

# Fiche 1

## Application du second principe de la thermodynamique

### Ressources utilisées

- Thermodynamique, Matériaux, PC, MESPLÈDE, édition Les nouveaux Précis, Bréal (orange/rouge)
- Thermodynamique, DURUPHTY, vert

### Introduction

Jusque là, les outils de la thermodynamique que nous avons utilisés nous permettent de décrire les propriétés physiques du corps pur sous ses différentes phases (potentiel chimique, changement d'état...) ou encore de calculer les grandeurs thermodynamiques standard associées à une réaction chimique (utilisation du premier principe...). Cependant, nous ne savons encore rien du sens d'évolution spontanée d'un système en réaction chimique.

**Objectifs** Prévoir le sens d'évolution d'un système en réaction chimique.  
Étudier l'état d'équilibre lorsque celui-ci est atteint.

**Pédagogie** Plan inspiré majoritairement du MESPLÈDE, à compléter au mieux avec les autres ouvrages, en fonction de l'élément imposé.

## 1.1 Équilibres chimiques

### 1.1.1 Sens de l'évolution « spontanée ».

Démonstration à partir de l'identité thermodynamique sur la fonction d'état énergie libre ; utilisation successive du premier principe puis du second, dans les hypothèses d'une évolution monobare (menant à  $\delta W = -pdV$ ) et monotherme (menant à  $\delta S_{\text{éch}} = \frac{\delta Q}{T}$ )

**Remarque** La réaction/transformation est dite monotherme (resp. monobare) lorsque le réacteur dans lequel s'effectue la réaction chimique est placé dans un thermostat maintenu à la température constante  $T$  et n'échange qu'avec lui (resp. est soumis à une pression extérieure constante  $p$ ).

**Remarque** On en profite pour définir l'affinité chimique, en particulier si l'on souhaite parler du fait que dans d'autres hypothèses/conditions, c'est celle-ci qu'on utilisera, à défaut de devoir utiliser chaque fois une fonction d'état différente.

### 1.1.2 La relation de GULBERG et WAAGE.

Démonstration en repartant de l'expression de l'enthalpie libre de réaction, où l'on définira alors l'enthalpie libre standard de réaction ; on peut s'aider de schémas pour venir à ce qui était vu en première année de licence dans le cas des solutions aqueuses.

**Remarque** Si l'affinité a été introduite, on en profitera pour en donner sa nouvelle expression.

**Remarque** Représentation graphique : voir la fiche détaillée de Manon LECONTE.

### 1.1.3 Différents types d'équilibres...

#### Équilibre homogène en phase gazeuse

**Exemple** Avec la synthèse du méthanol, MESPLÈDE p. 54.

#### Équilibre homogène en phase liquide

#### Équilibre en solution aqueuse diluée

#### Équilibre chimique hétérogène

**Exemple** Dissociation du carbamate d'ammonium, MESPLÈDE p. 55.

## 1.2 Déplacement des équilibres

### 1.2.1 Facteurs d'équilibres et variance

Un facteur d'équilibre est un paramètre dont la variation peut entraîner une modification de l'état d'équilibre du système.

La variance d'un système physico-chimique correspond au nombre de paramètres intensifs qu'il est nécessaire de fixer pour déterminer l'état d'équilibre du système. On l'exprime :

$$v = N - C, \quad (1.1)$$

où  $N$  est le nombre de variables que l'on peut arbitrairement fixer et  $C$  le nombre de contraintes existant entre ces variables.

**Remarque** Il n'est pas difficile de remonter, à partir de cette expression, à la règle des phases de GIBBS :

$$v = (n - \mathcal{R} - \mathcal{P}) + 2 - \phi, \quad (1.2)$$

où  $n$  est le nombre d'espèces,  $\mathcal{R}$  le nombre de réactions physico-chimiques,  $\mathcal{P}$  le nombre de contraintes particulières (conditions initiales) et  $\phi$  le nombre de phase. Pour la démonstration, MESPLÈDE p. 87.

Il est important de noter que la modification de la valeur d'un paramètre intensif peut conduire à deux situations différentes :

1. déplacement d'équilibre lorsqu'on atteint un nouvel équilibre sans modification du nombre de phases (système au moins divariant)
2. rupture d'équilibre lorsque le nombre de phases varie (système dont la variance est strictement inférieure à 2).

**Exemple** Équilibre et rupture d'équilibre : Dans une enceinte de volume  $V_0 = 10\text{ L}$  initialement vide, à  $T = 800\text{ K}$ , on introduit  $n$  mol de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$ . L'équilibre susceptible de s'établir est le suivant :



Calculer la variance de ce système ; l'équilibre s'établit-il pour tout  $n$  ? Justifier en raisonnant avec l'affinité chimique. Tracer la courbe donnant la pression  $p$  en fonction de  $n$ , préciser les espèces présentes dans chaque domaine.

On introduit maintenant dans le même réacteur initialement vide 1 mol de  $\text{CaO}(\text{s})$  et  $n$  mol de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Étudier les variations de la pression totale et des différents nombres de moles en fonction de  $n$ .

*Correction* dans un fichier pdf à part : `caco3.pdf`.

### 1.2.2 Lois de déplacement des équilibres

Relation de VAN'T HOFF, principe et loi de LE CHÂTELIER... voir dans le MESPLÈDE, p. 91/92.

**Remarque** On peut jouer sur les termes autour des règles énoncées par LE CHÂTELIER : en proposer aux élèves et s'y tenir. D'une manière générale, la règle de LE CHÂTELIER concerne l'influence de la pression et correspond donc à l'étude du signe de la somme des coefficients stœchiométrique des espèces gazeuses ; le principe de LE CHÂTELIER est plus général (introduit d'abord), comme un principe de modération : toute modification entraîne des effets qui s'opposent à l'origine de la modification...

## Conclusion

### Réflexion sur d'autres formulations

La leçon peut éventuellement être posée au travers d'un autre titre, qui change en partie la façon dont le plan s'articule. On peut par exemple penser au titre « Affinité Chimique », avec comme élément imposé « Représentation graphique de l'affinité et condition d'équilibre. »

Un plan que l'on peut proposer est alors :

1. Critère d'évolution d'un système physico-chimique et affinité
  - (a) Du second principe au critère d'évolution : introduction de l'affinité  
Arriver à  $dG = -T\delta S_{\text{créée}}$  et donc  $-Ad\xi = -T\delta S_{\text{créée}}$ .
  - (b) Sens d'évolution et représentation graphique  
Représentation de  $G = G(\xi)$  et de  $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\xi)$ .

**Exemple** Ammoniac  $\text{NH}_3$  dans le Hprépa.

2. Utilisation de l'affinité chimique pour l'étude d'un équilibre chimique
  - (a) Affinité chimique et grandeur de composition du système
  - (b) Affinité chimique et relation de GULBERG et WAAGE  
Lien avec  $Q_{r, \text{éq}} = K^\ominus$  donc  $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\ominus - RT \ln Q_{r, \text{éq}}$ .
  - (c) Application...

Un autre point de vue était défendu par T. FOGERON et introduisait l'affinité en la définissant comme grandeur d'intérêt PUIS en l'identifiant dans le cas particulier  $p, T$  constantes. Le plan était alors :

1. Réaction chimique et irréversibilité
  - (a) Variable de DE DONDER
  - (b) Application du second principe : affinité chimique  
Définir l'affinité telle que  $\mathcal{A}d\xi = T\delta S_{\text{créée}}$ .

(c) Relation entre affinité et fonction d'état

Arriver à  $\mathcal{A} = -\Delta_r G$  et généraliser avec les autres ensembles thermodynamiques.

(d) Critère d'évolution

**Remarque** D'autres éléments imposés sont possibles pour ce titre :

- Relation de GIBBS-HELMOLTZ
- Relation de VAN'T HOFF
- Sens d'évolution
- Rupture d'équilibre
- Dilution d'OSWALD

Pour ce dernier élément imposé, il s'agit d'étudier l'influence d'une variation  $dX$  sur l'avancement  $\xi$ , en passant par la différentielle de l'affinité. Dans le cas particulier de la dilution d'OSWALD, il s'agit de l'influence d'une variation de volume.