

Thermochimie : 2nd principe

Potentiel chimique

Les différentielles des fct^s d'état extensives U, H et G donnent :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} ; \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_{j \neq i}} ; \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Le plus utilisé est le 3^e car les react et produit sont à T et P ctes.
 μ_i est le grandeur qui module les react de G qd n_i varie.

Rebat^s d'Euler : $G = \sum_i n_i \mu_i$ permet de déterminer l'enthalpie libre d'un mélange à partir de ses compo et des potentiels chimiques de ses constituants.

• L'état standard d'un gaz est l'état du GP associé sous la press standard P° à la température considérée.

Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur ss la press^s P est

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$$

↳ dérivo : Pour un corp pur $dG = VdP - SdT$ soit $d\mu = dG_{m,m} = V_m dP - S_m dT$
alors $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \mu(T, P) = f(T) + RT \ln(P)$ puis le

fct^s $f(T)$ est déterminée en utilisant le condit^s $\mu(T, P^\circ) = \mu^\circ$

Le potentiel chimique d'un gaz parfait μ_i à la pression partielle P_i (fraction molaire en phase gazeuse y_i) dans un mélange idéal est

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(y_i P / P^\circ)$$

$\mu_i^\circ(T) = \mu_i^{\text{sat}}(T, P)$ pot. chimique du GP à la pression standard P° et à la $T^\circ = T$.

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{y_i P}{P^\circ}$$

• Un mélange est idéal si les interactions au sein du syst. et de même nature et de même force qu'au sein des corps purs constituants. Les constituants doivent donc avoir des structures chimiques voisines.

Pour une solut° idéale, le potentiel chimique de chaque constituant s'écrit

$$\mu_i = \mu_i^{\text{sat}}(T, P) + RT \ln(a_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\alpha_i)$$

• Pour une espèce présente dans plusieurs phases, l'équilibre de phase est réalisé pour chaque constituant lorsque son potentiel chimique est identique dans chaque phase.

Si cette égalité n'est pas respectée, il y a transfert de matière de ce constituant de la phase de plus grand potentiel chimique vers celle de plus petit potentiel chimique.

Grandeurs de réaction

• Soit $X(T, P, n_j)$ une grandeur extensive

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

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \left(\sum_i \nu_i X_{m, i}\right) d\xi$$

Le grandeur de react° associée à X est :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T, P} = \sum_i \nu_i X_{m, i}$$

$\nu_i = \text{coeff stochio.}$

- Les grandeurs standard de react sont obtenus à partir des grandeurs tabulées par

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

- L'enthalpie exacte d'un GP au approché d'une phase condensée idéale ne dépend que de T . Pour une réaction se faisant intervenir que des GP et des phases condensées idéales, on a donc $\Delta_r H(T, P, \xi) = \Delta_r H^\circ(T)$.

La validité de ce résultat est admise pour des solut^o dont l'écart à l'idéalité est faible.

↳ à T et P cste $dH = \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ d\xi$ $\Delta \xi = \text{avancement}$

comme $\Delta_r H(T, P, \xi) = \Delta_r H^\circ(T)$ l'intégrat^o donne

$$\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$$

Pour la ξ te enthalpie libre G c'est différent car $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ dépend de ξ, T et P

↳ relat^o d'Euler $\rightarrow \Delta G = RT \sum_k m_k' \ln(a_k'/a_k)$

Equilibre et evol^o d'un syst. chimique

- Dans un syst. siège d'une réaction, l'avancement élémentaire est $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$.

La différentielle de l'enthalpie libre peut apparaître d'affinité chimique A

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi = VdP - SdT - Ad\xi$$

$$A = -\Delta_r G = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = - \sum_i \nu_i \mu_i$$

En exprimant les potentiels chimiques $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$, l'affinité chimique

depend:

$$\Delta A = A^\circ - RT \ln(Q) \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q)$$

avec $A^\circ = -\sum \nu_i \mu_i^\circ = -\Delta_r G^\circ$ affinité chimique standard et $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$ quotient réactionnel.

Soit un syst. de température T et de masse P négl. d'une réaction chimique pour laquelle on considère une variat° élémentaire pour une évolut° monobare et monotherme. Les 2 principes de la thermo s'écrivent:

$$\left. \begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q = -P_e dV + \delta Q_{\text{tech}} \\ dS &= \delta S_{\text{sch}} + \delta S_{\text{ca}} = \frac{\delta Q_{\text{tech}}}{T} + \delta S_{\text{ca}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow dU - T_e dS + P_e dV = -T_e \delta S_{\text{ca}}$$

En posant $G^* = U + P_e V - T_e S$ alors $dG^* = dU + P_e dV - T_e dS$ puis $dG^* = -T_e \delta S_{\text{ca}}$
Or $dG = V dp - S dT - A d\xi$ mais pour une évolut° isobare et isotherme $dG = -A d\xi$
 G^* et G étant des fct d'état, pour une évolut° isobare et isotherme $dG = dG^*$
d'où

$$A d\xi = T \delta S_{\text{ca}} \geq 0$$

Ce qui permet de justifier les condit° d'évolut° spontanée (donc irréversible) et d'éq. d'un syst. La création d'entropie est due à l'irréversibilité chimique.

La condit° d'évolut° spontanée d'un syst. chimique est $A d\xi > 0$

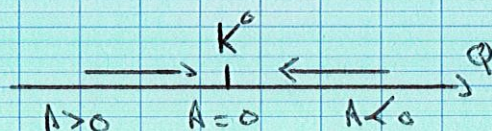
Si $A > 0$, le syst. évolue spontanément dans le sens direct

Si $A < 0$, le syst. " " " " " retour

La condit° d'équilibre est $A = 0$ soit $A = -\Delta_r G^\circ - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{\text{eq}} = 0$

La cste d'éq. $Q_{\text{eq}} = \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)_{\text{eq}} = K^\circ(T) = \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$ ne dépend que de T

A s'exprime en fct° de $K^\circ = A = RT \ln(K^\circ/Q)$



• Relation de Van't Hoff

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

Dans l'hyp. où l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^{\circ}$ est constante sur l'intervalle $[T_1, T_2]$ il vient

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K^{\circ} = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

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