

TC2 – Applications du 2^e principe

1. Entropie & enthalpie libre

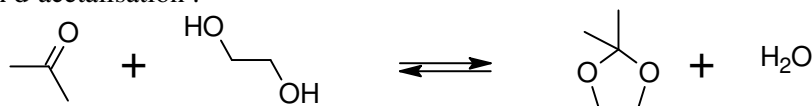
1.1. Irréversibilité et 2^e principe

La plupart des transformations physico-chimiques présente un caractère d'irréversibilité : spontanément, sans apport d'un travail, le système ne revient pas à son état initial.

Exemples :

- Dissolution du sel dans l'eau : partant de $\text{NaCl}_{(s)}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, on arrive à une solution diluée de $\text{Na}^+_{(aq)}$ et $\text{Cl}^-_{(aq)}$. Une fois cet état dilué atteint, le système ne revient pas spontanément au sel solide et à l'eau pure.

- Réaction d'acétalisation :



partant d'un mélange équimolaire de propanone et d'éthane-1,2-diol, on arrive à un état d'équilibre présentant l'ensemble {propanone, éthane-1,2-diol, acétal, eau} en proportions dépendant des conditions. Partant d'un mélange équimolaire de l'acétal et de l'eau, on arrive au même état d'équilibre : la réaction est dite **renversible**, mais la transformation, quel que soit son sens, est **irréversible**. Partant de l'état d'équilibre, on n'arrive pas spontanément à l'un des mélanges équimolaires.

Énoncé du 2^e principe de la thermodynamique :

Pour tout système, il existe une fonction d'état extensive, appelée entropie, notée S , en J.K^{-1} , telle que, pour une transformation élémentaire au contact d'un thermostat (source) :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

avec $\delta S_e = \delta Q/T_{source}$ (entropie d'échange avec une source) et $\delta S_c \geq 0$ (entropie créée au sein du système)

L'entropie constitue une mesure du désordre. Elle quantifie le nombre de micro-états accessibles au système, *i.e.* le nombre de façon d'organiser les particules au sein du système. La physique statistique donne une expression reliant entropie et nombre de micro-états accessibles au système Ω *via* la formule de Boltzmann :

$$S = k_B \ln \Omega$$

La présence d'une inégalité dans l'expression du 2^e principe implique un sens de variation obligé pour l'entropie créée : le 2^e principe est un principe d'évolution.

Pour une transformation réversible (cas rare) $\delta S_c = 0$. On a alors $dS = \delta Q/T$ (le caractère réversible implique l'équilibre thermique avec la source à tout stade de la transformation : $T_{source} = T$).

Pour une transformation adiabatique $dS = \delta S_c \geq 0$: l'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.

Comme l'entropie est une mesure du désordre, elle est la plus faible quand le système est le plus ordonné possible. Ceci constitue la base du 3^e principe de la thermodynamique :

L'entropie d'un corps pur cristallisé tend vers 0 J.K^{-1} lorsque sa température tend vers 0 K .

1.2. Identités thermodynamiques

On cherche un lien entre les grandeurs énergétiques (U et H) et l'entropie.

L'application du 1^{er} principe à une transformation élémentaire nous laisse le choix du chemin suivi puisque l'énergie interne est une fonction d'état. En particulier, on peut choisir d'exprimer dU à l'aide d'un chemin réversible :

$$dU = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev}$$

$$\text{avec } \delta W_{rev} = -P_{ext}dV = -PdV \quad (P_{ext} = P \text{ pour une transformation réversible}) \text{ et } \delta Q_{rev} = TdS$$

d'où :

$$dU = -PdV + TdS \quad (1^{\text{ère}} \text{ identité thermodynamique})$$

N.B. Cette expression reste valable même si la transformation est irréversible puisque le choix du chemin est libre ! On note tout de même qu'il faudra ajouter des termes si le système dépend d'autres variables (avancement d'une réaction, présence d'un travail électrique, etc.)

Cette expression montre que U dépend des variables V et S . $U_{(V,S)}$ est appelée fonction caractéristique du système. Par la connaissance de cette fonction, on accède à toutes les propriétés thermodynamiques du système, notamment à son équation d'état.

On note que P et V sont étroitement liés par cette expression. De même pour S et T . On parle de variables conjuguées.

$H_{(P,S)}$ constitue également une fonction caractéristique du système : on inverse les rôles de P et V . Cette inversion des rôles est appelée transformée de Legendre : on additionne (ou on soustrait) à une fonction caractéristique un produit de deux variables conjuguées.

$$H = U + PV$$

$$\Rightarrow dH = dU + VdP + PdV$$

en utilisant la 1^{ère} identité thermodynamique, on a :

$$dH = VdP + TdS \quad (2^{\text{e}} \text{ identité thermodynamique})$$

La transformée de Legendre permet de construire d'autres fonctions caractéristiques dont les propriétés seront intéressantes selon la situation expérimentale envisagée (l'intérêt de H a déjà été noté pour les transformations monobares). L'entropie n'étant pas une grandeur facile à maîtriser expérimentalement, on cherche à inverser les rôles de T et S (variables conjuguées). On définit pour ceci l'enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) :

$$G = H - T.S$$

$$\Rightarrow dG = dH - SdT - TdS$$

avec la 2^e identité thermodynamique, il vient :

$$dG = VdP - SdT \quad (4^{\text{e}} \text{ identité thermodynamique})$$

L'enthalpie libre est la grandeur énergétique (extensive) pratique du chimiste qui a une action contrôlée sur T et P .

Attention ! Ces expressions sont valables en l'absence de réaction puisqu'elles ne font pas intervenir la variable d'avancement (ou les variables de composition)

1.3. Grandeurs de réaction

Pour un système siège d'une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, comme on l'a envisagé pour U et H , on peut définir des grandeurs de réaction et les grandeurs standard associées pour S et G .

$$\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

On a des expressions analogues pour les grandeurs standard, en s'affranchissant de la contrainte de pression (puisque les états standard sont définis à P°).

En dérivant par rapport ξ l'expression définissant l'enthalpie libre $G = H - T.S$, il vient :

$$\Delta rG = \Delta rH - T\Delta rS \quad \text{et} \quad \Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T\Delta rS^\circ$$

N.B. : dans les études qui suivront, on considèrera que ΔrH° et ΔrS° sont indépendants de la température (approximation d'Ellingham). ΔrG° est donc une fonction affine de la température (en l'absence de changement d'état).

De façon générale, pour une transformation élémentaire liée à une réaction chimique, on peut décrire une grandeur extensive X avec deux jeux de variables : (T, P, n_i) ou (T, P, ξ) dans la mesure où les n_i et ξ sont liés. On a alors :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P} d\xi$$

Du fait de la définition de l'avancement, on en déduit :

$$\sum_i \nu_i X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P} \quad \text{avec } X_i \text{ les grandeurs molaires partielles}$$

Ceci s'applique à S et G :

$$\Delta rS = \sum_i \nu_i S_i \qquad \Delta rS^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

Remarque : les entropies molaires standard S_i° sont dites absolues car elles ne sont pas définies à une constante près du fait du 3^e principe. Ce sont des grandeurs tabulées qui permettent de calculer ΔrS° .

$$\Delta rG = \sum_i \nu_i \mu_i \qquad \Delta rG^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

Remarque :

Les enthalpies libres molaires standard ne sont pas notées G_i , mais μ_i .

On peut définir des enthalpies libres de formation $\Delta_f G^\circ$ de façon analogue aux enthalpies de formation $\Delta_f H^\circ$. La loi de Hess s'applique.

N.B. : $\Delta rG \neq \Delta rG^\circ$ et $\Delta rS \neq \Delta rS^\circ$

En effet, les grandeurs standard ne dépendent que de T alors que ΔrG , ΔrS dépendent de l'avancement de la réaction car S est lié au désordre, donc à la composition.

1.4. Quelques propriétés des identités thermodynamiques

Rappel mathématique :

$$\text{pour une fonction } f(x,y), \text{ on a } df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_x \quad (\text{théorème de Schwarz, ou égalité des dérivées croisées})$$

Appliquons ces propriétés à la 4^e identité thermodynamique étendue au cas des systèmes réactifs :

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

par identification

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi} \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\xi}$$

Le théorème de Schwarz implique

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi} \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\xi}}_{-S}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}}_{\Delta_r G}\right)_{P,\xi}$$

d'où

$$\Delta_r S = -\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_{P,\xi} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = -\frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$$

2. Notion de potentiel chimique

2.1. Systèmes de composition variable et enthalpie libre

Pour un système de composition variable (ouvert ou siège d'une réaction), la 4^e identité thermodynamique s'écrit

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Les enthalpies libres molaires partielles μ_i sont appelées potentiels chimiques des constituants physico-chimiques A_i , grandeur intensive (en J.mol⁻¹).

$$\mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

N.B. : si un constituant est présent dans plusieurs phases, on définit son potentiel chimique dans chaque phase.

Si la composition varie du fait d'une réaction, on rappelle

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

On veillera à ne pas confondre cette propriété avec la relation d'Euler appliquée à l'enthalpie libre :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Remarque :

On comprend que les μ_i soient étroitement liés aux phénomènes chimiques, d'où l'adjectif. Mais pourquoi potentiel ?

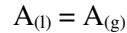
Si on reprend la démonstration de la 4^e identité thermodynamique depuis les deux principes de la thermodynamique, mais sans faire l'hypothèse d'un chemin réversible, il vient

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_c$$

À T et P fixées, on a donc $dG = -T\delta S_c \leq 0$, ce qui implique que G ne peut que décroître et atteindre un minimum à l'équilibre : par analogie avec la mécanique, G se comporte comme une énergie potentielle, d'où le nom des enthalpies libres molaires partielles.

2.2. Potentiel chimique et changements d'état

Un changement d'état peut être modélisé par une équation de réaction. Par exemple, pour l'ébullition :



Lorsque l'équilibre existe, T et P sont fixées simultanément. La 4^e identité thermodynamique devient :

$$dG = \Delta_r G \cdot d\xi = (\mu_g - \mu_l) \cdot d\xi$$

On a noté précédemment que $dG \leq 0$, donc $d\xi$ est de signe opposé à $\mu_g - \mu_l$.

Si $\mu_g < \mu_l$, alors $d\xi > 0$: le système évolue vers la formation du constituant de plus bas potentiel.

À l'équilibre, $dG = 0$ (car il n'y a plus d'entropie créée), ce qui impose l'égalité des potentiels chimiques dans les deux phases :

$$\begin{aligned} \mu_g(T_{eb}) &= \mu_l(T_{eb}) \\ \Rightarrow H_g - T_{eb} \cdot S_g &= H_l - T_{eb} \cdot S_l \\ \Rightarrow \Delta_r S_{eb} &= \frac{\Delta_r H_{eb}}{T_{eb}} \end{aligned}$$

Ceci permet d'évaluer l'entropie de changement d'état à partir de la chaleur latente de changement d'état.

2.3. Expressions du potentiel chimique

2.3.1. Gaz parfait

On cherche une expression de μ^* en fonction de T et P . Pour un gaz pur en système ouvert, la 4^e identité thermodynamique s'écrit :

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

L'identité des dérivées croisées appliquée à l'identité thermodynamique étendue au système ouvert donne :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = V_m^*$$

D'après l'équation d'état, il vient :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{RT}{P}$$

L'intégration de cette expression à T et n fixés entre $P^\circ = 1$ bar et une pression quelconque P conduit à l'expression du potentiel chimique du gaz parfait pur :

$$\mu^*(T, P) = \mu^{GP^\circ}(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

où $\mu^\circ(T) = \mu^*(T, P^\circ)$, potentiel chimique du gaz parfait pur dans son état standard de référence.

On admet l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait i dans un mélange de gaz parfait (nécessairement idéal puisqu'il n'y a pas d'interaction entre particules) :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{GP^\circ}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

2.3.2. Corps condensés

Cas du corps pur :

Comme pour le gaz parfait, on a $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = V_m^*$. Mais contrairement au gaz, V_m^* est quasi

indépendant de la pression sur les plages de pressions envisagées en physico-chimie de laboratoire ou industrielle (modèle des corps condensés incompressibles) :

$$V_m^* = \frac{M}{\rho}$$

L'intégration est alors triviale. Il suffit de définir un état standard qui détermine la constante d'intégration. On choisit l'état du corps condensé sous P° . Il vient :

$$\mu^{cc*}(T, P) = \mu^{cc^\circ}(T) + \frac{M}{\rho}(P - P^\circ)$$

Les variations de μ^* avec P sont souvent négligeable et on aura dans la plupart des cas :

$$\mu^{cc*}(T, P) \approx \mu^{cc^\circ}(T)$$

Cas d'un mélange idéal de corps condensés :

Pour des corps condensés i dans un mélange idéal (solide ou liquide), on admet :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{cc*}(T, P) + RT \ln x_i$$

Remarque : lorsque $x_i \rightarrow 1$, on retrouve le corps condensé pur.

Comme déjà mentionné, $\mu^*(T, P) \approx \mu^\circ(T)$. On a donc l'expression approchée :

$$\mu_i(T, P) \approx \mu_i^{cc^\circ}(T) + RT \ln x_i$$

Mis à part pour l'étude du phénomène d'osmose où la pression est un paramètre critique, on se limitera à l'expression approchée.

2.3.3. Solutions diluées

Dans les solutions diluées, pour le solvant (quasi pur), le modèle développé précédemment convient bien puisque la référence est le corps pur. On retiendra :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P) \approx \mu_{\text{solvant}}^\circ(T)$$

En revanche, pour le soluté, la référence au corps pur est très éloignée de l'état physique et peu pertinente. On choisit l'état standard hypothétique de concentration c° , admettant un environnement analogue à une solution infiniment dilué. On admet alors :

$$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$$

2.4. Activité et potentiel chimique

On remarque que les expressions des potentiels chimiques prennent des formes voisines. On pose donc la forme générale du potentiel chimique :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \ln a_i$$

où a_i est appelée activité du constituant i dans le mélange. Attention, dans cette expression, l'état standard n'est pas toujours le même.

On donne ci-dessous les expressions des activités dans les différents cas exposés précédemment :

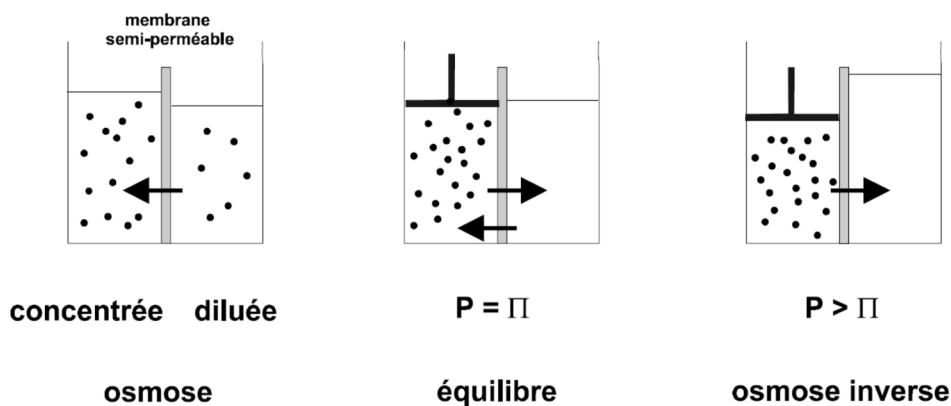
ystème	activité
gaz parfait pur	$a = \frac{P}{P^\circ}$
gaz parfait en mélange idéal	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$
corps condensé en mélange idéal	$a_i = x_i$
solvant	$a_i \approx 1$
soluté en solution diluée	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

2.5 Osmose

L'osmose (du grec ὠσμός, qui veut dire « poussée ») est un phénomène de diffusion de matière à travers une membrane semi-perméable. Lorsque deux solutions sont séparées par une membrane semi-perméable (perméable au solvant mais pas aux solutés), un transfert de solvant se produit de la solution la moins concentrée (milieu hypotonique) vers la solution la plus concentrée (milieu hypertonique) jusqu'à l'équilibre (milieux isotoniques).

De même, quand la membrane sépare du solvant pur et une solution de ce même solvant, un afflux de solvant dans la solution est observé. On appelle pression osmotique Π la surpression qui doit être appliquée à la solution pour empêcher cet afflux de solvant.

Si une pression supérieure à la pression osmotique est appliquée à la solution, le transfert de solvant s'effectue dans l'autre sens. C'est le phénomène d'osmose inverse.



Sources : Wikipedia & G. Hilleriteau, G. Bessy, document de travail, Lycée Montaigne, Bordeaux

Pour expliquer le phénomène, on utilise les potentiels chimiques. On envisage le cas hors équilibre de deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable au solvant, à P et T données :

① solvant + soluté ; ② solvant pur

Les potentiels chimiques du solvant dans les deux compartiments s'écrivent :

$$\mu_{\text{solvant},1}(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^\circ(T) + V_{m \text{ solvant}}(P - P^\circ) + RT \ln x_{\text{solvant},1}$$

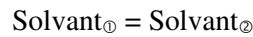
$$\mu_{\text{solvant},2}(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^\circ(T) + V_{m \text{ solvant}}(P - P^\circ)$$

or

$$RT \ln x_{\text{solvant},1} < 0$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{solvant},1}(T, P) < \mu_{\text{solvant},2}(T, P)$$

Si on modélise la transformation du passage du solvant d'un compartiment à l'autre par la réaction



À T et P fixées,

$$dG = \Delta rG d\xi = \left(\mu_{\text{solvant},2}(T,P) - \mu_{\text{solvant},1}(T,P) \right) d\xi$$

On doit avoir $dG < 0$ (cf. §2.1.) donc, étant donnée l'inégalité précédente sur les potentiels du solvant, on a forcément $d\xi < 0$: le solvant passe du compartiment $\textcircled{2}$ vers le compartiment $\textcircled{1}$, *i.e.* du moins concentré vers le plus concentré.

Propriété :

Dans le cas d'une solution de concentration en quantité de matière c , séparée d'un solvant pur par une membrane semi-perméable, on a, à l'équilibre :

$$\Pi = cRT$$

Démonstration :

À l'équilibre, le potentiel chimique du solvant doit être le même dans les deux compartiments :

$$\mu_{\text{solvant}}^*(T,P) = \mu_{\text{solvant}}(T,P + \Pi)$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{solvant}}^\circ(T) + V_{m,\text{solvant}}(P - P^\circ)$$

$$= \mu_{\text{solvant}}^\circ(T) + V_{m,\text{solvant}}(P + \Pi - P^\circ) + RT \ln x_{\text{solvant}}$$

$$\Rightarrow 0 = V_{m,\text{solvant}}\Pi + RT \ln(1 - x_{\text{soluté}})$$

$$\Rightarrow 0 \approx V_{m,\text{solvant}}\Pi - x_{\text{soluté}}RT$$

car $x_{\text{soluté}} \ll 1$

de plus $n_{\text{soluté}} \ll n_{\text{solvant}}$, donc

$$x_{\text{soluté}} \approx \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}}$$

il vient

$$\Pi \approx \frac{n_{\text{soluté}}RT}{n_{\text{solvant}} \cdot V_{m,\text{solvant}}} = cRT$$

2.6. Variations de grandeurs thermodynamiques au cours des transformations

Variation d'enthalpie à T et P fixées :

$$\text{Par définition de } \Delta rH, \text{ on a } \Delta H = \int_0^\xi \Delta rH. d\xi \approx \Delta rH^\circ. \xi$$

Cette méthode de calcul est pratique car $\Delta rH \approx \Delta rH^\circ$ est indépendant de ξ .

Variation d'enthalpie libre :

On pourrait envisager une approche analogue à la précédente, mais la dépendance de ΔrG par rapport à ξ rend le calcul complexe. On utilise plutôt la méthode suivante :

On exprime la variation de G : $\Delta G = G_{\text{fin}} - G_{\text{init}}$

On exprime G_{fin} et G_{init} à l'aide de la relation d'Euler et des potentiels chimiques :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Remarque : cette méthode reste valable même si T et P ne sont pas constants.

Variation d'entropie :

Pour une transformation isotherme, si ΔH et ΔG sont connus (calculés comme précédemment), on a :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Exemple :

On part d'un mélange équimolaire de $C_{(gr)}$ et $O_{2(g)}$ (n moles chacun), à T et P fixées de sorte que l'état final, déterminé par l'équilibre $C_{(gr)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ présente un avancement $n/2$.

$$G_{init} = n_{C,init}\mu_{C,init} + n_{O_2,init}\mu_{O_2,init} = n\mu^\circ_C + n\mu^\circ_{O_2} + nRT \ln \frac{P_{O_2,init}}{P^\circ}$$

$$G_{fin} = n_{C,fin}\mu_{C,fin} + n_{O_2,fin}\mu_{O_2,fin} + n_{CO_2,fin}\mu_{CO_2,fin}$$

$$= \frac{n}{2}\mu^\circ_C + \frac{n}{2}\mu^\circ_{O_2} + \frac{n}{2}RT \ln \frac{P_{O_2,fin}}{P^\circ} + \frac{n}{2}\mu^\circ_{CO_2} + \frac{n}{2}RT \ln \frac{P_{CO_2,fin}}{P^\circ}$$

$$\Rightarrow \Delta G = \frac{n}{2}[\mu^\circ_{CO_2} - \mu^\circ_{O_2} - \mu^\circ_C] + \frac{nRT}{2} \ln \frac{P_{CO_2,fin} \cdot P_{O_2,fin}}{P_{O_2,init}^2}$$

Or $P_{CO_2,fin} = P_{O_2,fin} = \frac{P}{2}$ et $P_{O_2,init} = P$ (constante)

D'où

$$\Delta G = \frac{n}{2}\Delta_r G^\circ + \frac{nRT}{2} \ln \frac{1}{4}$$

Dans ce genre de calcul, les μ° apparaissent mais se simplifient toujours, soit sous forme de $\Delta_r G^\circ$, soit par annihilation lors de soustractions.

3. Équilibres chimiques

3.1. Évolution des systèmes

Pour une transformation d'un système siège d'une réaction $0 = \sum_i \nu_i A_i$, il y a irréversibilité. On se place dans le cas où seule la réaction est source d'irréversibilité (il y a équilibre thermomécanique avec l'extérieur). La 4^e identité thermodynamique s'écrit sous deux formes :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_c$$

$$dG = VdP - SdT + \Delta_r G d\xi$$

Par identification, on a

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta S_c$$

Comme $T > 0$ et $\delta S_c \geq 0$, $\Delta_r G$ et $d\xi$ sont de signes opposés : le 2^e principe impose un sens d'évolution au système.

Conclusion :

- Si $\Delta_r G < 0$, $d\xi > 0$, le système évolue dans le sens de formation des produits.
- Si $\Delta_r G > 0$, $d\xi < 0$, le système évolue dans le sens de formation des réactifs.
- Si $\Delta_r G = 0$, alors $\delta S_c = 0$: il n'y a plus d'irréversibilité, donc le système est à l'équilibre.

3.2. Équilibre et potentiel chimique

On a indiqué précédemment que l'équilibre chimique est défini par $\Delta_r G = 0$

L'enthalpie libre de réaction est liée aux potentiels chimiques :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

En utilisant l'expression générale des potentiels chimiques, il vient :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = \underbrace{\sum_i \nu_i \mu_i^\circ}_{=\Delta_r G^\circ} + RT \ln \underbrace{\prod_i a_i^{\nu_i}}_{=Q}$$

Définition : constante thermodynamique d'équilibre

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

N.B. : la grandeur K° ne dépend que de T .

Avec la définition posée, on exprime l'enthalpie libre de réaction :

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

Propriété : la condition d'équilibre implique

$$K^\circ(T) = Q_{eq}$$

N.B.

- Q peut dépendre de P , mais K° n'en dépend pas. Il ne faut pas confondre Q et Q_{eq} .
- L'évaluation de K° peut se faire à l'aide de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$. L'évaluation de Q peut se faire à l'aide des conditions imposées initialement. On accède ainsi au signe de $\Delta_r G$ et au sens d'évolution du système en direction de l'équilibre.

3.3. Paramètres influençant les équilibres

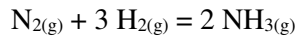
3.3.1. Variance et degrés de liberté

Lorsqu'on veut modifier un avancement de réaction, on peut jouer sur les paramètres intensifs décrivant le système : T , P et fractions molaires des constituants physico-chimiques dans les différentes phases. On ne peut pas imposer plus de paramètres que le nombre de degrés de liberté maximum de l'équilibre. Ce nombre de degrés de liberté maximum est appelé **variance**.

Si on note X le nombre de paramètres intensifs décrivant le système et Y , le nombre d'équations indépendantes reliant les paramètres, la variance est

$$v = X - Y$$

Exemple :



$$X = 5 \{T, P, x_{\text{N}_2}, x_{\text{H}_2}, x_{\text{NH}_3}\}$$

$$Y = 2 \{K^\circ(T) = Q_{eq}, \sum x_i = 1\}$$

d'où $v = 3$. On peut fixer au plus 3 paramètres pour accéder à un avancement donné. Si on en fixe moins, le système sera libre. Si on en fixe plus, l'équilibre ne pourra plus exister. Il y aura **rupture**, *i.e.* disparition d'au moins un constituant dans une phase.

3.3.2. Influence de la température

L'avancement est conditionné par $K^\circ(T)$, donc modifier la température affecte l'avancement. On détermine le sens d'évolution grâce à la relation de Van't Hoff :

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

Démonstration de la relation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{d \left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \right)}{dT} = \frac{1}{R} \left[-\Delta_r G^\circ \cdot \frac{d \left(\frac{1}{T} \right)}{dT} - \frac{1}{T} \cdot \frac{d \Delta_r G^\circ}{dT} \right]$$

or $\Delta_r S^\circ = -\frac{d \Delta_r G^\circ}{dT}$

d'où

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{1}{R} \left[\Delta_r G^\circ \cdot \frac{1}{T^2} + \frac{1}{T} \cdot \Delta_r S^\circ \right] = \frac{1}{R} \left[\frac{\Delta_r G^\circ + T \cdot \Delta_r S^\circ}{T^2} \right] = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Application :

si la réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$)

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$$

donc K° est une fonction croissante de T .

Une augmentation de T depuis une situation d'équilibre (à T_{eq1}) conduit à $K^\circ(T) > K^\circ(T_{eq1})$. On a alors :

$$\Delta_r G = -RT \ln \frac{K^\circ(T)}{Q_{eq1}} = -RT \ln \frac{K^\circ(T)}{K^\circ(T_{eq1})} < 0$$

donc le système évolue vers un nouvel équilibre dans le sens de formation des produits.

3.3.3. Influence de la pression

La pression n'influe pas sur K° , mais Q peut être affecté dans les réactions faisant intervenir des gaz. La modification de P peut donc entraîner $\Delta_r G \neq 0$. Le signe de $\Delta_r G$ indique alors dans quel sens évolue l'avancement par rapport à la situation d'équilibre antérieur.

3.3.4. Influence de la composition

Partant d'une situation d'équilibre, la modification d'une ou plusieurs fractions molaires (par ajout d'un constituant actif ou inerte) entraîne une modification de Q . Comme dans le cas d'une modification de pression vu précédemment, le signe de $\Delta_r G$ indique alors dans quel sens évolue l'avancement par rapport à la situation d'équilibre antérieur.

Un choix de composition initiale peut permettre d'optimiser la fraction molaire d'un produit (*i.e.* obtenir une position optimale de l'équilibre).

Exemple :

$N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} = 2 NH_{3(g)}$ à T et P fixées

$$K^\circ(T) = \frac{x_{NH_3,eq}^2}{x_{H_2,eq}^3 x_{N_2,eq}} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

$$\Rightarrow d \ln K^\circ = 2 \frac{dx_{NH_3}}{x_{NH_3,eq}} - \frac{dx_{N_2}}{x_{N_2,eq}} - 3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2,eq}} = 0$$

On veut que la fraction de NH_3 soit maximale, *i.e.* $dx_{NH_3} = 0$. Il vient :

$$\frac{dx_{N_2}}{x_{N_2,eq}} + 3 \frac{dx_{H_2}}{x_{H_2,eq}} = 0$$

or $\sum_k x_k = 1$

$$\Rightarrow dx_{N_2} + dx_{H_2} + \underbrace{dx_{NH_3}}_{=0} = 0$$

d'où

$$dx_{N_2} \left[\frac{1}{x_{N_2,eq}} - \frac{3}{x_{H_2,eq}} \right] = 0$$

$$\Rightarrow x_{H_2,eq} = 3 \cdot x_{N_2,eq}$$

$$\Rightarrow n_{H_2,init} - 3\xi_{eq} = 3 \cdot (n_{N_2,init} - \xi_{eq})$$

$$\Rightarrow n_{H_2,init} = 3 \cdot n_{N_2,init}$$

Conclusion : pour optimiser la fraction de NH_3 à l'équilibre, il faut des proportions stœchiométriques initiales.

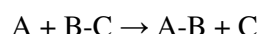
4. Approche thermodynamique des états de transition

4.1. Équation d'Eyring

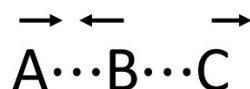
Par principe, les états de transition sont des espèces qui ne peuvent pas représenter une situation d'équilibre car ils ne correspondent pas à des minima de potentiel. Toutefois, la physique statistique permet d'en avoir une approche hors-équilibre conduisant à un formalisme très proche de ce qui a été vu sur les situations d'équilibre.

Cette approche permet d'établir une expression de la constante de vitesse d'un acte élémentaire.

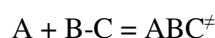
Considérons le cas d'une réaction bimoléculaire :



L'état de transition $A \cdots B \cdots C$ constitue un maximum d'énergie le long du chemin réactionnel. On le note ABC^\ddagger . La vibration de cette entité (à une fréquence faible, ν) conduite à l'éloignement de B et C et au rapprochement de A et B :



La thermodynamique ne s'appliquant pas à l'échelle microscopique, on va considérer une population de molécules réactives $\{A, BC\}$ pour lesquelles on peut définir les grandeurs molaires partielles standard $H^\circ_{\text{réactifs}}$, $S^\circ_{\text{réactifs}}$ et $G^\circ_{\text{réactifs}}$ (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). On étend cette possibilité à l'état de transition et on définit H°_{ET} , S°_{ET} et G°_{ET} . Lors de la réaction, tout se passe comme s'il existait un pseudo équilibre :



À cet équilibre, on associe une constante d'équilibre

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h\nu} \exp\left[\frac{-\Delta r G^\ddagger}{RT}\right] = \frac{[ABC^\ddagger]c^\circ}{[A][BC]}$$

avec $\Delta r G^\ddagger = G^\circ_{ET} - G^\circ_{\text{réactif}}$, enthalpie libre d'activation.

Le terme $\frac{k_B T}{h\nu}$ provient de la partie entropique correspondant au mouvement spécial conduisant à la réaction. L'enthalpie libre d'activation est donc en réalité tronquée d'une part de l'entropie.

$$\Delta r G^\ddagger = \Delta r H^\ddagger - T \cdot \Delta r S^\ddagger$$

$\Delta r H^\ddagger$ et $\Delta r S^\ddagger$ étant définis de façon analogue à $\Delta r G^\ddagger$, avec la partie entropique amputée du désordre dû à la vibration spéciale correspondant à la réaction.

La vitesse de réaction (noté r) conduisant à $A-B + C$ est proportionnelle à la fois à la fréquence de vibration spéciale ν et à la concentration $[ABC^\ddagger]$. Il en résulte :

$$r = \nu [ABC^\ddagger] = \underbrace{\frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{-\Delta r G^\ddagger}{RT}\right]}_{=k} \frac{[A][BC]}{c^\circ}$$

On trouve ainsi une expression de la constante de vitesse. De façon plus générale, on peut montrer l'équation d'Eyring :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{-\Delta r G^\ddagger}{RT}\right] c^{\circ \Delta n^\ddagger}$$

avec $\Delta n^\ddagger = 1 - \text{molécularité}$.

4.2. Interprétation physique des grandeurs d'activation

L'équation d'Eyring se rapproche de l'expression empirique de la loi d'Arrhénius :

$$k = A. \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right]$$

Mais A et E_a sont des constantes dans cette expression. Ceci est une approximation qui reste acceptable sur des plages restreintes de température. Dans une approximation moins grossière, on arrive à

$$A \approx \frac{k_B T}{h} \exp \left[\frac{\Delta r S^\ddagger}{R} \right]$$

$$E_a = \Delta r H^\ddagger + RT$$

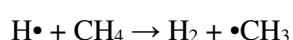
Remarque : dans l'expression de A , il y a un facteur 1 dimensionné, dépendant de l'ordre de la réaction.

La partie E_a correspond bien à des considérations énergétiques, différence entre l'état de transition et les réactifs. Le facteur pré-exponentiel contient l'information des variations entropiques au cours de la réaction.

La constante de vitesse est étroitement liée à la différence d'entropie entre l'état de transition et les réactifs. Plus l'état de transition est contraint en comparaison des réactifs, plus le facteur A est faible car $\Delta r S^\ddagger < 0$.

Exemples :

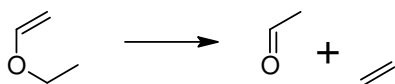
À 500 K, le facteur $\frac{k_B T}{h}$ vaut environ 10^{13} s^{-1} .



$$A \cdot c^\circ = 10^{11,1} \text{ s}^{-1}; \Delta r S^\ddagger < 0$$



$$A = 10^{13} \text{ s}^{-1}; \Delta r S^\ddagger \approx 0$$



$$A = 10^{11,7} \text{ s}^{-1}; \Delta r S^\ddagger < 0$$

On voit que dans le processus bimoléculaire, la perte de désordre dans l'état de transition implique une baisse importante de la valeur du facteur pré-exponentiel A , ce qui n'est pas le cas pour le processus monomoléculaire de déshydrogénation.

Pour la 3^e réaction, l'état de transition est cyclique, ce qui est une contrainte forte par rapport à la souplesse de la chaîne dans le réactif : $A \ll 10^{13} \text{ s}^{-1}$ dans ce cas-là.

Le principe d'action des catalyseurs joue sur deux aspects. Par la création d'un chemin de réaction multi-étapes, il génère des actes élémentaires où

- la partie enthalpique (et énergétique) est abaissée par rapport au cas non-catalysé ;
- les contraintes entropiques sont réparties sur les étapes dont le coût énergétique est faible.

Il en résulte pour chaque acte élémentaire une constante de vitesse plus forte que celle du processus non catalysé. Globalement, la réaction est accélérée.

Exemple :

La fixation d'un ion H^+ sur une cétone est coûteuse pour l'entropie mais pas pour l'enthalpie : l'acte élémentaire est rapide.

La cétone activée subit une Ad_N avec un faible coût enthalpique pour un coût entropique équivalent au processus non catalysé.

Il en résulte que l' Ad_N acido-catalysée est plus rapide que le processus non-catalysé.