

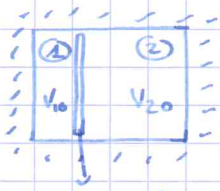
TC3 : APPLICATION DU SECOND PRINCIPLE À LA TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE

I - L'enthalpie libre : potentiel thermodynamique des évolutions isothermes et isobares

1. Notion de potentiel thermodynamique

Fonction donnant une condition d'éq. thermodynamique via un principe d'extremum

→ la nature de la fonction adaptée dépend des conditions exp. imposées : i.e. "paramètres de contrôle" fixés.

ex:  → 2 n₀ mol de GP
→ enceinte adiabatique, indéformable

$$\Delta U = \frac{W_{\text{ext}}}{0} + \frac{Q_{\text{ext}}}{0} = 0 \Rightarrow U = \text{cste}$$

piston mobile
ss frottem^t, diatherme
imperméable

Paramètres de contrôle : U, V, n

• 2nd ppe: $\Delta S = \underbrace{S_e}_0 + S_{cr} \geq 0$ } les seules évolut^o permises sont
telles que S ↑
lorsque S ne peut plus ↑, sys. à l'éq

Ccl: S est le potentiel thermo. adapté (cas des sys. isolés)

Par extensivité: $S = S_1 + S_2$

$T_1 = T_2 = T$ (diatherme) $dS = dS_1 + dS_2$

$dS_i = \frac{dU_i}{T_i} + \frac{P_i}{T_i} dV_i$ donc:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\underbrace{dU_1 + dU_2}_{dU=0} + P_1 dV_1 + \underbrace{P_2 dV_2 - P_2 dV_1}_{\text{variable interne}} \right)$$

$$\Rightarrow dS = \left(\frac{P_1 - P_2}{T} \right) dV_1$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{U, V_2, n} = \frac{P_1 - P_2}{T} \quad S(U, V, n; V_1)$$

A l'éq: $dS = 0 \rightarrow \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 \Rightarrow P_1 = P_2 \Rightarrow V_1 = V_2 = V/2$

ou $dV_1 = 0$ signifie que à l'éq $V_1 = 0$ ou $V_1 = V$: faux.

2. G: potentiel thermodynamique des évolutions isothermes isobares

→ Soit un système physicochimique en évolut^o isotherme isobare de (i) → (f)

Q_p : Evo. permises?

Q_2 : cond. d'éq. thermo?

• 1^e ppe: évo isobare: $\Delta H = Q_p^{\text{ext}}$

• 2nd ppe: $\Delta S = \underbrace{S_e}_0 + S_{cr} = \frac{Q_p^{\text{ext}}}{T} + S_{cr} \geq \frac{Q_p^{\text{ext}}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$
isotherme

$$\Delta S \geq \frac{\Delta H}{T} \quad \text{i.e.} \quad \Delta H - \underbrace{T\Delta S}_{\Delta(TS)} \leq 0$$

seules évo. possibles : $\Delta G \leq 0$

(Cl: (i) les seules évolutions isobares spontanées ($W^{\text{ext}} = 0$) possibles sont telles que $G \searrow$ au cours de l'évo.

(ii) Condⁿ d'éq: A l'éq: G est minimale p.r. à la "bonne" var. interne

→ transfo Ψ/χ : $G(T, P; \xi)$: potentiel thermo approprié.

Cond. d'éq: G minimale / à ξ .

3. Lien entre \mathcal{J}_c et ΔG

→ m^{ême} évo. que en (1.2):

$$\Delta H = Q_p^{\text{ext}}$$

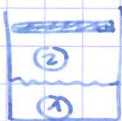
$$\Delta S = \frac{Q_p^{\text{ext}}}{T} + \mathcal{J}_c$$

$$\Rightarrow \mathcal{J}_c = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} = \frac{\Delta(TS) - \Delta H}{T}$$

$$\Rightarrow \mathcal{J}_c = -\frac{\Delta G}{T}$$

II - Étude thermodynamique du changement d'état d'un corps pur.

Hyp: (T, P) fixés



corps pur: A $\begin{cases} \text{en } \Psi(1): n_1 \text{ mol} \\ \text{en } \Psi(2): n_2 \text{ mol} \end{cases}$

1. Enthalpie libre d'un corps pur sous deux phases

$$G \text{ extensive} \Rightarrow G = G_1 + G_2 = n_1 \mu_1^*(T, P) + n_2 \mu_2^*(T, P)$$

2. Condition d'équilibre entre phases

hyp: 2 Ψ coexistent. 1 seule var. interne indép: n_1 par ex

$$G(T, P; n_1) = n_1 (\mu_1^*(T, P) - \mu_2^*(T, P)) + n_2 \mu_2^*(T, P)$$

$$\rightarrow \text{A l'éq: } G \text{ min / à } n_1 \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P} dn_1 = 0$$

→ ou bien $dn_1 = 0$ i.e. $n_1 = 0$ ou $n_1 = n$ → pas éq. entre phases: NON.

$$\rightarrow \text{ou bien } \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P} = 0 \quad \text{i.e.} \quad \mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P)$$

⇒ A l'éq. entre Ψ : $\mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P) \Leftrightarrow f(T, P) = 0$ où $f = \mu_1^* - \mu_2^*$ à l'éq. entre phases

⇒ à l'éq. entre Ψ : P et T non indép: $P_{\text{eq}}(T)$

3. Condition d'évolution d'un corps pur diphasé à (T, P) fixées

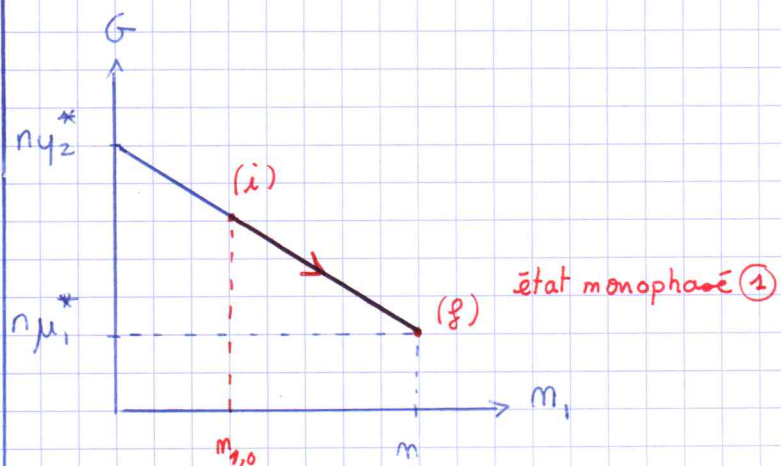
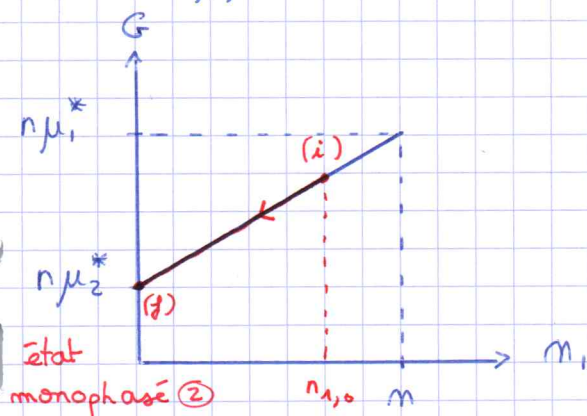
Hyp: pas éq. entre φ (mais 2 φ présentes initialement)

$$\mu_1^*(T, P) \neq \mu_2^*(T, P) \iff P \neq P_{eq}(T)$$

$$\mu_1^* > \mu_2^*$$

$$\mu_1^* < \mu_2^* \implies \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n} = \mu_1^* - \mu_2^* < 0$$

$$\implies \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n} > 0 \quad (\text{c'est un cste } > 0 \text{ car } (T, P) \text{ fixées})$$

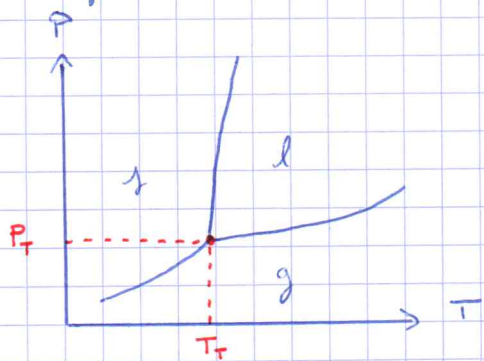


CCl: A l'éq, ne subsiste que la φ de + petit μ .

4. Conséquences sur le diagramme de phases (P, T)

$$(i) \text{ Eq. entre 2 } \varphi \iff \mu_1^*(T, P) = \mu_2^*(T, P) \iff P = P_{eq}(T)$$

lien des pts d'éq. entre les φ (1) et (2) = courbe $P_{eq}(T)$.



courbes d'éq. délimitent des portions du plan (P, T) où le corps pur est monophasé.

(ii) Equilibre triphasé:

$$\mu_g^*(T, P) = \mu_l^*(T, P) = \mu_s^*(T, P) \implies \exists! \text{ pt triple } (P_T, T_T)$$

NB: $p^* C^?$ \rightarrow seulement sur courbe de vap car solide cristallin (ordonné)
 \neq fluide désordonné

IV - Conditions d'évolution et d'équilibre χ d'un mélange réactionnel à (T,P) fixes

1 - Le signe de $\Delta_r G(T, P, \xi) =$ critère d'évolution à (T,P) fixes.

Soit 1 mélange A_1, A_2, \dots engagé ds 1 éq. bilan " $\sum_i \nu_i A_i = 0$ "

$\Rightarrow G(T, P; \xi)$ est le pot. thermo. adapté : à (T,P) fixes

Q: condit° d'évolution du mélange? \rightarrow seules évs possibles tq $G \downarrow$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \Delta_r G(T, P; \xi) \cdot d\xi$$

(i) $\Delta_r G(T, P; \xi) > 0$: cond. d'évo. $d\xi < 0 \Rightarrow \xi$ doit \downarrow
 \hookrightarrow évolut° ds le sens indirect \leftarrow ②

(ii) $\Delta_r G(T, P; \xi) < 0$: évo possible $\Rightarrow d\xi > 0 \Rightarrow \xi$ doit \uparrow
 \hookrightarrow éva. ds le sens direct \rightarrow ①

Cl: signe de $\Delta_r G$ donne sens de la réaction.

2 - Condition d'éq. χ : $\Delta_r G(T, P; \xi_{eq}) = 0$

Q: Condition d'éq d'un mélange réactionnel?

R: A l'éq, $G(T, P; \xi)$ ne peut plus diminuer

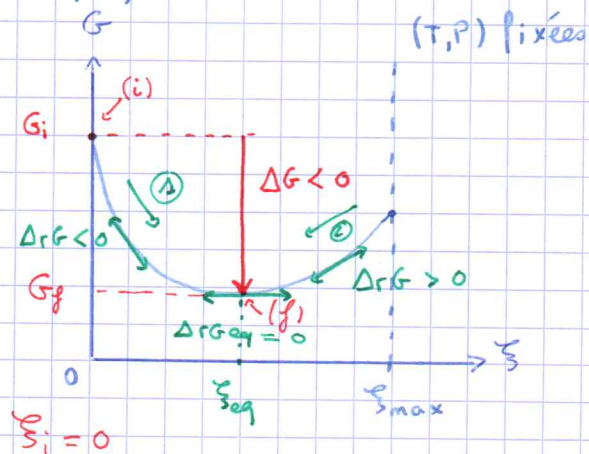
\Rightarrow a atteint son minimum / à ξ : $dG_{eq} = 0$

(i) Eq. chimique : toutes les espèces impliquées ds le bilan st simultanément présentes à l'éq.

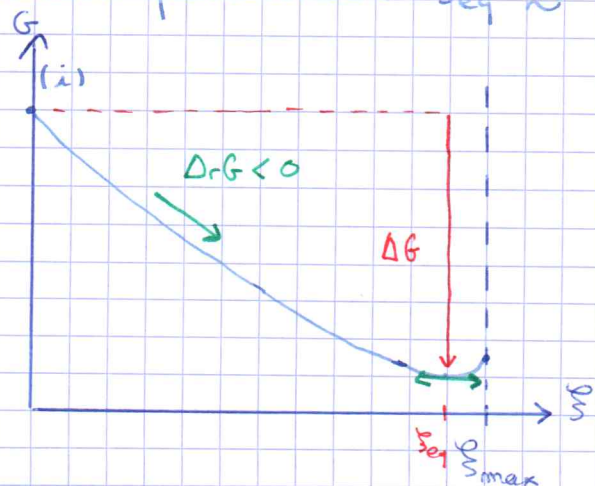
$$\xi_{eq} \in]0, \xi_{max}[$$

$\exists \xi_{eq}, 0 < \xi_{eq} < \xi_{max}, \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right) (\xi_{eq}) = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G(T, P, \xi_{eq}) = 0$
 (cond. d'éq. χ)

\rightarrow profil de $G(\xi)$:



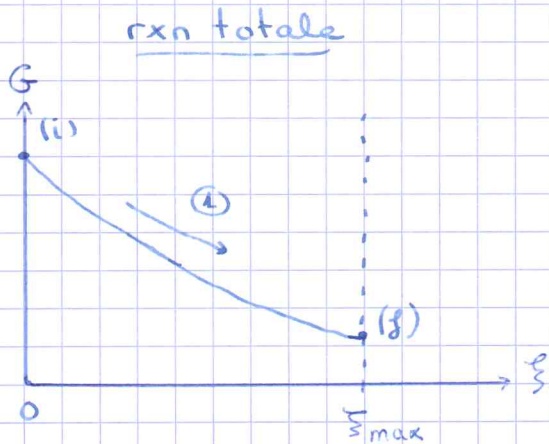
Réaction quasi-totale. $\xi_{eq} \ll \xi_{max}$



(ii) Eq. "non χ ": une (au-) des espèces impliqués ds le bilan a disparu ou ne s'est pas formé à l'éq.

$$\Rightarrow \exists \xi \in]0, \xi_{\max}[, \Delta_r G = 0$$

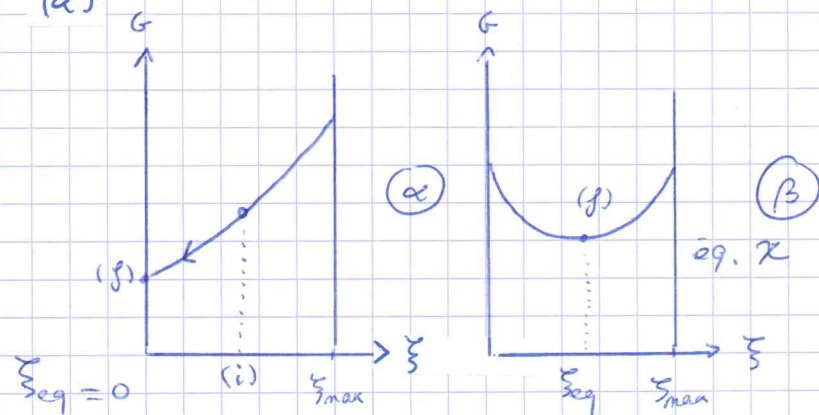
\rightarrow 2 solutions: soit $\xi_{\text{eq}} = \xi_{\text{max}}$ (rxn totale; disp. réactif limitant)
 soit $\xi_{\text{eq}} = 0$: pas du tout de formation des produits



ex: rxn de précipitation $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}(s)$

\rightarrow cond. de précipit^o: $[\text{Ag}^+]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = K_s(T)$ (B)

\rightarrow absence de ppté tant que $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_s(T)$ (A)



BILAN:

à (T, P) fixées:

$\Delta_r G < 0 \Leftrightarrow$ éva. sens $\xrightarrow{\text{A}}$

$\Delta_r G > 0 \Leftrightarrow$ éva. sens $\xleftarrow{\text{B}}$

$\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow$ éq. χ ;

3. Lien entre $\Delta_r G$ et $\delta \mathcal{Y}_c$

Hypo: transf. χ isotherme \Leftrightarrow réversibilité th.
 isobare \Leftrightarrow rév. méca.

mais irréversibilité χ ;

Q: $\delta \mathcal{Y}_c$?

$$dS = \delta \mathcal{Y}_e + \delta \mathcal{Y}_c = \frac{\delta Q^{\text{ext}}}{T} + \delta \mathcal{Y}_c$$

rév. thermique

$$dU = \delta W^{\text{ext}} + \delta Q^{\text{ext}} = -p dV + \delta Q^{\text{ext}}$$

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = \delta Q^{\text{ext}} - TdS$$

$$= -T \delta \mathcal{Y}_c$$

or $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$

$$\frac{\delta \mathcal{Y}_c}{dt} = - \frac{\Delta_r G}{T} \cdot \frac{d\xi}{dt}$$

II - Quotient réactionnel et constante d'équilibre

1 - Relation liant $\Delta_r G(T, P, \xi)$, $\Delta_r G^\circ(T)$ et $Q_r(P, \xi)$

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

$$\text{or } \mu_i(T, P, \text{comp}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i(P, \text{comp}))$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \end{aligned}$$

Déf: $Q_r \hat{=} \prod_i a_i^{\nu_i}$ quotient réactionnel

↳ dépend a priori de $\left\{ \begin{array}{l} P \\ \text{la compo via } \xi \end{array} \right.$

$Q_r(P, \xi)$, mais Q_r indép de T

$$\text{donc } \Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln Q_r(P, \xi)$$

2 - Constante d'équilibre $K^\circ(T)$. Loi d'action des masses de Guldberg - Waage

Hyp: on se place à l'éq χ :

$$\Leftrightarrow \Delta_r G(T, P, \xi_{\text{eq}}) = 0 = \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln(Q_{\text{req}})$$

$$\text{Déf: on pose } \Delta_r G^\circ(T) \hat{=} -RT \ln K^\circ(T)$$

$$\text{donc à l'éq. } \chi_i: Q_{\text{req}} = Q_r(P, \xi_{\text{eq}}) = K^\circ(T) \quad \text{loi d'action des masses}$$

$$\text{À l'éq. } \chi_i: K^\circ(T) = \prod_i a_i^{\nu_i}_{\text{eq}}$$

3 - Evolution et eq. chimique: Q_r vs. $K^\circ(T)$

$$\text{dans le cas gën: } \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r$$

$$\text{donc } \Delta_r G(T, P, \xi) = RT \ln \left(\frac{Q_r(P, \xi)}{K^\circ(T)} \right)$$

⊕ Cond. d'évo:

$$\text{(i) } \Delta_r G < 0 \Leftrightarrow Q_r < K^\circ \Leftrightarrow \text{évo. sens } \xrightarrow{\text{①}}$$

$$\text{(ii) } \Delta_r G > 0 \Leftrightarrow Q_r > K^\circ \Leftrightarrow \text{évo. sens } \xleftarrow{\text{②}}$$

⊕ Cond. d'éq. χ : $\Delta_r G_{\text{eq}} = 0 \Leftrightarrow Q_{\text{req}} = K^\circ$.

$$\downarrow Q_{\text{req}} = K^\circ$$

