Thermodynamique chimique – Chapitre 2

Thermochimie du second principe

I. Variation d'entropie lors d'une transformation chimique . . . 1
I.1. Entropie de réaction . . . 1
I.2. Entropie standard de réaction . . . 1
I.3. Entropie molaire standard . . . 2
II. Variation d'enthalpie libre lors d'une transformation chimique . . . 2
II.1. Enthalpie libre de réaction . . . 2
II.2. Enthalpie libre standard de réaction . . . 3
II.3. Potentiel chimique et quotient réactionnel . . . 3
III. Évolution et équilibre d'un système physico-chimique . . . 4
III.1. Sens d'évolution . . . 4
III.2. Constante d'équilibre thermodynamique . . . 4
III.3. Avancement dans l'état final . . . 5
III.4. Relation de Van't Hoff . . . 6
IV. Déplacement de l'équilibre et optimisation d'un procédé chimique . . . 7
IV.1. Principe . . . 7
IV.2. Modification de la constante d'équilibre thermodynamique . . . 7
IV.3. Modification du quotient réactionnel . . . 8

I. Variation d'entropie lors d'une transformation chimique

I.1. Entropie de réaction

On considère un système où se produit une réaction chimique de la forme :

$$\alpha_1 \, \mathrm{A}_1 + \alpha_2 \, \mathrm{A}_2 + ... = \beta_1 \, \mathrm{B}_1 + \beta_2 \, \mathrm{B}_2 + ...$$

et on note ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque constituant i.

De façon analogue à l'enthalpie, on définit l'**entropie de réaction** :

avec $S_{\mathrm{m},i}$ l'entropie molaire du constituant i, et on montre que la variation d'entropie du système au cours d'une transformation isotherme peut s'exprimer en fonction de l'avancement ξ de la réaction chimique telle que :

I.2. Entropie standard de réaction

Pour le système précédent, on définit pour son état standard l'**entropie standard de réaction** :

avec $S^\circ_{\mathrm{m},i}$ l'entropie molaire standard du constituant i.

Contrairement à l'enthalpie pour laquelle nous avons réalisé l'approximation $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$, on ne retrouve pas cette équivalence pour l'entropie car celle-ci peut dépendre de la pression.

Pour l'entropie standard de réaction, l'**approximation d'Ellingham** consiste à supposer que $\Delta_r S^\circ$ est indépendante de la température, en l'absence de changement d'état.

I.3. Entropie molaire standard

Contrairement aux enthalpies molaires standards qui sont toujours définies à une constante additive près, les entropies molaires standards sont définies de façon absolue à l'aide du **principe de Nernst** : l'entropie d'un corps pur sous la forme d'un cristal parfait est nulle à la température $T = 0\,\mathrm{K}$.

On en déduit alors que $S^\circ_{m,i} > 0$ pour toute autre température, et on peut ainsi calculer l'entropie standard de réaction à partir des valeurs tabulées des entropies molaires standards.

Comme l'entropie est liée à la notion de désordre, on en déduit que l'entropie molaire standard d'un constituant dépend principalement de son état physique :

On peut ainsi prévoir qualitativement le signe de l'entropie standard de réaction :

- pour une réaction produisant du gaz, c'est-à-dire telle que $\sum_{\text{gaz } i} \nu_i > 0$, on obtient : $\Delta_r S^\circ > 0$;
- pour une réaction consommant du gaz, c'est-à-dire telle que $\sum_{\text{gaz } i} \nu_i < 0$, on obtient : $\Delta_r S^\circ < 0$.

Application :

On considère la réaction de combustion suivante à 298 K :

$$2\,C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\,CO_{(g)}.$$

Prévoyons le signe de l'entropie standard de réaction, puis calculons sa valeur à l'aide des entropies molaires standards à 298 K données ci-dessous.

	$C_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{(g)}$
S°_m $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	6	205	198

II. Variation d'enthalpie libre lors d'une transformation chimique

II.1. Enthalpie libre de réaction

On considère un système où se produit une réaction chimique de la forme :

$$\alpha_1\,A_1 + \alpha_2\,A_2 + ... = \beta_1\,B_1 + \beta_2\,B_2 + ...$$

et on note ν_i le coefficient stœchiométrique algébrique de chaque constituant i.

De façon analogue à l'enthalpie, on définit l'**enthalpie libre de réaction** :

avec μ_i le potentiel chimique du constituant i, c'est-à-dire son enthalpie libre molaire, et on montre que la variation d'enthalpie libre du système au cours d'une transformation isotherme peut s'exprimer en fonction de l'avancement ξ de la réaction chimique telle que :

Comme $G = H - T\,S$ par définition de l'enthalpie libre, on obtient en dérivant à T et P constants :

$$\left.\frac{\partial G}{\partial \xi}\right|_{T,P} = \left.\frac{\partial H}{\partial \xi}\right|_{T,P} - T\,\left.\frac{\partial S}{\partial \xi}\right|_{T,P}$$

d'où la relation entre les grandeurs de réaction :

II.2. Enthalpie libre standard de réaction

Pour le système précédent, on définit pour son état standard l'**enthalpie libre standard de réaction** :

avec μ_i° le potentiel chimique standard du constituant i.

Contrairement à l'enthalpie pour laquelle nous avons réalisé l'approximation $\Delta_\mathrm{r}H \approx \Delta_\mathrm{r}H^\circ$, on ne retrouve pas cette équivalence pour l'enthalpie libre car celle-ci peut dépendre de la pression.

On retrouve une relation identique entre les grandeurs standards de réaction :

Dans l'approximation d'Ellingham, comme $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ et $\Delta_\mathrm{r}S^\circ$ sont indépendantes de la température, on en déduit que $\Delta_\mathrm{r}G^\circ$ croit ou décroit de façon linéaire avec la température en fonction du signe de $\Delta_\mathrm{r}S^\circ$.

II.3. Potentiel chimique et quotient réactionnel

On admet que l'expression du potentiel chimique d'un constituant i, pur ou dans un mélange, s'exprime :

avec R la constante des gaz parfaits et a_i son activité chimique.

On peut alors exprimer l'enthalpie libre de réaction au cours d'une transformation chimique :

$$\Delta_\mathrm{r}G = \sum_i \nu_i\,\mu_i = \sum_i \nu_i\,(\mu_i^\circ + R\,T\ln a_i) = \sum_i \nu_i\,\mu_i^\circ + R\,T\sum_i \ln a_i^{\nu_i} = \Delta_\mathrm{r}G^\circ + R\,T\ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right)$$

avec $\prod_i a_i^{\nu_i} = Q_\mathrm{r}$ le quotient réactionnel à l'instant considéré, d'où :

Application :

On considère un système à la pression $P = 10\,\text{bar}$ et à la température $T = 298\,\text{K}$ contenant initialement une même quantité de $NO_{2(g)}$ et de $N_2O_{4(g)}$, où se produit la réaction :

$$2\,NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$$

pour laquelle $\Delta_r H^\circ = -57{,}2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = -176\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Calculons l'enthalpie libre de réaction à l'instant initial.

III. Évolution et équilibre d'un système physico-chimique

III.1. Sens d'évolution

Nous avons montrer en thermodynamique que l'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes et isobares, c'est-à-dire qu'un système évolue spontanément de façon à réduire son enthalpie libre, jusqu'à atteindre un état d'équilibre correspondant à un minimum de la fonction d'état G.

La variation élémentaire d'enthalpie libre au cours d'une réaction chimique dans ces conditions vérifie donc :

$$\mathrm{d}G \leqslant 0$$

avec :

$$\mathrm{d}G = \left.\frac{\partial G}{\partial \xi}\right|_{T,P} \mathrm{d}\xi = \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi$$

d'où on en déduit le sens d'évolution en fonction du signe de l'enthalpie libre de réaction :

- si $\Delta_r G < 0$, alors $\mathrm{d}\xi > 0$, c'est-à-dire que l'avancement croit au cours de la réaction chimique, le système évolue donc spontanément dans le sens direct (de la gauche vers la droite) ;
- si $\Delta_r G > 0$, alors $\mathrm{d}\xi < 0$, c'est-à-dire que l'avancement décroit au cours de la réaction chimique, le système évolue donc spontanément dans le sens inverse (de la droite vers la gauche) ;
- si $\Delta_r G = 0$, alors $\mathrm{d}\xi = 0$, le système n'évolue pas car il est dans son état d'équilibre.

III.2. Constante d'équilibre thermodynamique

Lorsqu'un système est dans son état d'équilibre, son enthalpie libre de réaction vérifie :

$$\Delta_r G_{\text{éq}} = 0$$

soit en fonction du quotient réactionnel à l'équilibre :

$$\Delta_r G^\circ + R\,T\ln Q_{r,\text{éq}} = 0.$$

On définit alors la **constante d'équilibre thermodynamique** :

elle ne dépend que de la température T du système.

En exprimant $\Delta_r G^\circ$ en fonction de K°, on peut finalement exprimer l'enthalpie libre de réaction telle que :

et on retrouve que le sens d'évolution dépend du rapport entre Q_r et K° :

- si $Q_r < K^\circ$, le système évolue spontanément dans le sens **direct** (de la gauche vers la droite) ;
- si $Q_r > K^\circ$, le système évolue spontanément dans le sens **inverse** (de la droite vers la gauche) ;
- si $Q_r = K^\circ$, le système n'évolue pas car il est dans son état d'équilibre.

Application :

> Déterminons la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique pour la réaction de l'application précédente, afin d'en déduire le sens d'évolution de la réaction.

III.3. Avancement dans l'état final

L'avancement ξ_f dans l'état final d'une réaction dépend des conditions de la réaction :

- si la réaction est **équilibrée**, on obtient :

  avec $\xi_{éq}$ l'**avancement à l'équilibre** qui correspond à $Q_r = K^\circ$;
- si la réaction est **totale**, on obtient :

  avec ξ_{max} l'**avancement maximal** qui correspond à l'épuisement du réactif limitant.

Dans le cas où il n'y a pas de réactif sous phase condensée (liquide ou solide), l'état final est forcément un état d'équilibre, et on obtient : $\xi_f = \xi_{éq}$.

Dans le cas où l'un des réactifs est sous phase condensée (liquide ou solide), l'état final n'est pas forcément un état d'équilibre :

- si $\xi_{éq} < \xi_{max}$, alors la réaction est équilibré, et on obtient : $\xi_f = \xi_{éq}$;
- si $\xi_{éq} > \xi_{max}$, alors la réaction est totale, il y a **rupture d'équilibre**, et on obtient : $\xi_f = \xi_{max}$.

Application :

> On considère la dissolution d'une quantité n_0 de chlorure d'argent $AgCl_{(s)}$ dans un volume $V_0 = 10\,L$ d'eau, pour lequel $pK_s = 9{,}7$.
> Déterminons la composition du système dans l'état final en calculant $\xi_{éq}$ et ξ_{max} dans le cas où $n_0 = 1{,}0.10^{-5}$ mol, puis dans le cas où $n_0 = 1{,}0.10^{-3}$ mol.

III.4. Relation de Van't Hoff

Dans le cas d'une réaction chimique isobare, on admet que la constante d'équilibre thermodynamique K° évolue avec la température T suivant la **relation de Van't Hoff** :

avec R la constante des gaz parfaits.

On déduit de la relation de Van't Hoff que :

- pour une réaction **endothermique** ($\Delta_r H^\circ > 0$), la constante d'équilibre K° **croit** avec la température ;
- pour une réaction **exothermique** ($\Delta_r H^\circ < 0$), la constante d'équilibre K° **décroit** avec la température.

Si l'on connait la constante d'équilibre pour une certaine température T_1, il est alors possible de l'exprimer pour une autre température T_2 en intégrant la relation de Van't Hoff par séparation des variables :

$$\int_{K^\circ(T_1)}^{K^\circ(T_2)} \mathrm{d}\ln K^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^\circ}{R\,T^2}\,\mathrm{d}T.$$

En se plaçant dans l'approximation d'Ellingham ($\Delta_r H^\circ$ indépendante de la température), on obtient :

$$\ln K^\circ(T_2) - \ln K^\circ(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}\right)$$

d'où :

$$K^\circ(T_2) = K^\circ(T_1)\exp\left[\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right].$$

Application :

On considère la réaction de vaporeformage du méthane :

$$\mathrm{CH_{4(g)}} + \mathrm{H_2O_{(g)}} = \mathrm{CO_{(g)}} + 3\,\mathrm{H_{2(g)}}$$

dont la constante d'équilibre K° pour différentes températures T est donnée dans le tableau ci-dessous.

T (K)	700	800	900	1000	1200
K°	0,003	0,03	0,77	12,2	760

Déterminons l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ à l'aide d'une régression linéaire.

IV. Déplacement de l'équilibre et optimisation d'un procédé chimique

IV.1. Principe

Lors d'une synthèse industrielle, on cherche souvent à maximiser le rendement de la réaction chimique réalisée en augmentant la quantité de produits formés. Il y a alors deux façons d'optimiser ce rendement en partant initialement de l'état d'équilibre $Q_r = K^\circ$:

- soit on augmente la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K°, on obtient alors $Q_r < K^\circ$;
- soit on diminue la valeur du quotient réactionnel Q_r, on obtient alors également $Q_r < K^\circ$.

Dans ces deux cas, on engendre une évolution du système dans le sens direct, ce qui augmente donc la quantité de produits formés.

On peut prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre chimique à l'aide du **principe de modération de Le Chatelier**, énoncé en 1888 :

- lorsqu'une modification apportée à un système en équilibre entraine une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendré et en modère l'effet.

IV.2. Modification de la constante d'équilibre thermodynamique

Comme la constante d'équilibre thermodynamique ne dépend que de la température, on déduit de la relation de Van't Hoff que :

- pour une réaction endothermique, une augmentation de la température T engendre une augmentation de K°, et donc une évolution dans le sens direct ;
- pour une réaction exothermique, une augmentation de la température T engendre une diminution de K°, et donc une évolution dans le sens inverse.

Application :

On considère la synthèse industrielle de l'ammoniac NH_3 qui est réalisée par la réaction :

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}$$

avec $\Delta_f H^\circ_{NH_{3(g)}} = -45{,}9\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
Déterminons l'effet sur la production d'ammoniac d'une augmentation de la température.

En pratique, la synthèse industrielle de l'ammoniac est cependant réalisée à une température $T = 450°C$ qui est élevée pour des raisons cinétiques, car la vitesse de réaction est quasi-nulle à basse température malgré la présence de catalyseur.

On remarque que l'évolution avec la température est en accord avec le principe de modération, puisque le système tend à modérer une **augmentation de la température** en absorbant de l'énergie thermique, c'est-à-dire en évoluant dans le sens de la **réaction endothermique**.

IV.3. Modification du quotient réactionnel

On peut modifier le quotient réactionnel en modifiant les activités des différentes espèces :

- pour un soluté en solution aqueuse, comme $a_i = \dfrac{C_i}{C^\circ}$, on peut modifier sa concentration C_i ;
- pour un gaz dans un mélange, comme $a_i = \dfrac{P_i}{P^\circ} = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}\dfrac{P}{P^\circ}$, on peut modifier :
  - sa quantité n_i,
  - la quantité totale de gaz n_{tot}, par exemple en ajoutant une espèce inerte qui ne participe pas à la réaction,
  - la pression totale P.

Application :

Reprenons l'exemple de la synthèse industrielle de l'ammoniac de l'application précédente.
Exprimons le quotient réactionnel de cette synthèse, puis déterminons l'effet sur la production d'ammoniac :

1. d'une augmentation de la pression ;
2. de l'ajout d'un gaz inerte (en utilisant par exemple de l'air qui est un mélange de diazote et de dioxygène, plutôt que du diazote pur).

En pratique, la synthèse industrielle est réalisée à une pression $P = 250\,\text{bar}$ qui est élevée et dans des proportions stœchiométriques (sans gaz inerte) afin d'optimiser son rendement.

On remarque que l'évolution avec la pression est en accord avec le principe de modération, puisque le système tend à modérer une **augmentation de la pression** en consommant du gaz, c'est-à-dire en évoluant dans le sens de la **diminution de la quantité totale de gaz**.