

LES OUTILS THERMODYNAMIQUES DE L'EVOLUTION

FICHE RESUMEE

I- RAPPEL 1° PRINCIPE : FONCTIONS U ET H

1- Energie interne U

1° principe : $\Delta U = Q + W = 0$ si isolé ou $dU = \delta Q - PdV = 0$ si isolé

2- Enthalpie : $H = U + PV$

$\Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP$

$\Rightarrow$ 1° principe à P constante : $\Delta H = Q_P$ ou $dH = \delta Q_P$ transformation ADIABATIQUE : $\Delta H = 0$ ou $dH = 0$

Outils de calcul : $\Delta H_{T,P} = \Delta H_\chi = \Delta_r H^\circ \cdot \xi$ et $\Delta H_{P,ni} = \Delta H_\phi = C_{p,i} \Delta T$

$\Rightarrow$ décomposer les transformations en

- Etape(s) à T = Cte, et variation des n_i par REACTION CHIMIQUE, (tableau bilan) : $\Delta H_\chi = \Delta_r H^\circ \cdot \xi$
- Etapes(s) $n_i = \text{Cte}$, et variation de T par transformation PHYSIQUE : $\Delta H_\phi = C_{p,i} \Delta T$

$\Rightarrow$ faire un **BILAN THERMIQUE** : $\Delta H = \text{Somme des } \Delta H_\chi \text{ et des } \Delta H_\phi = 0$

Calcul de $\Delta_r H^\circ$: **Loi de Hess** : $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_i^- \cdot \Delta_f H^\circ_i$ **kJ.mol⁻¹** ν_i^- étant le coefficient stœchiométrique algébrique (>0 si i produit ou <0 si i réactif)

Calcul de C_p : $C_p = \sum n_i \cdot C_{p,i} + C_{p,\text{matériel}}$ **J.K⁻¹.mol⁻¹** n_i étant le nbre de moles (>0) de l'espèce présente
« matériel » regroupant l'enceinte,
le thermomètre, le système d'agitation etc...

3- Propriétés des fonctions d'état

$$\heartsuit 1 \quad \Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$$

$$\heartsuit 2 \quad dX = \sum_{\varepsilon_i} \left(\frac{\partial X}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon_j} \cdot d\varepsilon_i$$

$$\heartsuit 3 \quad X = \sum_{n_i} n_i \cdot x_i \quad \text{où } x_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{n_j} \text{ est la grandeur molaire partielle de X par rapport à i}$$

II- SECOND PRINCIPE : FONCTIONS S ET G

1- Entropie S

L'entropie d'un système isolé augmente spontanément car liée au DESORDRE. **S en J.K⁻¹.mol⁻¹**

Second principe : $\Delta S \geq 0$ ($\Delta S = 0$ si équilibre) pour un système isolé ou **$dS \geq 0$**

Troisième principe: **$S^\circ(0K) = 0 \Rightarrow S^\circ(T \neq 0K) > 0$**

1-a Conception statistique de la fonction entropie :

$$S = k \cdot \ln(\omega)$$

1-b Conception thermique de la fonction entropie :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad (\text{entropie d'échange + entropie d'évolution irréversible interne})$$
$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad \delta_i S \geq 0 \quad (= \text{second principe en conception thermique})$$

=> Pour un système monotherme non isolé, $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ (inégalité de Clausius)

2- Enthalpie libre G = H – TS et enthalpie libre de réaction Δ_rG

$G = H - TS \Rightarrow$ pour une transformation à T et P = Cte **$dG_{T,P} \leq 0$ (= 2nd principe à T et P Cts)**
(démonstration à connaître) Système non isolé

Notation : $\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = \Delta_r G(T,P)$ **$\Delta_r G(T,P) = 0$ si équilibre**

=> $dG = \Delta_r G(T,P) \cdot d\xi \Rightarrow$ second principe : **$\Delta_r G(T,P) \cdot d\xi < 0$**

=> $\Delta_r G(T,P) < 0 \Rightarrow d\xi > 0 \Leftrightarrow$ sens direct

=> $\Delta_r G(T,P) > 0 \Rightarrow d\xi < 0 \Leftrightarrow$ sens indirect

III- CALCULS DE DG, ΔG ET Δ_RG : LA NECESSITE DU POTENTIEL CHIMIQUE

1- Identités remarquables, potentiel chimique

$$dU = -PdV + TdS \quad ; \quad dH = VdP + TdS \quad ; \quad dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i$$

G fonction d'état =>

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

Notation :

$$\mu_i(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \text{potentiel chimique en J.mol}^{-1}$$

2- Variation d'enthalpie libre en chimie (évolution avec avancement)

$$G = \sum (n_i \cdot \mu_i(T,P))$$

(par définition)

$$\Delta G = G_f - G_i$$

(car fonction d'état)

$$dG_{T,P} = \sum (\mu_i(T,P) \cdot dn_i)$$

(par id remarquable à T et P csts)

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{T,P} = \Delta_r G_{T,P} = \sum (v_i \cdot \mu_i(T,P))$$

3- Expressions du potentiel chimique μ : références et activités

3-A LA DEPENDANCE DU POTENTIEL CHIMIQUE SELON P

$$\mu_i(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \mu_i(T,P)}{\partial P} \right)_T = V_{m_i}(T)$$

(savoir retrouver ou par cœur)

3-B LE POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ PARFAIT

➤ Gaz parfait PUR $\mu^*(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$ (savoir démontrer)

➤ Mélange de gaz parfaits $\mu_i(T,P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$

3-C LES EXPRESSIONS DES POTENTIELS CHIMIQUES DANS LES ETATS CONDENSES

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ) + RT \ln(a_i) \quad V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ) \text{ souvent négligé}$$

Solvant :	$\mu_s^{o*}(T)$	$a_s = 1$	réf corps pur*
Mélange de i et j:	$\mu_i^{o*}(T)$	$a_i = x_i$	réf corps pur*
Soluté i :	$\mu_i^{o*}(T)$	$a_i = x_i$	réf corps pur*
	OU $\mu_i^{o\infty}(T)$	OU $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	réf soluté infiniment dilué

3-D LE FORMULAIRE RESUME DES EXPRESSIONS DU POTENTIEL CHIMIQUE

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i = \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right) \text{ pour un gaz} \\ a_{\text{solvant}} = 1 \\ a_i = x_i \text{ pour un mélange ou pour un soluté en réf corps pur*} \\ a_i = \frac{c_i}{c^\circ} \text{ pour un soluté en réf infiniment dilué} \end{array} \right.$$

si nécessaire, pour étudier l'influence de P en phases **condensées** => rajouter $V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$
surtout pas en phase GAZ