

# LC4 : Evolution thermodynamique d'un système chimique

Lucie Marpaux

## Element imposé

Loi de Van't Hoff

## Introduction pédagogique

Niveau PC

### Prérequis :

- Avancement, constante d'équilibre (PCSI)
- Principes thermodynamiques (PCSI)
- Enthalpie libre, potentiel chimique, relation de Gibbs-Helmoltz (PC)

### Difficultés :

- Notation standard, grandeurs de réaction, dérivées exactes
- Confusion entre valeur de  $K^\circ$  et sens de variation
- Choix du potentiel d'étude
- Très abstraite : variations de potentiel invisible

### Biblio :

- Brénon Audat
- Fosset
- TI J4030
- TI J6095

### Activités liées

- TD : application à la synthèse de l'ammoniac
- TP : Synthèse de l'ester de jasmin avec un Dean Stark
- Blabla péda : Synthèse de l'acide sulfurique (

# Introduction

Quand on met des espèces en présence, est ce que le système va évoluer ? dans quel sens ? Quel sera l'état d'équilibre ? Exemple d' $H_2SO_4$  utile en TP mais aussi engrais et oxyde de titane, production mondiale.

Procédé industrielle :  $SO_2$  donne  $SO_3$  puis  $H_2SO_4$

## 1 Evolution d'un système chimique

Système : pression, température uniforme, phase uniformes, monobares, isothermes.

### 1.1 Application des principes

$$dG = d(H-TS) \text{ Applications des principes pour obtenir } dG \quad dG = VdP - SdT - T \delta S_c \quad dG = VdP - SdT + \sum \nu_i d\mu_i d\xi - T \delta_c S = \sum \nu_i d\mu_i d\xi \text{ Avec } \sum \nu_i d\mu_i = \Delta_r G$$
$$T \delta_c S = -\Delta_r G d\xi \text{ Relation de Donder}$$

### 1.2 Critère d'évolution spontané

$\delta_c S > 0$   $\Delta_r G d\xi < 0$  Critère d'évolution spontané dans le sens direct

$$\Delta_r G = 0$$

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

Affinité A (J/mol) : définit comme  $A = \sum \nu_i \mu_i = -\Delta_r G$

Evolution et équilibre du Brénon Audat : parallèle avec énergie potentiel il y a un min d'énergie

## 2 Equilibre

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

$$\Delta_{RG} = \sum \nu_i \mu_i \quad \Delta_{RG} = \sum \nu_i (\mu_i + RT \ln(a_i)) \quad \Delta_{RG} = \sum \nu_i \mu_i + RT \sum \nu_i \ln(a_i) \quad \Delta_{RG} = \Delta_{RG} + RT \ln(\prod a_i^{\nu_i})$$

A l'équilibre = 0 et activité à l'équilibre

$$\prod a_i^{\nu_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right) = K \text{ (première égalité démonstration et deuxième par définition)}$$

$$\text{Hors équilibre : } \Delta_r G = RT \ln\left(\frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_{eq}^{\nu_i}}\right) = RT \ln\left(\frac{Q}{K}\right)$$

### 2.2 Retour sur le sens d'évolution

Evolution et équilibre échelle de Q avec  $K^\circ$

L'équilibre est définit par rapport au rapport  $\frac{Q}{K}$  (phrase bof, plutôt évolution qu'équilibre)

## 3 Déplacement d'équilibre

### 3.1 Variation de la température

Loi de Van't Hoff **Signe de  $\Delta_r H$ , type de réaction (exo/endothémique), influence d'une augmentation de T sur  $K^\circ$**

Exemple de l'acide sulfurique

## 4 Conclusion

## 5 Question

- Pourquoi relation et pas loi ? Loi de Van't Hoff : principe de modération à ne pas confondre avec la relation mathématique.
- Pourquoi montrer la relation de Donder sur diapo et pas sur tableau ? Montre plutôt le raisonnement que les math.

- Comment on généralise avec l'affinité par rapport à la relation de Donder? Vraie définition de  $A = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \left(\frac{dU}{d\xi}\right)_{V,S}$
- Comment envisager le TD? Ecrire equation bilan à partir d'un document, donner l'expression de  $K$ , donne  $K^\circ$  (valeur) et change des paramètres et demande dans quel sens on va évoluer.
- Comment envisager le TP? Moitié des binomes avec Dean Stark l'autre sans. Faire rendement avec eau et avec produit. Comparaison des résultats.
- Choix de ne pas mettre d'exemples concrets avant dernière partie?
- Cette leçon à faire avec des élèves avec plus de temps et de préparation, manip' faites en classe pour critère d'évolution?  $N_2O$ , conditions de précipitation:  $PbI_2$  (prof qui manipule et pas élève)
- Message à faire passer avec graphique Brénon Audat? Lien avec puit de potentiel, l'épurer.
- Pourquoi parler de  $\Delta_r G$  alors que pas évoqué dans les programmes? (dont A)
- Différence entre transformation isobare et monobare? iso = système reste à P fixé, mono = extérieur reste à P fixé
- Définition de A comme l'affinité, manque de quelque chose? Affinité chimique.
- Pourquoi pas mettre quotient réactionnel dans les prérequis? Le mettre
- Dans quel cadre w' pas nul? En électrochimie (on peut le laisser dans la leçon mais le dire clairement)

## 6 Retour

Ne pas appeler G potentiel mais fonction d'état. Placer plutôt la leçon en niveau L2. Attention Gibbs-Helmoltz pas au programme de PC. Attention aux confusions quotient thermo et constante d'équilibre. On démontre ce qu'ils connaissent déjà. Attention dans la technique de l'ingénieur:  $\Delta_r H^\circ$  négatif. Dire au passage que les élèves doivent être capables de tracer les courbes (grâce à l'outil numérique on peut obtenir ça): en ligne sur eduscol. Attention pas tangente positive ou négative (pas la tangente mais la pente)