

LC.4 Evolution thermodynamique d'un système chimique

Marie

| Élément imposé – Loi de Van't Hoff

Niveau : PC **Faire attention au vocabulaire de PC**

Pré-requis :

- Avancement, constante d'équilibre (PCSI)
- Principes thermodynamiques (PCSI)
- Enthalpie libre, potentiel chimique, relation de Gibbs-Helmholtz (**Pas au programme de PC**) (PC)
- **Quotient de réaction**

Difficultés :

- Notation : standard, grandeurs de réactions, dérivées exactes
- Confusion entre valeur de K° et sens de réaction
- Choix du potentiel d'étude
- Très abstrait : variations de potentiel invisibles

Activité :

- TD : application à la synthèse de l'ammoniac
- TP : synthèse de l'ester de jasmin avec un Dean Stark

Biblio :

- Brénon Audat
- Fosset
- TI J4030
- TI J6095

Plan proposé

1	Evolution d'un système chimique	2
	1.1 Application des principes de la thermodynamique	2
	1.2 Critère d'évolution spontanée	2
2	Equilibre	2
	2.1 Expression de $\Delta_r G$ en fonction des activités	2
	2.2 Retour sur le sens d'évolution	3
3	Déplacement d'équilibre	3
	3.1 Variation de la température	3

Intro pédagogique

En PC on définit un système dès le début d'année, 1er pp, 2nd pp : ici plutôt 2nd pp.

Rendre concret avec en fil rouge la synthèse de l'acide sulfurique

Leçon

Intro

Précédent cours : description des systèmes.

Y aura-t-il évolution ? Dans quel sens ?

H₂SO₄, produit à partir de SO₃, lui-même à partir de SO₂.

1 Evolution d'un système chimique

Système : Pression, température, phase uniforme. On se place dans des conditions monobares et isobares

1.1 Application des principes de la thermodynamique

1er pp : conservation. 2nd pp : évolution.

Pour étudier la variation de G, on étudie $dG = d(H-TS)$ [démonstration affichée :] On trouve dG en fonction de U, P, V, T, S. On applique le premier principe, puis le second principe, avec les hypothèses d'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur.

Donc $dG = VdP - SdT - T\delta S_c$

Or $dG = VdP - SdT + \sum_i \nu_i d_i d\xi$

Donc par identification $-T\delta S_c = \sum_i \nu_i d_i d\xi$; On reconnaît l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction

Relation de Donder : $T\delta S_c = -\Delta_r G d\xi$

1.2 Critère d'évolution spontanée

$\delta S_c > 0$, donc $\Delta_r G d\xi < 0$: critère d'évolution spontanée dans le sens direct.

Le critère d'équilibre sera $\Delta_r G = 0$

— $\Delta_r G < 0$ donne $d\xi > 0$ Evolution dans le sens direct

— $\Delta_r G > 0$ donne $d\xi < 0$ Evolution dans le sens indirect

Définition de l'**affinité chimique A (J/mol)** : $A = -\sum_i \nu_i \mu_i = -\Delta_r G$

[Courbe brénon Audat sur l'évolution de G en fonction de ξ]

2 Equilibre

2.1 Expression de $\Delta_r G$ en fonction des activités

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_{i,eq} + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) = \Delta_r G + RT \ln(\prod_i a_{i,eq})$$

A l'équilibre :

$$0 = \Delta_r G + RT \ln(\prod_i a_{i,eq})$$

Donc $\prod_i a_{i,eq}^{\nu_i} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G}{RT}\right) = K$ par définition

Hors équilibre :

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

2.2 Retour sur le sens d'évolution

[Figure échelle de Q, avec K°] Discussion si Q initial est supérieur ou inférieur à K°
 L'évolution est définie par rapport au rapport $\frac{Q}{K}$

3 Déplacement d'équilibre

3.1 Variation de la température

On cherche à déterminer l'influence de la température, donc on dérive par rapport à la température, avec l'aide de Gibbs-Duhem

$$\frac{d \ln(K)}{dT} = -1/R \frac{d\left(\frac{\Delta_r G}{T}\right)}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

C'est la relation de **Van't Hoff**

Principe de modération (= loi de Van't Hoff)

[tableau discussion signe enthalpie standard de réaction]

Conclusion

Cependant, pour l'acide sulfurique, grandes températures alors qu'exothermique. Paramètre cinétique.

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Comment généraliser la relation de de Donder ?</i>	Affinité, valable pour tout potentiel : A $= \frac{-\partial G}{\partial \xi_{T,P}} = -\frac{\partial U}{\partial \xi_{V,S}}$
<i>Manip pour montrer l'influence de la température ?</i>	Précipitation PbI_2 avec l'influence de la température

L. Titre

Pourquoi juste $\Delta_r G$

Fonction d'état, mais potentiel thermo
si isotherme et isobare

$\delta W'$?

En électrochimie, et mécanique

Debrief

III.2 : Loi de le Chatelier

III.3 Variation de la quantité de matière

On peut tracer les courbes du taux d'avancement sur python (nouveau programme)

Attention au vocabulaire

On peut démontrer van't Hoff avec Ellingham