

Transformations de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques 2

Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques

COMPÉTENCES

A la fin de ce chapitre, je saurai :

- Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
- Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
- Citer les expressions des différentielles de U , H , G .
- Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
- Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
- Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases.
- En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P, T) .
- Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physicochimique en équilibre.
- Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
- Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
- Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
- Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physicochimique à pression et température fixées.
- Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
- Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.
- Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff.
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.

RÉSUMÉ DU COURS

1 Potentiels thermodynamiques

1.1 L'énergie interne U

Variation d'énergie interne pour une transformation infinitésimale réversible



Hypothèses

- le système est fermé
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

Avec

- dU la variation d'énergie interne (J)
- T la température (K)
- dS la variation d'entropie (S)
- P la pression (Pa)
- dV la variation de volume (m^3)

$$dU = TdS - PdV$$

Cette formule ressemble à la définition d'une différentielle d'une fonction $f(x, y)$ $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$. Par identification, on en déduit que les variables naturelles de la fonction U sont S et V . On note $U(S, V)$.

1.2 L'enthalpie H

L'entropie S et le volume V ne sont pas facile à mesurer et à imposer. On introduit donc d'autres potentiels thermodynamiques¹.

Définition de l'enthalpie



Avec

$$H = U + PV$$

- H l'enthalpie (J) (extensif)
- U l'énergie interne (J) (extensif)
- P la pression (Pa) (intensif)
- V le volume (m^3) (extensif)

On peut déduire la différentielle de l'enthalpie H à partir de la différentielle de l'énergie interne U .

¹Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui sert à prévoir l'évolution d'un système.

Hypothèses

- le système est fermé
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

Avec

- dH la variation d'enthalpie (J)
- T la température (K)
- dS la variation d'entropie (S)
- V le volume (m^3)
- dP la variation de pression (Pa)

$$dH = TdS + VdP$$

Les variables naturelles de l'enthalpie H sont donc S et P . On note $H(S, P)$.

1.3 L'enthalpie libre² G

Définition de l'enthalpie libre

Avec

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

- G l'enthalpie libre (J) (extensif)
- H l'enthalpie (J) (extensif)
- U l'énergie interne (J) (extensif)
- P la pression (Pa) (intensif)
- V le volume (m^3) (extensif)
- T la température (K) (intensif)
- S l'entropie ($J \cdot K^{-1}$) (extensif)

On peut déduire la différentielle de l'enthalpie libre G à partir de la différentielle de l'énergie interne H .

Variation d'enthalpie libre pour une transformation infinitésimale réversible

Hypothèses

- le système est fermé
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

Avec

- dG la variation d'enthalpie libre (J)
- dT la variation de température (K)
- S l'entropie (S)
- V le volume (m^3)
- dP la variation de pression (Pa)

$$dG = VdP - SdT$$

Les variables naturelles de l'enthalpie libre G sont donc T et P . On note $G(T, P)$. Pour une transformation isotherme et isobare (les variables naturelles de G restent constantes), la variation d'enthalpie libre est facilement calculable.

²Synonymes : « enthalpie libre de Gibbs » et « énergie de Gibbs »

Hypothèses

- le système est fermé
- le seul travail est celui des forces de pression
- le système est immobile
- il n'y a pas de transformation chimique

Avec

- dG la variation d'enthalpie libre (J)
- T la température (K)
- δS_c l'entropie créée ($J \cdot K^{-1}$)

$$dG = -T\delta S_c$$

1.4 Grandeurs molaires associées

Les potentiels thermodynamiques U , H et G sont des grandeurs extensives. On définit les grandeurs molaires associées.

Grandeurs molaires associées aux potentiels thermodynamiques

Avec

- U l'énergie interne (J)
- H l'enthalpie (J)
- G l'enthalpie libre (J)
- U_m l'énergie interne molaire ($J \cdot \text{mol}^{-1}$)
- H_m l'enthalpie molaire ($J \cdot \text{mol}^{-1}$)
- G_m l'enthalpie libre molaire ($J \cdot \text{mol}^{-1}$)
- n la quantité de matière

$$U_m = \frac{U}{n}; H_m = \frac{H}{n}; G_m = \frac{G}{m}$$

Les différentielles des grandeurs molaires ont la même forme que les différentielles des grandeurs extensives.

Hypothèses

- le système est fermé
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

$$dU_m = TdS_m - PdV_m$$

$$dH_m = TdS_m + V_m dP$$

$$dG_m = V_m dP - S_m dT$$

Avec

- dU_m la variation d'énergie interne molaire $J \cdot mol^{-1}$
- dH_m la variation d'enthalpie molaire $J \cdot mol^{-1}$
- dG_m la variation d'enthalpie libre molaire $J \cdot mol^{-1}$
- T la température (K)
- dT la variation de température (K)
- S_m l'entropie molaire ($S \cdot mol^{-1}$)
- dS_m la variation d'entropie molaire ($S \cdot mol^{-1}$)
- V_m le volume molaire ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
- dV_m la variation de volume molaire ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
- P la pression (Pa)
- dP la variation de pression (Pa)

2 Potentiel chimique

2.1 Définition

Tout ce qui précède ne s'applique qu'à des systèmes fermés. Pour un système ouvert, les potentiels thermodynamiques U , H et G dépendent de la quantité de matière dans le système : $U(S, V, n)$, $H(S, P, n)$ et $G(T, P, n)$. Pour un système ouvert, les différentielles des potentiels thermodynamiques U , H et G comportent un terme supplémentaire.

Variation d'énergie interne pour une transformation infinitésimale réversible d'un système ouvert

Hypothèses

- le système est un corps pur
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

$$dU = TdS - PdV + \mu^* dn$$

Avec

- dU la variation d'énergie interne (J)
- T la température (K)
- dS la variation d'entropie (S)
- P la pression (Pa)
- dV la variation de volume (m^3)
- $\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ le potentiel chimique^a ($J \cdot mol^{-1}$)
- dn la variation de quantité de matière (mol)

^aL'étoile * sert à préciser qu'il s'agit d'une propriété d'un corps pur.

Variation d'enthalpie pour une transformation infinitésimale réversible d'un système ouvert

Hypothèses

- le système est un corps pur
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

$$dH = TdS + VdP + \mu^* dn$$

Avec

- dH la variation d'enthalpie (J)
- T la température (K)
- dS la variation d'entropie (S)
- V le volume (m^3)
- dP la variation de pression (Pa)
- $\mu^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P}$ le potentiel chimique^a ($J \cdot mol^{-1}$)
- dn la variation de quantité de matière (mol)

^aL'étoile * sert à préciser qu'il s'agit d'une propriété d'un corps pur.

Variation d'enthalpie libre pour une transformation infinitésimale réversible d'un système ouvert



Hypothèses

- le système est un corps pur
- la transformation est réversible
- le système est immobile
- le seul travail est celui des forces de pression
- il n'y a pas de transformation chimique

$$dG = VdP - SdT + \mu^* dn$$

Avec

- dG la variation d'enthalpie libre (J)
- dT la variation de température (K)
- S l'entropie (S)
- V le volume (m^3)
- dP la variation de pression (Pa)
- $\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$ le potentiel chimique^a ($J \cdot mol^{-1}$)
- dn la variation de quantité de matière (mol)

^aL'étoile * sert à préciser qu'il s'agit d'une propriété d'un corps pur.

Bien que les grandeurs extensives $U(S, V, b)$, $H(S, P, n)$ et $G(T, P, n)$ dépendent de n , les grandeurs molaires associées n'en dépendent pas : $U_m(S_m, V_m)$, $H_m(S_m, P)$, $G_m(T, P)$. Le potentiel chimique d'un corps pur est donc son enthalpie libre molaire.

Identification du potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire



$$\mu^* = G_m(T, P)$$

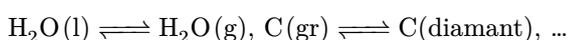
Avec

- $\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$ le potentiel chimique ($J \cdot mol^{-1}$)
- G_m l'enthalpie libre molaire ($J \cdot mol^{-1}$)

2.2 Changements d'états

On s'intéresse à un changement d'état d'un corps pur $A(\alpha) \rightleftharpoons A(\beta)$.

EXEMPLE



Hypothèses

- le système est un corps pur
- le système est à l'équilibre entre deux phases

Avec

- $\mu_\alpha^*(T, P)$ le potentiel chimique de la phase α
- $\mu_\beta^*(T, P)$ le potentiel chimique de la phase β

$$\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$$

L'égalité $\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$ est l'équation d'une courbe implicite dans un diagramme (P, T) . Lorsqu'un système est à l'équilibre entre deux phases, il se trouve sur une courbe dans le diagramme (P, T)

EXEMPLE

SCHÉMA Diagramme (P, T) de l'eau**2.3 Potentiel chimique d'une espèce au sein d'un mélange**

Le potentiel chimique d'une espèce au sein d'un mélange dépend de l'activité de cette espèce.

Potentiel chimique d'une espèce au sein d'un mélange

Avec

$$\mu = \mu^{\circ*} + RT \ln a$$

- μ le potentiel chimique de l'espèce au sein du mélange ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- $\mu^{\circ*}$ le potentiel chimique standard de l'espèce si elle était pure ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T la température (K)
- a l'activité de l'espèce au sein du mélange (sans dimension)

Comme l'enthalpie libre est une grandeur additive, l'enthalpie libre d'un mélange s'exprime à partir des enthalpies libres molaires de ses constituants, c'est-à-dire des potentiels chimiques de ses constituants.

$$G = \sum \mu_i n_i$$

Avec

- G l'enthalpie libre du mélange (J)
- μ_i le potentiel chimique du i -ième constituant du mélange ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- n_i la quantité de matière du i -ième constituant du mélange (mol)

3 Sens d'évolution d'une réaction

3.1 Entropie de réaction

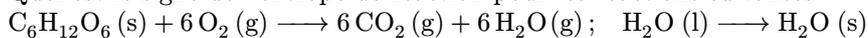
$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ$$

Avec

- $\Delta_r S^\circ$ l'entropie standard de réaction (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- ν_i les coefficients stœchiométriques algébriques (sans unité)
- $S_{m,i}^\circ$ l'entropie molaire de l'espèce i (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

L'entropie molaire est bien plus grande pour un gaz que pour un liquide et pour un liquide que pour un solide. On peut alors déterminer le signe de l'entropie de réaction en observant les états physiques des réactifs et des produits.

Quel est le signe de l'entropie de réaction pour les réactions suivantes ?



3.2 Constante d'équilibre

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

Avec

- $K^\circ(T)$ la constante d'équilibre (sans unité)
- $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre standard de réaction (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R la constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T la température (en K)

$$\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K^\circ}$$

Avec

- $K^\circ(T)$ la constante d'équilibre (sans unité)
- $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R la constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T la température (en K)
- $Q = \prod a_i^{\nu_i}$ le quotient réactionnel (sans unité)

Si $\Delta_r G < 0$, la réaction se passe dans le sens direct et réciproquement. La réaction est à l'équilibre ssi $\Delta_r G = 0$.

Avec

- $\Delta_r G$ l'enthalpie libre standard de réaction (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Si $Q < K^\circ$, la réaction se passe dans le sens direct et réciproquement. La réaction est à l'équilibre ssi $Q = K^\circ$.

Avec

- Q le quotient réactionnel (sans unité)
- K° la constante de réaction (sans unité)

4 Déplacement d'équilibre

4.1 Effet de la température

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

Avec

- K° la constante de réaction (sans unité)
- $\Delta_r H^\circ$ l'enthalpie standard de réaction (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R la constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- T la température (en K)

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ est une réaction exothermique. Vaut-il mieux faire la réaction à haute ou à basse température pour obtenir davantage de NH_3 ?

La relation de Van't Hoff est cohérente avec la loi de modération de Le Chatelier : lorsque l'on perturbe les conditions de température ou de pression d'un système réactif à l'équilibre, la réaction va spontanément être déplacée dans le sens qui tend à s'opposer à la perturbation imposée.

4.2 Approximation d'Ellingham

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température.

Dans l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est une fonction affine de la température.

APPLICATION

15

Exprimer $K^\circ(T_1)$ en fonction de $K^\circ(T_2)$, $\Delta_r H^\circ$, T_1 et T_2 .

4.3 Effet de la pression

Si des réactifs ou des produits sont des gaz, la pression a une influence sur l'équilibre du système. Il est alors possible de déplacer l'équilibre dans un sens ou dans l'autre en modifiant la pression.

APPLICATION

16

Vaut-il mieux travailler à haute ou basse pression pour former NH_3 selon la réaction $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$?

Ceci est encore conforme avec la loi de modération de Le Chatelier.

TD

1 Solubility of calcite

We study the reaction $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

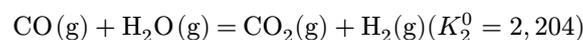
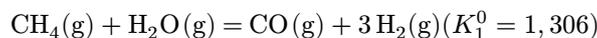
1. Calculate the standard free enthalpy of reaction for the solubilisation of the calcite.
2. Deduce the solubility product of the calcite.

Data at $T = 298\text{ K}$: The chemical species are solute in water.

Chemical species	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	Ca^{2+}	CO_3^{2-}
$\Delta_f G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1128,8	-553,5	-527,9

2 Réactions simultanées

On envisage la conversion du méthane par la vapeur d'eau à $T = 900\text{ K}$, sous une pression totale p_{tot} , à partir d'un mélange initial contenant 4,0 mol d'eau et 1,0 mol de méthane. On doit envisager les deux équilibres chimiques suivants, dans lesquels les constituants sont des gaz parfaits :

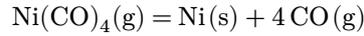


La phase gazeuse se comporte comme un mélange parfait de gaz parfaits.

1. Exprimer, lorsque les deux équilibres chimiques sont atteints, la quantité de matière de chaque participant, en fonction de la quantité de matière initiale en méthane $n_0(\text{CH}_4)$ et en eau $n_0(\text{H}_2\text{O})$ et de l'avancement ξ_1 (respectivement ξ_2) de la réaction (1) (resp. (2)).
2. Exprimer les constantes d'équilibre en fonction de la pression totale p_{tot} , de la pression standard p_0 , des quantités de matières initiales $n_0(\text{CH}_4)$ et $n_0(\text{H}_2\text{O})$ et des avancements ξ_1 et ξ_2 .
3. Calculer la pression totale p_{tot} pour laquelle la quantité de matière de dioxyde de carbone à l'équilibre est égale à 0,5 mol. Quelle est alors la composition à l'équilibre ?

3 Dépôt de nickel

En aéronautique, on envisage de fabriquer des ailes d'avion en matériau composite. Pour éviter toute détérioration à la traversée des zones très orageuses, il est nécessaire que celui-ci soit un conducteur électrique. Un des procédés à l'étude consiste à réaliser un dépôt de nickel par décomposition thermique du nickel carbonyle, suivant la réaction d'équation :



On appelle α le coefficient de dissociation du nickel carbonyle gazeux à l'équilibre ; α est aussi le taux d'avancement de la réaction de décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ à l'équilibre si, dans l'état initial, on part uniquement de $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^0$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^0$ à 298 K.
2. En déduire, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'expression numérique de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^0$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$, à la température T , exprimée en kelvin.
3. Montrer que α dépend de la pression totale p à l'équilibre et de la température T à laquelle on travaille ; expliciter la relation entre α , p et la constante d'équilibre K^0 de la réaction étudiée.
4. À quelle température T_1 , $\alpha = 0,05$ sous la pression totale $p = 1 \text{ bar}$? À quelle température T_2 , $\alpha = 0,95$ sous la pression totale $p = 1 \text{ bar}$? En déduire le domaine de température dans lequel doit s'effectuer la décomposition du nickel carbonyle sous $p = 1 \text{ bar}$.

Données à 298 K :

Espèces chimiques	$\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$
$\Delta_f H_{298}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-602		-111
$S_m^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	409	30	198