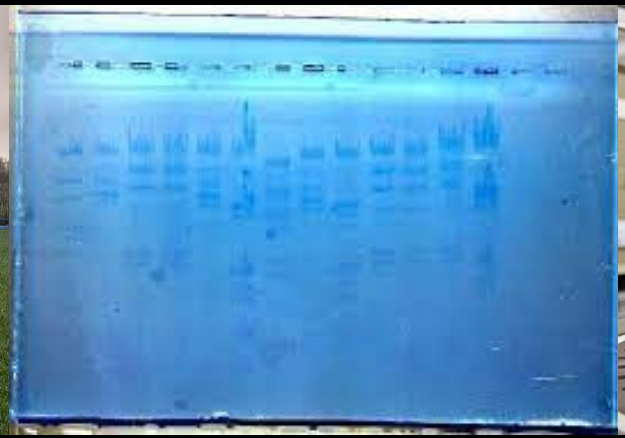
Brian BERNARD

Application du second principe

Niveau : MP



Pré-requis :

-Définition de l’enthalpie libre, différentiation,théorème d’Euler
-Définition du potentiel chimique, expression en fonction de l’activité

-Premier et second principe de la thermodynamique
-Activité chimique
-État standard

Attendus du programme

8. Thermodynamique de la transformation chimique

La transformation de la matière a été abordée au début de la classe de MPSI ; les changements d'état du corps pur ont été évoqués et le critère d'évolution d'un système chimique en transformation a été présenté sans être démontré. Ce dernier a été utilisé au travers de l'étude de l'évolution des systèmes chimiques, étude restreinte au cas où une seule réaction modélise la transformation.

Le but de cette partie est double : d'une part aborder les transferts thermiques d'un système engagé dans une transformation chimique, et d'autre part établir et utiliser le critère d'évolution spontané d'un système chimique, ce qui nécessite l'introduction de la fonction G et du potentiel chimique.

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln(a_i)$ qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure ou dans un mélange dans le cas de solutions aqueuses très diluées ou de mélanges idéaux de gaz parfaits, avec référence à l'état standard.

Les grandeurs standard de réaction sont introduites. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température. D'une part, le calcul de ces grandeurs à 298 K à partir de tables de données thermodynamiques rend possible, pour un système engagé dans une transformation physico-chimique, une estimation du transfert thermique qui peut être confrontée à l'expérience. D'autre part, les grandeurs standard de réaction permettent la détermination de la valeur de la constante thermodynamique K° caractéristique d'une réaction, valeur qui était simplement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition du système physico-chimique en fin d'évolution.

Pour un système en équilibre, le calcul de la variance permet, *via* l'identification méthodique des variables intensives de description, une caractérisation de l'état intensif de celui-ci par la détermination de son « nombre de degrés de liberté ». L'utilisation du théorème de Gibbs ne relève pas du programme.

La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée, le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé par le signe de $\Delta_r G$.

Enfin, l'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'une synthèse. L'étude de tout ou partie d'une unité de synthèse industrielle est conduite à l'aide d'une approche documentaire.

8.2 Application du second principe à la transformation chimique	
Potentiel thermodynamique ; enthalpie libre d'un système.	Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique.	Citer l'expression de la différentielle de G ; distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction G et 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.
Enthalpie libre de réaction. Enthalpie libre standard de réaction. Relation entre $\Delta_r G$, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r ; évolution d'un système chimique. Entropie molaire standard absolue. Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à p et T fixées. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction, dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.
Constante d'équilibre ; relation de Van't Hoff. Relation entre $\Delta_r G$, K° et Q_r.	Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction. Prévoir le sens d'évolution à p et T fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et K°.

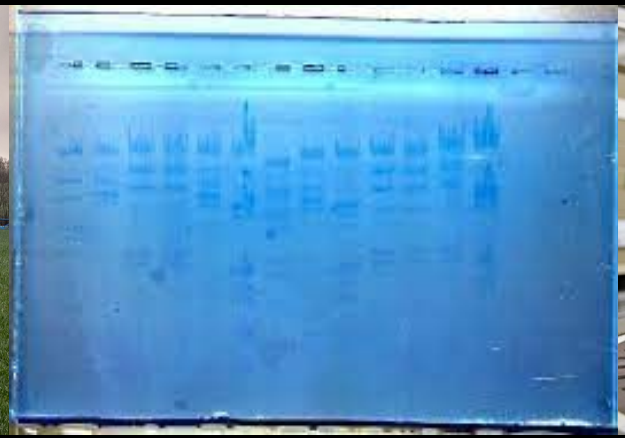
Attendus du programme

État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque. Déterminer la valeur d'une constante d'équilibre thermodynamique d'une réaction par combinaison de constantes d'équilibres thermodynamiques d'autres réactions. 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. **Mettre une œuvre une démarche expérimentale pour déterminer la valeur d'une constante d'équilibre en solution aqueuse.**
Caractérisation de l'état intensif d'un système en équilibre : nombre de degrés de liberté (variance) d'un système à l'équilibre.	Reconnaître si une variable intensive est ou non un paramètre d'influence d'un équilibre chimique. Recenser les variables intensives pertinentes de description du système à l'équilibre pour en déduire le nombre de degrés de liberté de celui-ci.
Optimisation d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur sens d'évolution pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. **Approche documentaire** : à partir de documents décrivant une unité de synthèse industrielle, analyser les choix industriels, aspects environnementaux inclus.

Brian BERNARD

Application du second principe

Niveau : MP



I.1) Rappels

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

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

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

I.1) Rappels

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

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

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

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RTln(a_i)$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i \text{ d'après le théorème d'Euler}$$

I.2) Sens d’évolution spontané

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \underbrace{\sum_i \mu_i \nu_i \mathrm{d}\xi}_{=\Delta_r G \mathrm{d}\xi}$$

I.2) Sens d'évolution spontané

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \underbrace{\sum_i \mu_i \nu_i \mathrm{d}\xi}_{=\Delta_r G \mathrm{d}\xi}$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) - \mathrm{d}(TS) = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \Delta_r G \mathrm{d}\xi$$

I.2) Sens d'évolution spontané

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \underbrace{\sum_i \mu_i \nu_i \mathrm{d}\xi}_{=\Delta_r G \mathrm{d}\xi}$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) - \mathrm{d}(TS) = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \Delta_r G \mathrm{d}\xi$$

$$\delta W + \delta Q + P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S = \Delta_r G \mathrm{d}\xi$$

I.2) Sens d'évolution spontané

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \underbrace{\sum_i \mu_i \nu_i \mathrm{d}\xi}_{=\Delta_r G \mathrm{d}\xi}$$

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) - \mathrm{d}(TS) = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \Delta_r G \mathrm{d}\xi$$

$$\delta W + \delta Q + P\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S = \Delta_r G \mathrm{d}\xi$$

Si $\delta W = \delta W_{pression} = -P\mathrm{d}V$ alors d'après le second principe :

$$-T\delta S_{créé} = \Delta_r G \mathrm{d}\xi$$

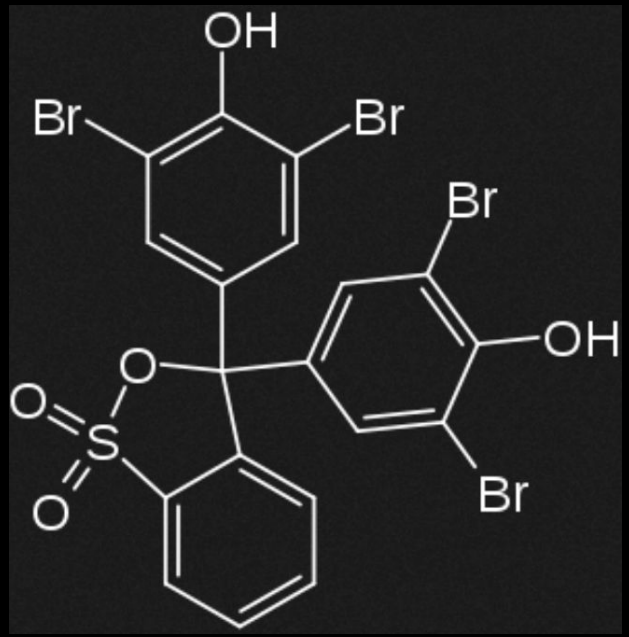
D'où le sens d'évolution spontané d'une réaction :

$$\Delta_r G \mathrm{d}\xi \leq 0$$

II.2) Détermination d’une constante d’équilibre

Zone de virage : 3.0 < pH <4.6

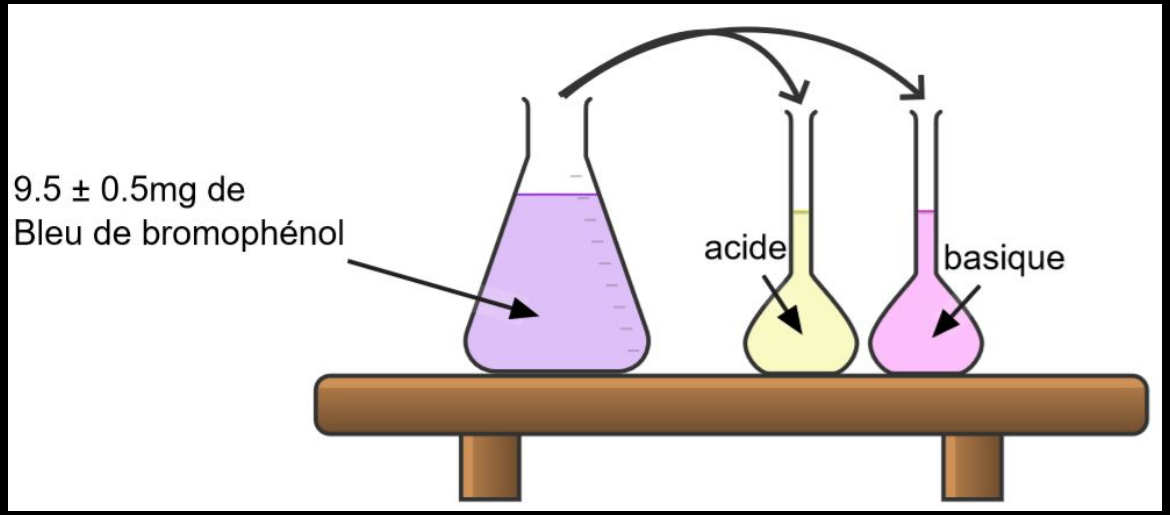
pKa ≃ 4.0

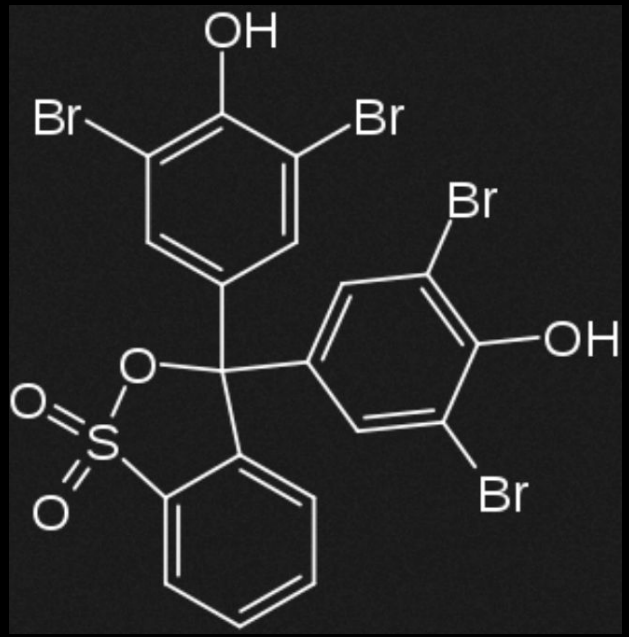


II.2) Détermination d'une constante d'équilibre

Zone de virage : 3.0 < pH <4.6

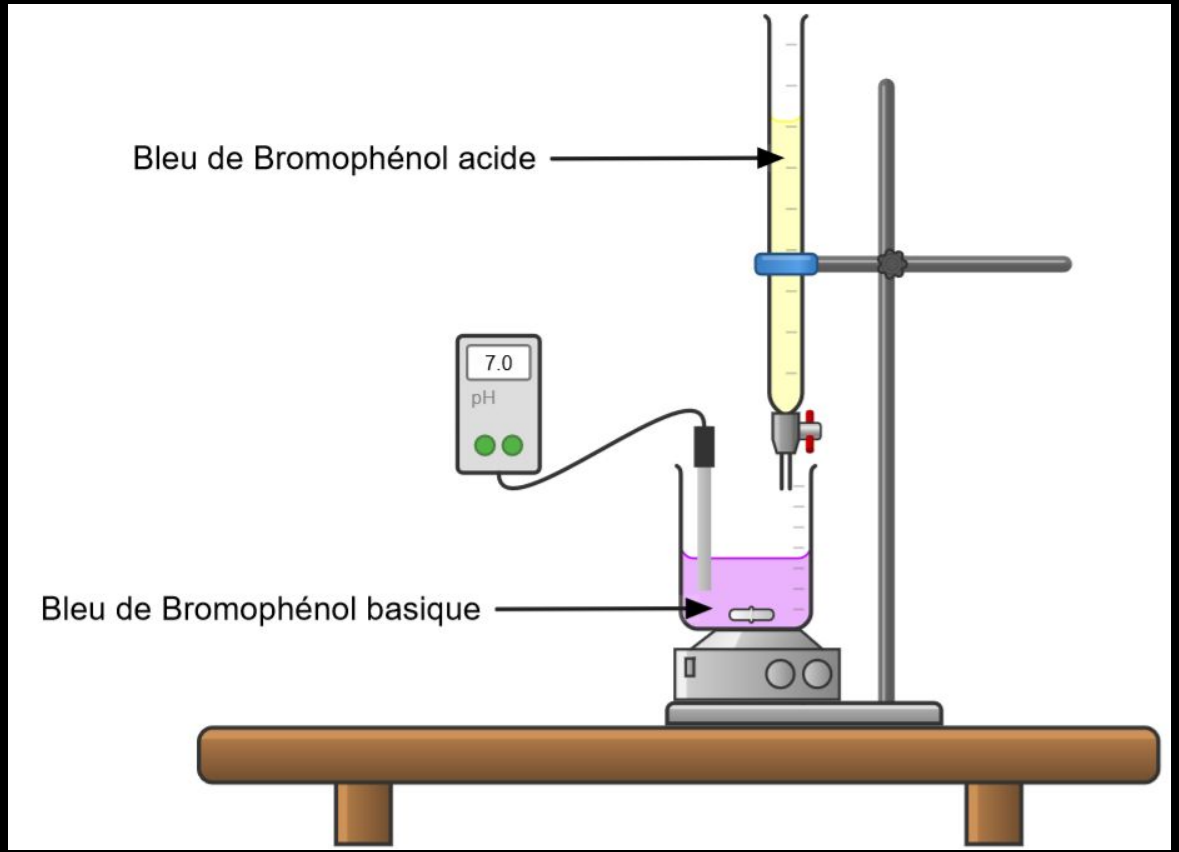
pKa ≃ 4.0





$$[BBP]_0 = C^{te} = [BBPH] + [BBP^-]$$

II.2) Détermination d’une constante d’équilibre

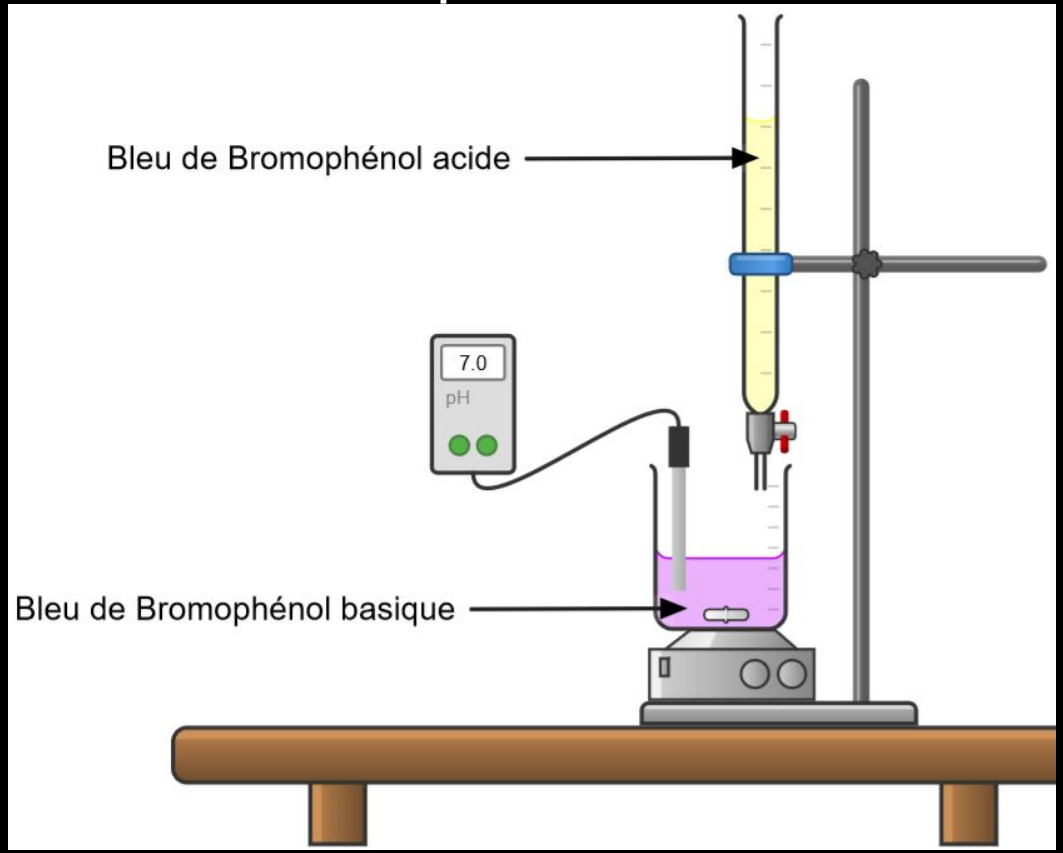


II.2) Détermination d'une constante d'équilibre

$$K_A = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]C^\circ}$$

$$\frac{[H^+]}{K_A C^\circ} = \frac{x_{acide}}{1-x_{acide}}$$

$$pKa - pH = log(\frac{x_{acide}}{1-x_{acide}})$$



II.2) Détermination d'une constante d'équilibre

Or d'après la loi de Beer-Lambert :

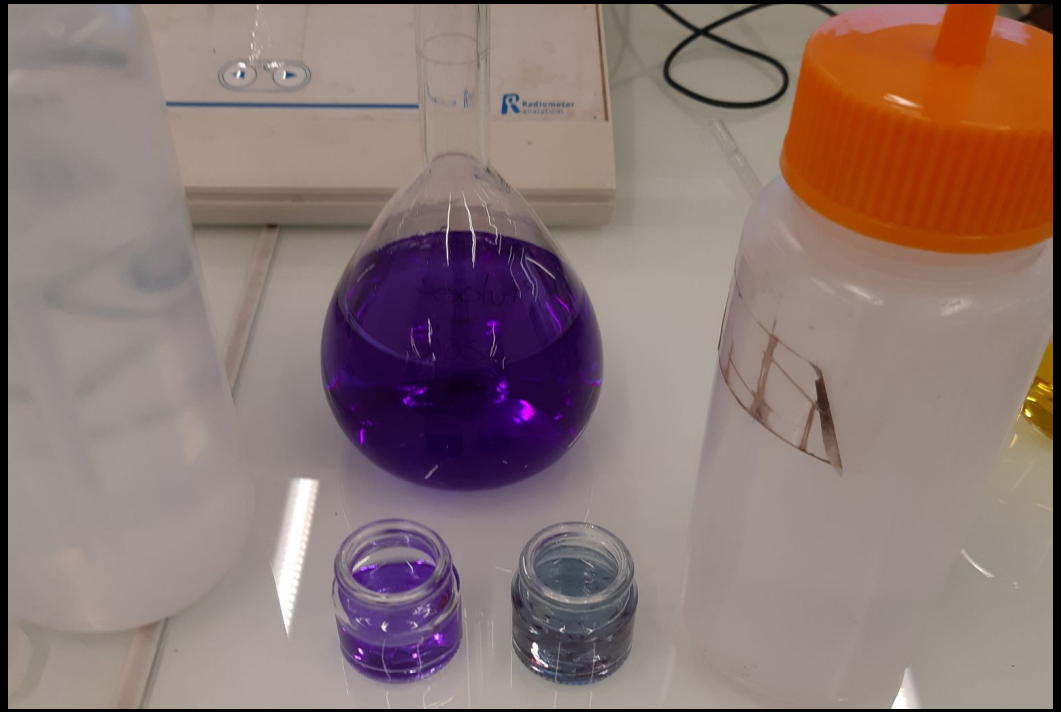
$$A(\lambda) = \epsilon_a(\lambda) l [BBP]_0 x_{acide} + \epsilon_b(\lambda) l [BBP]_0 (1 - x_{acide})$$

II.2) Détermination d'une constante d'équilibre

Or d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \epsilon_a(\lambda) l [BBP]_0 x_{acide} + \epsilon_b(\lambda) l [BBP]_0 (1 - x_{acide})$$

D'où : $\frac{x_{acide}}{1-x_{acide}} = \frac{A_{sol \circ a} - A(x_{acide})}{A(x_{acide}) - A_{sol \circ b}} \forall \lambda$

$$f(pH) = log(\frac{A_{sol \circ a} - A(x_{acide})}{A(x_{acide}) - A_{sol \circ b}}) = pKa - pH$$

II.2) Détermination d’une constante d’équilibre