

Second principe de la thermodynamique en chimie

Manon LECONTE et Joachim GALIANA - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 22 juin 2020

Merci à Céline Chizallet pour sa précieuse aide.

Mots-clés : second principe, équilibre, évolution, variance, rupture d'équilibre, déplacement d'équilibre.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Phase d'un composé (solide, gaz) [L1]
- Thermodynamique physique : 1^{er} et 2nd principes, identités thermodynamiques [L1]
- Loi d'action des masses [L1]
- Premier principe en thermodynamique chimique [L2]
- Potentiel chimique [L2]

Bibliographie :

- Brénon-Audat, *Thermodynamique chimique* [Niveau : ★★★]
- Mesplède, *Thermodynamique chimique, matériaux* [Niveau : **]
- Acide sulfurique, L'Elémentarium [Niveau : *]
<https://www.lelementarium.fr/product/acide-sulfurique/>

Plan proposé

I - Evolution d'une réaction chimique	1
A/ L'affinité chimique	1
B/ Sens d'évolution	2
C/ Application à la synthèse du trioxyde de soufre	4
II - Rupture d'équilibre	5
A/ Variance	5
B/ Application à la synthèse de la chaux	5
III - Déplacement d'équilibre	6
A/ Règle de van't Hoff	6
B/ Loi expérimentale de Le Châtelier	7
C/ Ajout d'un constituant	8

Introduction pédagogique

Cette leçon s'inclut dans une séquence pédagogique où le premier principe et les identités thermodynamiques auront été introduits ; dans un second temps auront été définis et présentés les potentiels chimiques. Enfin, dans ce cours, on s'attache à décrire l'utilisation du second principe dans le cadre d'une réaction chimique : quelles informations et comment les utilise-t-on en chimie ? On étudiera l'exemple directeur de l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

Difficultés :

- ne pas confondre affinité chimique et enthalpie libre de réaction, qui ont des signes différents ; ni affinité et enthalpie libre, qui n'ont pas la même dimension ;
- ne pas confondre rupture et déplacement d'équilibre car les deux termes sont souvent utilisés à tort dans le langage courant ;
- ne pas oublier de relations ou de variables dans le calcul de la variance ;
- lors d'un déplacement d'équilibre, il faudra toujours être au clair sur les variables qui varient et ce qui reste constant ;
- ne pas confondre toutes les dénominations autour du principe et des lois de Le Châtelier.

Exemples de TD : détermination de la composition d'un système à l'équilibre ou de son sens d'évolution.

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...) 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 – Prédire l'évolution d'un système chimique simple.
Savoir calculer la variance d'un système.
Connaître les leviers permettant de déplacer un équilibre

I - Evolution d'une réaction chimique

A/ L'affinité chimique

On repart des résultats de la thermodynamique physique : dans un système en évolution monobare et monotherme, pour écrire la variation infinitésimale de l'enthalpie libre,

$$dG = V dP - S dT + \Delta_r G d\xi$$

que l'on peut aussi écrire à partir de l'expression de $G = U + PV - TS$:

$$dG = dU + V dP + P dV - S dT - T dS$$

On peut écrire le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

avec $\delta W = -P dV$ (hypothèse monobare),

ainsi que le second, qui précise qu'il existe une fonction d'état extensive S telle que

$$dS = \delta S_c + \delta S_e = \delta S_c + \frac{\delta Q}{T} \quad (2)$$

avec $\delta S_c > 0$.

Tout cela nous permet enfin d'écrire que

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_c, \quad (3)$$

Définition – Affinité chimique : $\mathcal{A} = -\Delta_r G = T \frac{\delta S_c}{d\xi}$.

On peut également écrire l'affinité chimique à l'aide du quotient réactionnel. Pour cela, on exprime l'enthalpie libre de réaction à partir des potentiels chimiques.

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

On reconnaît la définition du **quotient de réaction** Q :

$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$$

On en déduit une autre expression de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^\circ}{Q_r} \right) \quad (4)$$

Remarque – L'intérêt d'utiliser l'affinité chimique est qu'elle est définie de la même manière quelle que soit la fonction d'état privilégiée du système. De plus, la condition d'évolution reste la même quelles que soient les variables d'état maintenues constantes (pas seulement P et T). Plus de précisions dans le Mesplède (p. 49).

B/ Sens d'évolution

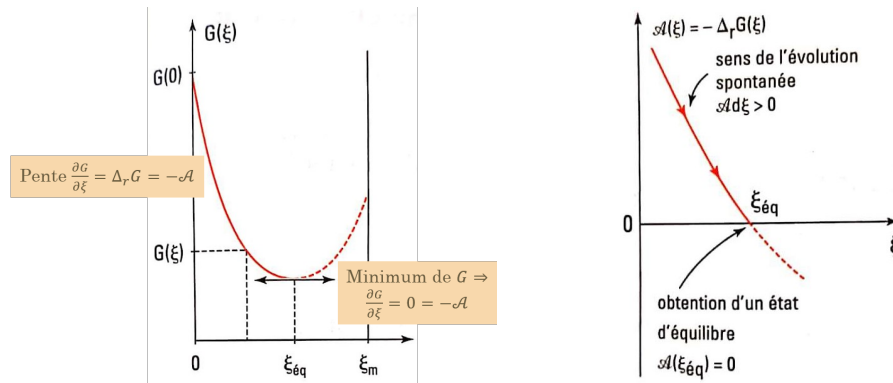
On reprend la définition de l'affinité en fonction de l'entropie créée :

$$\mathcal{A} d\xi = T \delta S_c \quad (5)$$

Le sens d'évolution du système est celui qui augmente l'entropie, donc tel que $\mathcal{A} d\xi$ soit positif. L'équilibre correspond à une entropie créée nulle. Ceci conduit à l'énoncé général de la loi d'action de masse :

Définition – Loi de Guldberg-Waage ou loi d'action de masse : la condition d'équilibre pour une réaction est $\mathcal{A} = -\Delta_r G = 0$.

On peut également voir la condition d'évolution graphiquement (figure 1)



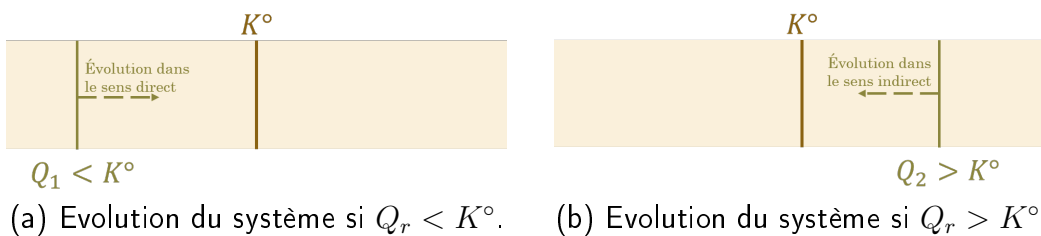
(a) Graphe de l'enthalpie libre en fonction de l'avancement.

(b) Graphe de l'enthalpie de réaction en fonction de l'avancement.

Figure 1 – Utilisation de graphique pour déterminer le sens d'évolution d'un système chimique (Source : Mesplède (p. 49)).

L'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique : elle est **minimale à l'équilibre**. Le minimum de G correspond alors à une dérivée nulle selon l'avancement, ce qui revient à retrouver une affinité nulle. Le signe de la pente de G , donc l'opposé du signe de l'affinité, indique alors le sens d'évolution du système.

Une dernière manière de voir le sens d'évolution est d'utiliser le quotient de réaction. A l'équilibre, l'affinité est nulle, ce qui équivaut à dire que le quotient réactionnel est égal à la constante thermodynamique de la réaction, d'après l'équation (4). On retrouve l'énoncé de la loi d'action des masses donné en L1. Puis, si $Q_r < K^\circ$, $\mathcal{A} > 0$: le système évolue dans le sens direct pour vérifier $\mathcal{A} d\xi > 0$. On peut visualiser cela comme un ressort étirer dans la position d'équilibre est K° (figure 2a). Le système évolue dans l'autre sens si $Q_r > K^\circ$ (2b).



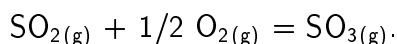
(a) Evolution du système si $Q_r < K^\circ$.

(b) Evolution du système si $Q_r > K^\circ$.

Figure 2 – Visualisation de l'évolution d'un système comme un ressort étiré.

C/ Application à la synthèse du trioxyde de soufre

On va étudier cela sur un exemple simple et pourtant essentiel dans l'industrie chimique aujourd'hui : la synthèse de l'acide sulfurique. En 2017, elle représentait le 1^{er} tonnage mondial avec 272 millions de tonnes. On se focalise sur l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre :



Considérons ce système à 298 K contenant 2,00 bar de dioxygène, 1,00 bar de dioxyde de soufre et 3,00 bar de trioxyde de soufre.

⇒ Ce système est-il en équilibre ? Sinon, comment évolue-t-il ?

On exprime le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{p(\text{SO}_3) \times (p^\circ)^{1/2}}{p(\text{SO}_2) \times (p(\text{O}_2))^{1/2}} \quad (6)$$

| Application numérique – $Q_r = 2,12$.

On compare cette valeur à la constante de réaction, sachant que l'enthalpie libre de la réaction vaut $\Delta_r G^\circ = -153,8 \text{ kJ/mol}$ à 298 K :

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (7)$$

| Application numérique – $K^\circ = 9,1 \cdot 10^{26}$.

$Q_r < K^\circ$: le système tend vers la formation des produits.

Pour déterminer la composition du système à l'équilibre, il suffit de dresser le tableau d'avancement de la réaction et de résoudre l'équation donnée par la constante de réaction à l'équilibre (l'inconnue est alors l'avancement à l'équilibre).

Supposons maintenant que cet équilibre est atteint et qu'on le perturbe. Comment va évoluer le système pour atteindre un nouvel état d'équilibre, si l'on modifie les conditions expérimentales telle que la température, la pression... ?

II - Rupture d'équilibre

Définition – Rupture d'équilibre : passage d'un état d'équilibre (*EE*) d'un système physico-chimique à un autre état d'équilibre d'un autre système physico-chimique, par exemple par formation d'une nouvelle phase.

A/ Variance

Pour mieux décrire la rupture d'équilibre, il est nécessaire de définir un outil : la variance.

Définition – Variance : nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes qu'un expérimentateur doit fixer pour atteindre un état d'équilibre.

Elle s'exprime :

$$v = X - Y \quad (8)$$

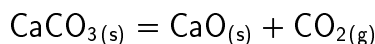
avec X le nombre de variables intensives d'un système (P, T, x_i, \dots) et Y le nombre de relations indépendantes entre ces variables (constante d'équilibre, somme des x_i égale à un dans une phase, ...).

Reprenons l'exemple précédent. Ce système possède 6 variables intensives : $T, P, x(\text{SO}_2), x(\text{O}_2), x(\text{SO}_3)$ et $x(\text{N}_2)$ (bien que le diazote soit inactif, il est présent dans le mélange de gaz réactifs). Il est régi par 2 équations : la valeur de K° et la somme des fractions molaires des composés, égale à 1 puisqu'ils sont dans la même phase.

La variance du système est donc égale à 4 et si on fixe la température et les compositions des composés actifs, l'état d'équilibre du système est déterminé.

B/ Application à la synthèse de la chaux

Considérons l'équilibre dans un réacteur de volume variable est thermostaté :



La variance associée vaut 1 (3 constituants seuls dans leurs phases, température fixée T_1 et pression totale égale à la pression partielle en dioxyde de carbone). Si l'on modifie un paramètre (T ou P) en maintenant température et pression constantes, on ne peut retrouver d'équilibre : la variance est alors nulle. C'est ce qu'on appelle une rupture d'équilibre.

Si par exemple on augmente la pression de P_1 à P_2 , on peut écrire le quotient réactionnel :

$$Q_r = \frac{P_2}{P^\circ} > \frac{P_1}{P^\circ} = K^\circ(T_1) \quad (9)$$

La température étant fixée à T_1 , on ne peut retrouver la condition d'équilibre : la réaction consomme entièrement les produits pour reformer les réactifs.

On peut représenter cette situation sur un graphique $P = f(T)$:

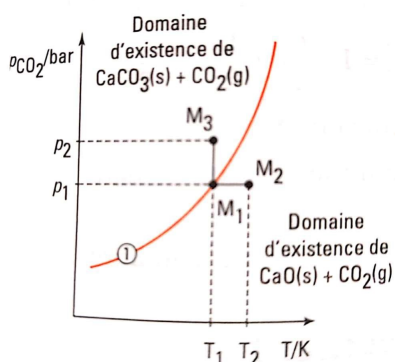


Figure 3 – Evolution de la pression du réacteur en fonction de la température (**Source** : Mesplède (p. 91)).

La droite rouge représente la condition d'équilibre. Pour tout point en-dehors de cette droite, il y a rupture d'équilibre.

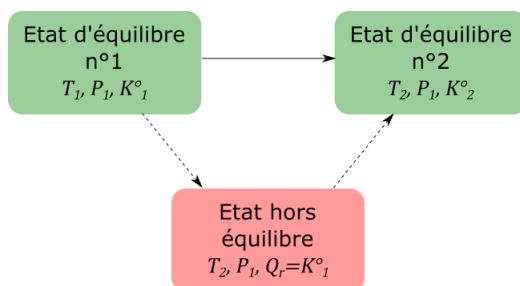
III - Déplacement d'équilibre

Définition – Déplacement d'équilibre : passage d'un état d'équilibre (*EE*) d'un système physico-chimique à un autre état d'équilibre, pour ce même système physico-chimique.

On reprend l'exemple de la synthèse du trioxyde de soufre. La variance du système vaut 3 (quatre constituants tous dans la même phase gazeuse reliés par une constante d'équilibre, température libre et pression fixée). On peut cette fois modifier un paramètre sans rompre l'équilibre. C'est ce que l'on va voir dans les sous-parties suivantes.

A/ Règle de van't Hoff

Considérons le passage d'un état d'équilibre n°1 vers un état d'équilibre n°2 où la température varie, passant de T_1 à $T_2 < T_1$, mais où la pression reste constante. Les deux états d'équilibre étant à des températures différentes, ils n'ont pas la même constante d'équilibre associée. Pour cela, on va considérer le passage par un état hors équilibre juste après la perturbation à T_2, P_1 et de même composition que l'*EE*₁ :



On utilise la **relation de van't Hoff** pour déterminer l'évolution du système :

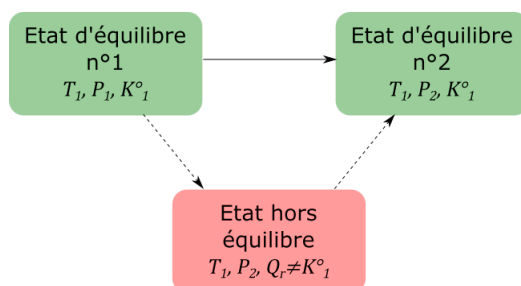
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \tag{10}$$

Pour notre exemple, $\Delta_r H^\circ = -192 \text{ kJ/mol} < 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$: la constante d'équilibre diminue avec la température : $K_1^\circ = Q_r < K_2^\circ$. La réaction évolue dans le sens direct.

Définition – Règle de van't Hoff : Une élévation de température appliquée à un système fermé en équilibre maintenu à pression constante entraîne un déplacement de l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique.

B/ Loi expérimentale de Le Châtelier

Considérons le passage d'un état d'équilibre n°1 vers un état d'équilibre n°2 où la pression varie, passant de P_1 à $P_2 < P_1$, mais où la température reste constante. Pour cela, on va considérer le passage par un état hors équilibre juste après la perturbation à T_1, P_2 et de même composition que l' EE_1 :



On réécrit alors le quotient de réaction, cette fois-ci qui évolue, en utilisant la loi de DALTON liant les pressions partielles et les fractions molaires :

$$Q_r = \frac{a(\text{SO}_3)_1}{a(\text{SO}_2)_1 a(\text{O}_2)_1^{1/2}} = \frac{x(\text{SO}_3)_1}{x(\text{SO}_2)_1 x(\text{O}_2)_1^{1/2}} \left(\frac{P^\circ}{P_2} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Si $P_2 > P_1$,

$$Q_r = \frac{x(\text{SO}_3)_1}{x(\text{SO}_2)_1 x(\text{O}_2)_1^{1/2}} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2} < \frac{x(\text{SO}_3)_1}{x(\text{SO}_2)_1 x(\text{O}_2)_1^{1/2}} \left(\frac{P^\circ}{P_1} \right)^{1/2} = K_1^\circ \quad (12)$$

Le système évolue dans le sens direct.

Définition – Loi expérimentale de Le Châtelier : Une augmentation de pression appliquée à un système fermé en équilibre et maintenu à température constante provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens pour lequel la réaction s'accompagne d'une diminution de volume.

S'il existe une phase gazeuse, le système évolue dans le sens entraînant une diminution de la quantité de matière de gaz.

Ici, $\sum_i \nu_i = \frac{-1}{2} < 0$. L'évolution du système dans le sens direct conduit bien à la diminution de la quantité de gaz.

C/ Ajout d'un constituant

1) Ajout d'un constituant inactif

Supposons ici que l'on augmente la quantité de diazote N_2 - de $n(N_2)$ à $n(N_2) + \Delta n(N_2)$ à température et pression constantes, sans changer les quantités de matière des autres constituants.

On peut exprimer la nouvelle fraction molaire de chacun des constituants actifs. Par exemple pour le dioxyde de soufre :

$$x(\text{SO}_2)_2 = \frac{n(\text{SO}_2)_1}{n_{tot,2}} = \frac{n(\text{SO}_2)_1}{n_{tot,1} + \Delta n(N_2)} \quad (13)$$

On réécrit le quotient de réaction :

$$Q_r = \frac{n(\text{SO}_3)_1}{n(\text{SO}_2)_1 n(\text{O}_2)_1^{1/2}} n_{tot,2} \left(\frac{P^\circ}{P_2} \right)^{1/2} > \frac{n(\text{SO}_3)_1}{n(\text{SO}_2)_1 n(\text{O}_2)_1^{1/2}} n_{tot,1} \left(\frac{P^\circ}{P_2} \right)^{1/2} = K_1^\circ \quad (14)$$

La réaction évolue dans le sens indirect. La conclusion est la même qu'avec la loi expérimentale de Le Châtelier : l'ajout de diazote diminue artificiellement la pression en constituants actifs, ce qui conduit à l'augmentation de la quantité de matière en espèces actives.

2) Ajout d'un constituant actif

Dans ce cas, il est difficile de raisonner sur les quotients réactionnels. On utilise donc l'expression de l'affinité chimique de l'équation (4).

Supposons que l'on ajoute du dioxygène à pression et température constantes, sans changer les quantités de matières des autres constituants. On considère la variation infinitésimale de l'affinité chimique :

$$\begin{aligned} d\mathcal{A} &= -RT d(\ln Q_r) = -RT d \left[\ln \left(\frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2)n(\text{O}_2)^{1/2}} n_{tot}^{1/2} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^{1/2} \right) \right] \\ &= -RT (d(\ln(n(\text{O}_2)^{1/2}) + d(\ln(n_{tot}^{1/2})) = RT \left(\frac{dn(\text{O}_2)}{2n(\text{O}_2)} - \frac{dn_{tot}}{2n_{tot}} \right) \\ &\quad (dn_{tot} = dn(\text{O}_2)) \\ \Leftrightarrow d\mathcal{A} &= \frac{RT}{2} dn(\text{O}_2) \left[\frac{1}{n(\text{O}_2)} - \frac{1}{n_{tot}} \right] > 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Le système évolue dans le sens direct ($dn(\text{O}_2) > 0$ et $n(\text{O}_2) < n_{tot}$). Lorsqu'on ajoute un constituant actif, l'évolution se fait dans le **sens de la consommation de ce constituant**.

Définition – Loi générale de modération : (communément appelée « Principe de Le Châtelier ») lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère les effets.

Conclusion

Le sens d'évolution d'un système est dicté par le second principe de la thermodynamique. Le 1^{er} schéma-bilan résume les liens entre les différentes grandeurs.

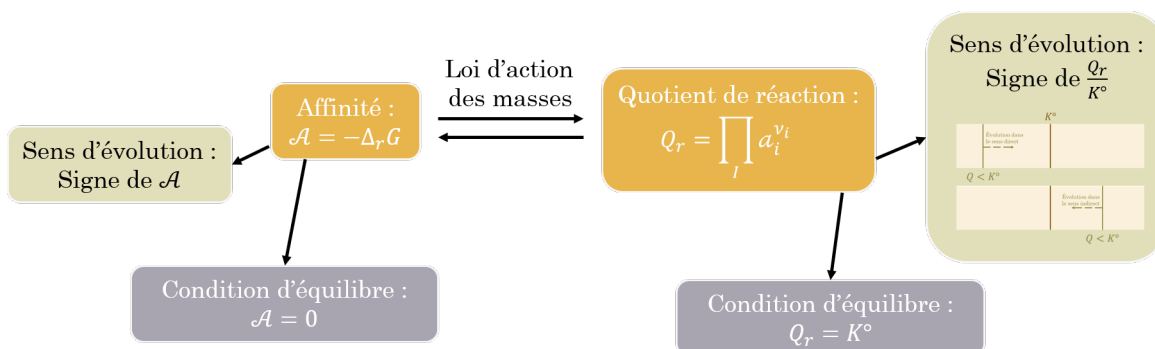


Figure 4 – Schéma-bilan n° 1.

La méthode de résolution pour déterminer l'évolution d'un système est la suivante :

1. Calculer Q_r ;
2. Calculer/Déterminer $K^\circ(T)$;
3. Conclure sur le sens d'évolution du système.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le déplacement d'équilibre, décrits dans le second schéma-bilan.

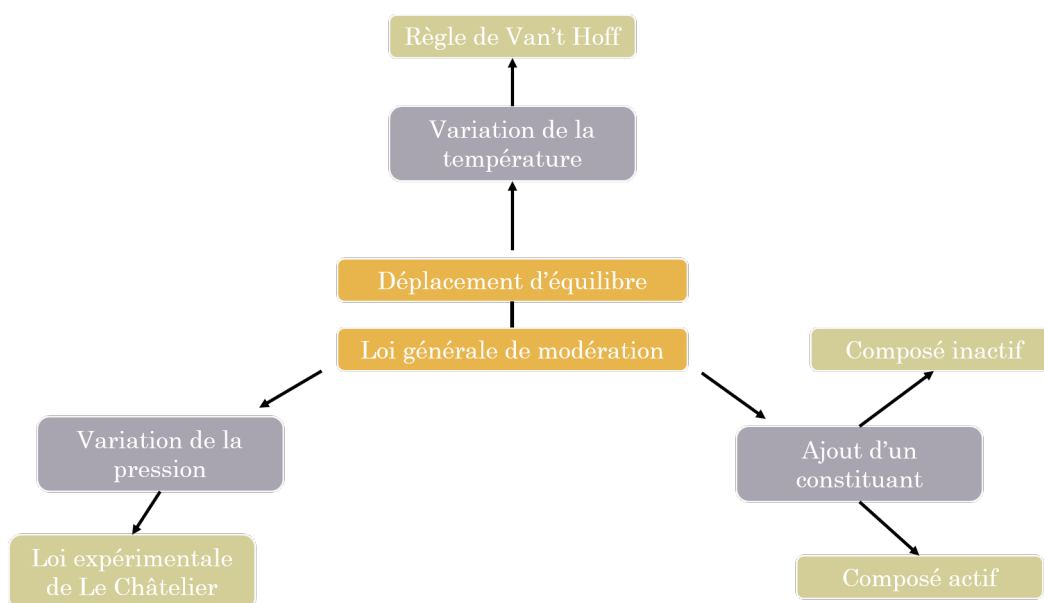


Figure 5 – Schéma-bilan n° 2.