



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentils
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique



Objectif

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentils
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Prévoir les conditions d'équilibre d'un système chimique et le sens de déplacement des équilibres chimiques



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

1

Potentiels thermodynamiques



Cas d'un système thermiquement isolé

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Énoncé du second principe :

Pour un système isolé, on postule l'existence d'une fonction « entropie » S extensive telle que $S_f - S_i \geq 0$ (Critère d'évolution)

S est une fonction d'état à l'équilibre.

À l'équilibre S ne peut plus augmenter, elle atteint donc un maximum par rapport à toutes ses variables : $dS = 0$ (critère d'équilibre)

S est un potentiel thermodynamique pour un système isolé

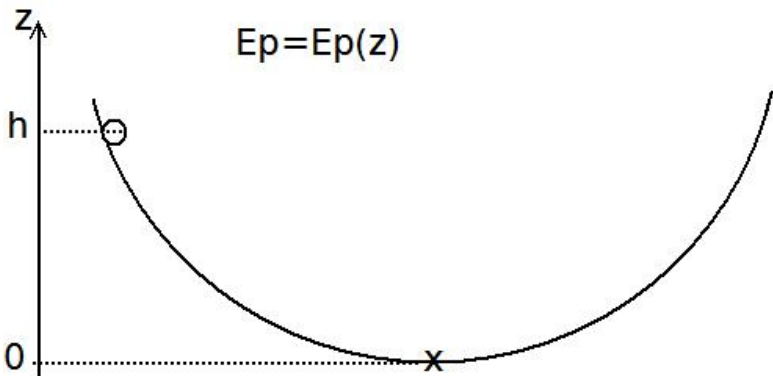


Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction





Conditions d'évolution et d'équilibre d'un système fermé lors d'une transformation isobare et isotherme sans travail utile ($w_u = 0$) : Enthalpie libre.

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Potentiels thermodynamiques

Propriétés du potentiel chimique

Grandeurs standard de réaction

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

.....

.....

.....

.....

Potentiels
thermodyna-
miques

.....

Propriétés du
potentiel
chimique

.....

Grandeurs
standard de
réaction

.....

.....

.....



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Critère d'évolution

Au cours d'une transformation isobare et isotherme, G ne peut que diminuer.

Critère d'équilibre

À l'équilibre, G atteint un minimum par rapport à toutes ses variables.

Potentiel thermodynamique

G est un potentiel thermodynamique pour les systèmes en évolution isobare et isotherme.



Potentiel chimique

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Pour un système en évolution monotherme, monobare, de composition variable (siège d'une réaction chimique)

$$G = f(T, p, \{n_i\})$$

Définition



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentils
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

En thermodynamique, le potentiel chimique d'une espèce chimique correspond à la variation d'énergie d'un système thermodynamique due à la variation de la quantité (nombre de moles) de cette espèce dans ce système. Étroitement lié au deuxième principe de la thermodynamique, le potentiel chimique permet d'étudier la stabilité des espèces chimiques et leur tendance à changer d'état, à réagir chimiquement ou à migrer par diffusion.



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

2

Propriétés du potentiel chimique



Identité thermodynamique

Exprimer l'identité thermodynamique associée à l'enthalpie libre pour un système monophasé fermé sans transformation chimique

.....

.....

.....

.....

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Potentiels thermodynamiques

Propriétés du potentiel chimique

Grandeurs standard de réaction



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Pour un système fermé composé d'un ensemble $A_1, \dots, A_i, \dots, A_n$ de constituant, siège d'une transformation chimique, $G = G(T, p, \{n_i\})$ (Variables de Gibbs) où $\{n_i\}$ désigne l'ensemble des quantités de matières.

Exprimer l'identité thermodynamique associée à G pour ce système

.....

.....

.....

.....



Influence de la température sur le potentiel chimique

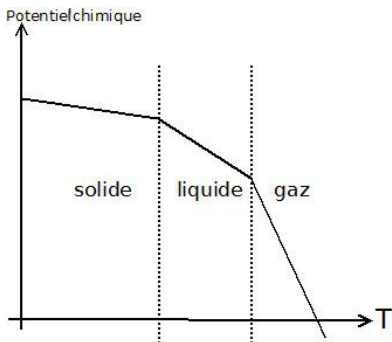
Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} =$$



$$S_{m(s)} < S_{m(l)} \ll S_{m(g)}$$

Quel que soit l'état physique du système le potentiel chimique dépend toujours de la température.



Influence de la pression sur le potentiel chimique

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Expression du potentiel chimique pour un GP

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Généralisation

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentils
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Expression générale du potentiel chimique

	activité	expression du potentiel chimique
mélange de GP		
corps pur en phase condensée		
mélange condensé idéal		
solvant		
soluté		



Application 1 : Calcul de l'enthalpie libre d'un mélange

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Potentiels thermodynamiques

Propriétés du potentiel chimique

Grandeurs standard de réaction

Calculer l'enthalpie libre G d'un volume $V = 1$ L d'un mélange de gaz supposés parfaits constitué de 0.01 mol de $\text{CO}_{2(g)}$ et 0.01 mol de $\text{CO}_{(g)}$ à la température $T = 300$ K.

Données à $T = 300$ K :

$$\mu^\circ_{\text{CO}_{2(g)}} = -458 \text{ kJ/mol} \text{ et } \mu^\circ_{\text{CO}_{(g)}} = -169 \text{ kJ/mol.}$$



Application 2 : Équilibre d'un corps pur sous deux phases

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Potentiers thermodynamiques

Propriétés du potentiel chimique

Grandeurs standard de réaction

On considère une espèce chimique A pouvant exister pure sous deux phases φ_1 et φ_2 selon l'équilibre $A_{\varphi_1} \rightleftharpoons A_{\varphi_2}$.

La phase φ_1 (resp. φ_2) est composée de n_1 (resp. n_2) moles de A avec un potentiel chimique μ_1^* (resp. μ_2^*).

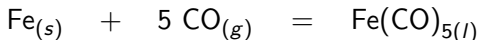
1. Exprimer dG_1 la variation d'enthalpie libre de la phase φ_1 associée à une variation dn_1 de quantité de matière dans la phase φ_1 .
2. Exprimer dG_2 la variation d'enthalpie libre de la phase φ_2 associée à une variation dn_2 de quantité de matière dans la phase φ_2 .
3. Exprimer l'enthalpie libre du système diphasé et en déduire :
 - ▶ un critère d'évolution d'un système diphasé ;
 - ▶ un critère d'équilibre d'un système diphasé.



Application 3 : Évolution d'un système chimique

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Dans un réacteur maintenu à 320 K et à la pression $p = 2.0$ bar, sont enfermés 0.1 mol de $\text{Fe}_{(s)}$ et 1.0 mol de $\text{CO}_{(g)}$. On observe alors la transformation totale :



Calculer ΔH , ΔG et ΔS au cours de cette transformation.

Données à 320 K : $\Delta_r H^\circ = -220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\mu^\circ(\text{Fe}(\text{CO})_{5(l)}) - 5\mu^\circ(\text{CO}_{(g)}) - \mu^\circ(\text{Fe}_{(s)}) = -5 \text{ kJ/mol}$.

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

3

Grandeurs standard de réaction



Enthalpie de réaction (Rappel)

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Pour un système physico-chimique, siège d'une réaction chimique
 $\Delta H = \Delta_r H \xi$ où $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ est l'enthalpie de réaction.

Propriété : Loi de Joule : $\rightarrow \Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$

Intérêt : Pour une transformation mono/isobare $\Delta H = Q$

▶ $\Delta_r H^\circ > 0$ réaction endothermique

▶ $\Delta_r H^\circ < 0$ réaction exothermique

$\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$ où $H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}$ est l'enthalpie mo-
laire partielle.

On détermine les enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formations des espèces chimiques mises en jeu : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$



Entropie de réaction

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Comment calculer une entropie standard de réaction ?

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Potentiels thermodynamiques

Propriétés du potentiel chimique

Grandeurs standard de réaction

Troisième principe

Intérêts :

- ▶ $S_m(T = 0K, p^\circ) = S_m^\circ(0K) = 0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ▶ Les entropies molaires standard sont tabulées
⇒ On calcule $\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$.



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

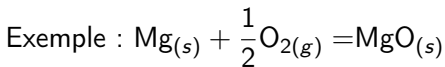
Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

$$\blacktriangleright S^{\circ}_{m,i,(g)} \gg S^{\circ}_{m,i,(l)} > S^{\circ}_{m,i,(s)}$$

$$\Rightarrow \operatorname{sgn}(\Delta_r S^{\circ}) = \operatorname{sgn}\left(\sum_i \nu_{i,(g)}\right)$$

- $\blacktriangleright \sum_i \nu_{i,(g)} > 0$ le désordre augmente au cours de la réaction
- $\blacktriangleright \sum_i \nu_{i,(g)} < 0$ le désordre diminue au cours de la réaction
- $\blacktriangleright \sum_i \nu_{i,(g)} = 0$ le désordre ne varie pratiquement pas au cours de la réaction





Comment calculer une enthalpie libre standard de réaction ?

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

Avec les enthalpies libres standard de formation $\Delta_f G^\circ_i$:

.....
.....

Avec $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$:

.....
.....

Approximation d'Ellingham :



Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r H^\circ$

Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Application
du second
principe de
la thermody-
namique à la
transforma-
tion
chimique

Potentiels
thermodyna-
miques

Propriétés du
potentiel
chimique

Grandeurs
standard de
réaction

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....