
B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

Création d'entropie lors d'une réaction chimique

par Madeleine SONNEVILLE
Lycée Lakanal - 92330 Sceaux

Les exercices de thermodynamique chimique poussent rarement le raisonnement thermodynamique jusqu'au stade du calcul des variations des fonctions thermodynamiques entre l'état initial et l'état final du système, et encore moins jusqu'à celui du calcul de l'entropie créée.

Et pourtant, le déroulement de la réaction chimique fournit une occasion de plus de faire comprendre ce que sont :

- la variation d'entropie ΔS ,
- le terme d'échange Q/T ,
- le terme de création d'entropie, lié à l'irréversibilité interne au système que constitue le déroulement de la réaction chimique.

L'exercice ci-après, quoiqu'un peu abstrait sans doute, se propose de contribuer à l'élucidation des rapports entre toutes ces quantités. Il trouve sa place au même titre que des exercices plus classiques de thermodynamique physique relatifs à :

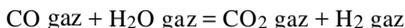
- la création d'entropie dans une détente de Joule (irréversibilité interne liée à un phénomène de diffusion),
- la création d'entropie dans la mise en équilibre thermique d'une tige évoluant de manière adiabatique à partir d'un état initial où la température est inhomogène (irréversibilité interne liée à un phénomène de conduction thermique).

Il permet enfin de «jeter un pont» supplémentaire entre physique et chimie.

B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQUE – B.U.P. PRATIQU

Application des deux principes à la réaction chimique

Dans un récipient de volume invariable placé dans un thermostat à la température $T = 1000^{\circ}\text{C} = 1273 \text{ K}$, on introduit $n = 0,200$ mol de monoxyde de carbone CO et $n' = 0,500$ mol de vapeur d'eau qui réagissent selon la réaction d'équation-bilan :



Le mélange gazeux est considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits dont la pression initiale est $P = 0,500$ bar. On donne, en fonction de la température T en Kelvin :

$$\Delta_r G^{\circ}(T) \text{ en } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -35,99 + 32,01 \cdot 10^{-3} T$$

- 1 - Calculer la constante d'équilibre à 1273 K.
- 2 - Montrer que les quantités $\Delta_r S^{\circ}(T)$ et $\Delta_r H^{\circ}(T)$ sont indépendantes de la température et calculer leur valeur numérique.
- 3 - Exprimer (tableau) en fonction de l'avancement de réaction ξ et de la pression initiale P les quantités de matière et les pressions partielles des divers constituants. En déduire l'expression de l'affinité chimique pour un avancement ξ .
- 4 - Déterminer la valeur ξ_{equ} de l'avancement à l'équilibre.
- 5 - Calculer la variation d'enthalpie ΔH du mélange entre l'état initial et l'état d'équilibre. Quelle est la signification concrète de cette quantité ?
- 6 - Rappeler l'expression du petit accroissement dG de la fonction enthalpie libre du système en variables P , T et ξ . En déduire la variation d'enthalpie libre ΔG du système au cours de la réaction chimique (on pourra utiliser les possibilités numériques de la calculette), puis les variations d'entropie ΔS et d'énergie interne ΔU .
- 7 - Pouvait-on prévoir a priori le signe de l'une ou l'autre des quantités précédentes ? Laquelle et pourquoi ?
- 8 - Quelle est l'entropie créée dans le système lors du déroulement de cette réaction ?

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$