

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

1 Potentiel chimique

1.1 Définition

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un système est :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j(j \neq i)} \quad \text{en } J \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.2 Enthalpie libre

Appellée aussi énergie libre de Gibbs

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad \text{en } J$$

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

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(j \neq i)} \quad \text{enthalpie libre molaire partielle}$$

$$G(T, P, n_1, \dots) = \sum_{\text{phases } j} \sum_{\text{cons. } i} \mu_{ij} n_{ij}$$

$$U = \sum_i \mu_i n_i + TS - PV$$

Pour une transformation isobare isotherme, G est minimal à l'équilibre. On dit que G est un potentiel thermodynamique pour une transformation isotherme isobare.

1.3 Équilibre de phases

Équilibre physique entre phases : chaque constituant a le même potentiel chimique dans toutes les phases. L'évolution se fait de la phase ayant le potentiel chimique le plus élevé vers la phase ayant le potentiel chimique le plus faible.

Pour un système diphasique (phases α et β) : $\mu_\alpha = \mu_\beta$ à l'équilibre.

1.4 Grandeurs molaires partielles

Soit X une variable d'état extensive. La grandeur molaire partielle associée à X est : $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$

2 Expressions de μ

2.1 Influence de P et T

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} = V_{mi} && \text{volume molaire partiel} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_j} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = -S_{mi} && \text{entropie molaire partielle} \end{aligned}$$

2.2 État standard

C'est un état qui ne dépend que de la température et du constituant :

- Gaz : état standard : gaz parfait pur associé, à T et sous P_0
- Phase condensée : état standard : corps pur associé à T sous P_0
- Soluté : état standard : soluté se comportant comme s'il était infiniment dilué, à $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, à T sous P_0

2.3 Expressions

$$\text{Gaz parfait : } \mu_{GP}(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)$$

$$\text{Mélange de gaz parfaits : } \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P x_i}{P_0} \right)$$

$$\text{Corps pur condensé : } \mu(T, P) \simeq \mu^0(T)$$

$$\text{Mélange idéal condensé : } \mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

$$\text{Solution idéale condensée : solvant : } \mu(T, P) \simeq \mu^0(T) \quad \text{soluté : } \mu(T, P, c_i) = \mu^0(T, c_0) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c_0} \right)$$

2.4 Activité

C'est le nombre a_i tel que $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

$$\text{Gaz parfait pur : } a_i = \frac{P}{P_0}$$

$$\text{Mélange idéal de gaz parfaits : } a_i = \frac{P_i}{P_0}$$

$$\text{Corps pur condensé : } a_i = 1$$

$$\text{Mélange idéal condensé : } a_i = x_i$$

$$\text{Solvant : } a_i = 1$$

$$\text{Soluté : } a_i = \frac{c_i}{c_0}$$

2.5 Coefficient d'activité

Pour les mélanges non idéaux, les gaz non parfait, on définit les coefficients d'activité γ_i par : $\gamma_i = \frac{a_i \text{ (réel)}}{a_i \text{ (idéal)}}$

3 Grandeurs de réaction

3.1 Définition

Soit la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$. La grandeur de réaction associée à la variable d'état X est : $\Delta_r X = \sum_i \nu_i X_i$ (X_i la grandeur molaire partielle).

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \Delta_r X d\xi$$

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

3.2 Grandeurs molaires standard

Entropie molaire standard : $S_{m_i}^0(g) \gg S_{m_i}^0(l) > S_{m_i}^0(s)$

Enthalpie molaire standard : $H_{m_i}^0(T)$

Enthalpie libre molaire standard : potentiel chimique standard $\mu_i^0(T)$.

Capacité thermique molaire standard à P constante : $C_{pm}^0 = \frac{dH_{m_i}^0(T)}{dt}$

$$\mu_i^0 = H_{m_i}^0 - T S_{m_i}^0 \quad \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right) = -S_{m_i}^0$$

$$\frac{d\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)}{dT} = \frac{-H_{m_i}^0}{T^2} \quad \frac{dS_{m_i}^0}{dT} = \frac{C_{pm}^0}{T}$$

3.3 Grandeurs standard de réaction

Soit la réaction $\sum_i \nu_i A_i = 0$. La grandeur standard de réaction associée à la variable d'état X est : $\Delta_r X^0 = \sum_i \nu_i X_{m_i}^0$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 & \frac{d\Delta_r H^0}{dT} &= \Delta_r C_p^0 & \frac{d(\frac{\Delta_r G^0}{T})}{dT} &= \frac{-\Delta_r H^0}{T^2} \\ \frac{d\Delta_r S^0}{dT} &= \frac{\Delta_r C_p^0}{T} & \frac{d\Delta_r G^0}{dT} &= -\Delta_r S^0 \end{aligned}$$

3.4 Loi de Hess

Si une réaction est combinaison linéaire de plusieurs réactions, ses grandeurs standard de réaction sont les mêmes combinaisons linéaires des grandeurs de réaction.

3.5 Changements d'état

Si un constituant change d'état physique, on introduira la réaction de changement d'état puis on aura les grandeurs de réaction par combinaison linéaire.

Si un constituant change d'état avec la température pour une réaction donnée : $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont discontinues, tandis que $\Delta_r G^0$ est continue.

3.6 Réaction de formation d'un constituant

3.6.1 Définition

C'est la réaction de formation d'une mole de constituant à partir des éléments formant ce constituant pris dans leur état standard de référence à la température considérée. Les grandeurs standard pour la réaction sont les $\Delta_f X^0$.

3.6.2 Grandeurs tabulées

On tabule $C_{pm_i}^0$, $S_{m_i}^0$, $\Delta_f H_i^0$ à 298K, puis on calcule les autres grandeurs avec les relations entre grandeurs de réaction.

4 Évolution d'un système par réaction chimique

4.1 Conséquence du 2nd principe

Pour une transformation monobare monotherme d'un système fermé où les seules forces extérieures sont les forces de pression, G est minimale compte tenu des contraintes restantes.

Remarque : Pour une transformation monotherme isochore d'un système fermé où les seules forces extérieures sont les forces de pression, $F = U - TS$ (énergie libre) est minimale compte tenu des contraintes restantes.

4.2 Affinité chimique

Pour une réaction donnée :

$$\mathcal{A} = - \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) = \left(\frac{-\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -\Delta_r G \quad \mathcal{A}^0 = -\Delta_r G^0$$

$$dG = VdP - SdT - Ad\xi$$

$$\text{Si } F = U - TS, \mathcal{A} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V}$$

4.3 Équilibre chimique

4.3.1 Relation de Guldberg et Waage

Pour une transformation monobare monotherme ou monotherme isochore, $\mathcal{A} = 0$ à l'équilibre chimique.

$$\Delta_r G^0 + RT \ln Q_{eq} = 0 \quad \text{Constante d'équilibre : } K^0 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

$$\text{Relation de Guldberg et Waage : } Q_{eq} = K^0 \quad (Q_{eq} = \prod_i a_i^{\nu_i})$$

Température d'inversion : T_i telle que $K^0(T_i) = 1$

4.3.2 Relation de Van't Hoff

Variations de K^0 avec la température :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

4.4 Sens d'évolution

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{K^0}{Q_{eq}} \right).$$

Si $\mathcal{A}(\xi = 0) > 0$, $Q_{ini} < K^0$, sens \rightarrow

Si $\mathcal{A}(\xi = 0) < 0$, $Q_{ini} > K^0$, sens \leftarrow

4.5 Cas de réaction simultanées

Si le système est le siège de plusieurs réactions, alors quelle que soit la réaction i considérée, à l'équilibre on aura : $\mathcal{A}_i = 0$

4.6 Création d'entropie

$$Ad\xi = T\delta S_c > 0$$

Une réaction chimique *spontanée* est un phénomène irréversible, source de création d'entropie.

5 Loi de déplacement des équilibres

5.1 Position du problème

On considère un système à l'équilibre chimique, et on modifie un de ses paramètres (T , P). Si le système évolue vers un nouvel état d'équilibre, on dit qu'il y a déplacement d'équilibre. Sinon il y a rupture d'équilibre.

5.2 Influence de la température à pression constante

Loi de Van't Hoff : si l'on augmente la température à pression constante, la réaction évolue dans le sens où celle-ci est endothermique.

5.3 Influence de la pression à température constante

Loi de Le Châtelier : si l'on augmentoye la pression à température constante, la réaction évoluoye dans le sens d'une diminution de la quantité de gaz.