. Trouver un moyen de dire comment va évoluer le système à partir de ce qu'on peut mesurer.
- **Vous avez choisi de repartir des dU et d'amener dG après. Pourquoi? D'où vient ce choix? Quelle autre possibilité avait-on?** Choix qui apparaît dans les livres. Tout le raisonnement part du 1er principe. On aurait pu partir d'un autre point dans le raisonnement mais il aurait fallu alors mettre le début du raisonnement en prérequis. On peut difficilement faire un raisonnement à partir de l'expérience sur cette leçon.
- **L'entropie fait partie des prérequis?** Les élèves auront déjà vu cette notion dans des cours de thermodynamique en physique de première année. Ici ce qu'on ajoute c'est le cadre et les contraintes liées aux conditions de manipulation en chimie.
- **A quoi ça sert d'avoir un plan construit?** Pour mieux faire le raisonnement dans la tête, ordonner les notions, avoir le raisonnement
- **Commenter le choix du titre 3.1 Expérience, comment le changer?** Application, et mettre ensuite le contenu de l'expérience : Application : mesure de constante de solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau.
- **Dans cette dernière partie vous partez de l'expérience puis vous avez fait le lien avec la théorie** On avait développé suffisamment de concepts théoriques pour comprendre l'influence de la température. On aurait eu du mal à faire une leçon entière à chercher l'explication de faits expérimentaux. Mais après avoir développé le formalisme, il semblait possible de (1) constater un résultat inattendu dans l'expérience (2) mettre à l'épreuve la modélisation (3) éclaircir ce point et juger que la modélisation est adaptée. *Réfléchir aux notions de démarche inductive ou déductive.*
- **Quelle différence faites-vous entre modélisation et théorie?** La théorie est un cadre purement mathématique, cohérent, qui se base sur des axiomes et aboutit à des résultats. Elle ne touche qu'à des objets mathématiques. La modélisation est la démarche consistant à représenter un système physique par un objet mathématique développé dans une théorie donnée. On juge la pertinence d'une modélisation en comparant les résultats donnés par la théorie et les mesures sur l'objet physique.
- **La notion de système est une notion importante sur cette leçon, elle n'est pas apparue. Comment l'ajouter?** Au début de la leçon au moment du premier principe.
- **Les MP ils ont jamais vu la cinétique à ce niveau là?** Au niveau lycée, des notions de cinétique sont vues en spécialité, mais tous les élèves n'ont pas nécessairement suivi cette spécialité. Au niveau MPSI/PCSI, on a aussi des notions de cinétique. Quoi qu'il en soit, la cinétique est au programme de MP et il est intéressant de la faire après la thermodynamique pour pouvoir comparer les deux.
- **Un élève conteste le fait que l'on ai marché sur la Lune. Que faites-vous?** Encourager à avoir une démarche scientifique de son propos, à réfléchir aux arguments et contre-arguments, regarder dans le contexte. Avoir un regard critique. Organisme de recherche VS blog. Sortie pédagogique à l'ESA ou au CNRS c'est bien aussi. Créer des mini fusées.

- **Constante d'équilibre dépend que de T, je suis élève je me dis que ça dépend de la concentration** Bien ajouter le (eq) : c'est bien la concentration à l'équilibre qui dépend de K° et pas l'inverse. Et on a $Q_r = K^\circ$ à l'équilibre uniquement.
- **Si je change le solvant est-ce que la constante d'équilibre est la même ?** Non dépend du solvant. Valable pour une réaction donnée ce qui prend en compte le solvant. On définit en fait un système : changer le solvant c'est changer le système.
- **Comment on peut corriger le fait que l'activité = concentration** Coefficients d'activité. Coefficient de fugacité par exemple.
- **Risques pour la phénolphtaléine ?** CANCERIGENE interdit dans les lycées.
- **Est-ce qu'on peut avoir $dG > 0$** On considère alors une réaction forcée et plus spontanée. Un autre système doit lui fournir de l'énergie. Exemple de l'électrolyse.
- **Pourquoi avoir choisi le cas à température ambiante pour l'expérience ?** C'est plus facile en leçon, on a fait les autres mesures en préparation. Il aurait fallu plus de temps sinon. D'une part il faudrait se soucier de la température, d'autre part la manipulation serait plus contraignante : précipitation dans la pipette à chaud, prélèvement lent à froid.
- **Commentez vos gestes manipulateurs.** On met un filtre pour ne pas avoir de solide qui passe dans la pipette, on pipette correctement (on ajuste le trait de jauge en descente, comment on tient la pipette et le bécher pour le trait de jauge de fin)
- **Quelles sont les différentes sources d'incertitudes et comment les avez-vous évaluées ?** Verrerie, pour titrage sur préparation solution titrante, sur volume équivalent et réaction lente
- **Sur quels critères vous êtes-vous basé pour commencer par faire un titrage rapide ?** On s'attend à trouver un volume équivalent entre ceux des prélèvements plus chauds et des prélèvements plus froids (faits en préparation). Attention, la réaction est lente.
- **Pourquoi l'entropie créée n'intervient pas ?** On se place dans le cadre d'une réaction réversible.

5 Remarques

- Télémétrie sur la lune, on envoie un laser
- Sur la modélisation : Modélisation est entre le monde des objets réels et celui de la théorie.
- Il faut ajouter la notion de système.
- Expérience : il faut afficher un résultat avec une incertitude. Gérer le timing en conséquent.
- On peut remplacer la première expérience (pluie d'or) par une vidéo pour gagner du temps (et varier les supports).
- Faire le calcul de l'enthalpie standard de réaction avec une incertitude. Il faut avoir un intervalle de confiance.
- Dans l'introduction pédagogique, donner les objectifs de la leçon avant les pré-requis afin de justifier ceux-ci.

Guide pour l'introduction pédagogique :

- Objectifs,

- Pré-requis,
- Parti pris (justifier les choix didactiques fait dans la leçons),
- Séquence pédagogiques (pour montrer l'ensemble et sa cohérence pédagogique),
- Difficultés,
- Ce qui est mis en place dans la leçon pour que les élèves surmontent les difficultés.

L'ordre est à adapter en fonction de la leçon.