

# LC4 : Evolution thermodynamique d'un système chimique

**Élément imposé** Loi de Van t'Hoff

**Niveau :** L2, pas PC si on veut parler d'enthalpie libre

**Prérequis :**

- Avancement, constante d'équilibre, quotient réactionnel (L1)
- Principes thermodynamiques (L1)
- Enthalpie libre, potentiel chimique, relation de Gibbs-Helmholtz (L2)

**Difficultés :**

- Notations : standard, grandeurs de réaction, dérivées exactes
- Confusion entr valeurs de  $K^\circ$  et le sens de réaction
- Choix de la fonction d'état d'étude
- Très abstrait : variation d'une fonction d'état invisible : on a pas accès à la fonction d'état

**séquence pédagogique** TD application à la synthèse de l'ammoniac

TP Synthèse de l'ester de jasmin avec un Dean-Stark (Gruber p403)

Activité numérique : tracé des courbes  $x = f(T)$

Fil rouge = synthèse de l'acide sulfurique

**Objectif :**

- Définir le sens d'évolution et l'équilibre d'un système, déplacer l'équilibre pour optimiser l'évolution thermodynamique.

**Bibliographie**

- Fosset PC, Bernard, Chimie3, TI BE8520

## Contents

<b>1 Evolution d'un système</b>	<b>2</b>
1.1 Application des principes . . . . .	2
1.2 Critère d'évolution spontanée . . . . .	3
<b>2 Equilibre</b>	<b>3</b>
2.1 Expression de l'affinité en fonction des activités . . . . .	3
2.2 Constante d'équilibre . . . . .	3
<b>3 Déplacement d'équilibre</b>	<b>4</b>
3.1 Température : loi de Van t'Hoff . . . . .	4
3.2 Pression : loi de le Châtelier . . . . .	4
3.3 Variation du nombre de moles à T et P constantes . . . . .	4

## Introduction

Deux questions : le système va-t-il évoluer et dans quel sens ? Quel sera l'état d'équilibre obtenu ?

# 1 Evolution d'un système

Définissons notre système : système fermé pression  $p$  et température  $T$  uniformes, phases uniformes, monobare, monotherme avec une seule réaction chimique de la forme  $\sum_i \nu_i A_i$

Choix de la fonction d'état pour décrire l'évolution :

U : variables naturelles : V et S (c'est dur de se mettre à S fixé) = on prendre pas ça

H : variables naturelles : P et S => on prend pas ça

On prend alors G car ses variables naturelles sont (T,p)

## 1.1 Application des principes

Essayons d'exprimer la variation de notre fonction d'état ; on a par définition

$$G = U + PV - TS$$

Si on dérive, on a

$$dG = dU + dPV + VdP - dTS - TdS$$

Par le premier principe, que l'on peut appliquer car le système est fermé, on a

$$dG = \delta W + \delta W' + \delta Q + dPV + VdP - dTS - TdS$$

Par le second principe, on a

$$dS = \delta_c S + \delta_e S = \delta_i S + \frac{\delta Q}{T_e}$$

Le système est en équilibre thermique ( $T = T_e$ ) et mécanique avec l'extérieur donc on a  $\delta W = -pdV$

Finalemnt

$$dG = -PdV + \delta W' + \delta Q + dPV + VdP - dTS - T(\delta_c S + \frac{\delta Q}{T})$$

Donc

$$dG = \delta W' + VdP - SdT - T\delta_c S$$

Si le système ne subit que le travail des forces de pression, on obtient finalement.

$$dG = VdP - SdT - T\delta_c S$$

Prenons la différentielle de l'enthalpie libre

$$dG = -SdT + VdP + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right) d\xi$$

On obtient alors

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta_c S$$

C'est la **relation de Donder**. On l'a établie en fixant T et P mais elle est valable dans d'autres conditions en utilisant le potentiel adapté. Pour la généraliser, on pose l'**affinité**

$$A = - \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) = -\Delta_r G$$

En  $\text{J mol}^{-1}$

Ce qui nous généralise l'équation de Donder à

$$Ad\xi = T\delta_c S$$

Cette équation est importante car elle nous permet de définir le sens d'évolution spontanée.

## 1.2 Critère d'évolution spontanée

Lorsque le système évolue, il n'est pas à l'équilibre. Il évolue alors par réactions chimiques (irréversiblement). D'après le second principe, on a alors création d'entropie :  $\delta_c S \geq 0$  donc la relation de Donder nous donne alors la **Condition d'évolution spontanée**.

$$\Delta_r G d\xi < 0$$

Signification dans le cas de la réaction :

Si  $\Delta_r G < 0$ , alors  $d\xi > 0$  donc on avance dans le sens direct.

Si  $\Delta_r G > 0$ , alors  $d\xi < 0$  donc on avance dans le sens inverse.

Figures du b-a p135

Lorsque le système ne peut plus évoluer, on a l'entropie créée nulle donc le critère d'équilibre est :  $\Delta_r G = 0$

Cette annulation de la dérivée correspond à un minimum de G : on retrouve alors sa qualité de potentiel.

On a alors utilisé le potentiel adapté pour définir le sens d'évolution du système mais on ne peut pas avoir accès à la valeur du potentiel.

On va alors le relier à des grandeurs accessibles. Commençons par parler de l'équilibre puisqu'on y a une égalité.

## 2 Equilibre

### 2.1 Expression de l'affinité en fonction des activités

Pour un système fermé en équilibre mécanique et thermique, on a :

$$\Delta_r G = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right)$$

Or, par définition du potentiel et en négligeant la contribution de la pression, on a :  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

On obtient alors

$$\Delta_r G = \left( \sum_i \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \right) = \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta_r G^0 + RT \ln (\prod_i a_i^{\nu_i})$$

A l'équilibre, on a alors :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln (\prod_i a(i, eq)^{\nu_i})$$

Ou encore :

$$\prod_i a(i, eq)^{\nu_i} = \exp \left( -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)$$

à l'équilibre, les activités ont une valeur fixée, on introduit une grandeur plus simple pour exprimer de manière plus simple  $\exp \left( -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)$

### 2.2 Constante d'équilibre

On introduit alors la constante d'équilibre  $K^0(T)$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

La constante est un nombre pur, sans dimension, qui ne dépend que de la température.

En reprenant l'expression précédente, on a

$$K^0 = \prod_i a(i, eq)^{\nu_i}$$

C'est la **Relation de Guldberg et Waage**.

Si on reprend l'expression de l'affinité en fonction des activités, on trouve alors hors équilibre :

$$\Delta_r G = -RT \ln \frac{K^0}{\prod_i a(i)^{\nu_i}} = -RT \ln \frac{K^0}{Q}$$

En introduisant  $Q$  le **quotient de réaction**.

Reprenons notre raisonnement sur le sens d'évolution spontanée :

Si  $Q < K^0$  alors  $\Delta_r G < 0$ , l'évolution est alors spontanée dans le sens réactifs  $\rightarrow$  produits.

Si  $Q > K^0$  alors  $\Delta_r G > 0$ , l'évolution est alors spontanée dans le sens réactifs  $\leftarrow$  produits.

Reprendre les schémas

Exemple TI :

Pour un mélange réactionnel de composition donnée, à une pression donnée, le plan (taux de conversion, température) est divisé en deux par une courbe dite d'équilibre le long de laquelle la vitesse de la réaction est nulle. A gauche de la courbe se situe le domaine d'oxydation de  $\text{SO}_2$  et à droite de la courbe le domaine de décomposition de  $\text{SO}_3$ .

On a donc un état d'équilibre vers lequel tend spontanément le système. Une fois l'équilibre atteint, le système n'évolue plus. On ne peut alors que séparer les réactifs et les produits.

Si on se place à l'équilibre, pour déplacer l'équilibre dans le sens des produits, on peut alors perturber un des paramètres dont l'équilibre dépend :

### 3 Déplacement d'équilibre

On peut soit augmenter  $K^0$  ou diminuer la valeur de  $Q$ .

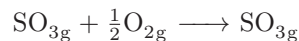
Acide sulfurique : tonnage 155 700 kt mondial en 1991

En France, usages de — engrais 38 % — acide phosphorique non agricole 15 % — oxyde de titane 10 %

On a deux réactions :  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  puis Absorption de  $\text{SO}_3$  dans l'eau donne l'acide sulfurique.

Le soufre provient majoritairement de la combustion du soufre, du grillage des métaux, de la combustion de sulfure de dihydrogène.

On va s'intéresser à la réaction :



#### 3.1 Température : loi de Van t'Hoff

On a :

$$\ln K^0 = -\frac{1}{RT} \Delta_r G^0$$

Dérivons par rapport à la température :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{-1}{R} \frac{d \Delta_r G^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

par Gibbs-Helmholtz.

Il s'agit de la **relation de Van't Hoff**

L'effet de la température sur la constante d'équilibre dépend alors donc du signe de l'enthalpie standard de réaction.

On sait qu'une réaction est endothermique si  $\Delta_r H^0$  est positif et est exothermique si  $\Delta_r H^0$  est négatif.

Principe de modération : on s'aperçoit alors que le système tend à modérer le paramètre intensif perturbé.

#### 3.2 Pression : loi de le Châtelier

**Loi** : Une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz.

Pourquoi ? dérivation de  $A$  par  $d$  : on a  $A = \Delta_r V dp$

#### 3.3 Variation du nombre de moles à T et P constantes

On joue ici sur le quotient de réaction

## Conclusion

On a alors vu comment exprimer un équilibre et l'optimiser pour obtenir plus de produit. Cependant, nous n'avons considéré que la thermodynamique de la réaction, il faut également réfléchir à la thermodynamique. Ainsi, malgré l'effet défavorable de la température sur la thermodynamique, on chauffe dans la synthèse de l'ammoniac que vous verrez en TD. De la même manière, l'eau de Javel dans les placards ne devrait pas exister si on ne considérait que la thermodynamique.

De plus, les modifications de quantité de matière se sont ici faites en ajoutant du réactif, mais on peut également retirer du produit, c'est ce que nous ferons en TP.

## Question

- 

## Retours

- $\delta w'$  pour l'électrochimie
- On redémontre ce qu'ils connaissent déjà
- Manip prof sur la condition de précipitation Manip de la pluie d'or BUP 814
- Définition d'un potentiel **thermodynamique** : décroît dans l'évolution spontanée mais au minimum à l'équilibre : on précise le mot thermodynamique
- On précise la notation de  $a$  dans le cas d'un gaz.