

Chapitre 2 : Application du second principe à la transformation chimique

I. Second principe

1. Énoncé

Énoncé du second principe :

Pour un système fermé, le second principe s'écrit :

- Évolution entre deux instants t_1 et t_2 :
 - $S_{\text{créée}} = 0$ pour une évolution réversible et $S_{\text{créée}} > 0$ sinon.
 - pour une évolution adiabatique.
 - Pour une évolution monotherme au contact avec une source de température T_s :
- Transformation infinitésimale entre t et $t + dt$:
 - $\delta S_{\text{créée}} = 0$ pour une évolution réversible et $\delta S_{\text{créée}} > 0$ sinon.
 - $\delta S_{\text{échangée}} = 0$ pour une évolution adiabatique.
 - Pour une évolution monotherme au contact avec une source de température T_s :

2. Identités thermodynamiques

a. Première identité thermodynamique

Hypothèses :

- Système monophasé.
- Fermé.
- De composition fixée.
- Pas d'échange de travail autre que celui des forces pressantes.

Il suffit de deux paramètres d'état indépendants pour décrire ce système.

On choisit S et $V : U(S, V)$.

On considère une transformation élémentaire :

Définition :

Température thermodynamique :

Pression thermodynamique :

Conclusion :

Première identité thermodynamique :

b. Seconde identité thermodynamique

Enthalpie : $H = U + PV$

Seconde identité thermodynamique :**Remarque :**

Ces identités ont été établies pour un système monophasé, fermé, de composition fixée et n'échangeant pas d'autre travail que celui des forces pressantes. Si les hypothèses sont modifiées alors les identités le sont aussi.

S'il existe un travail utile (= autre que celui des forces pressantes) $\delta W'$, il faut ajouter ce terme aux deux identités thermodynamiques.

Si le système change de composition, il faudra également ajouter un terme supplémentaire que nous verrons dans la suite du chapitre.

II. Enthalpie libre

1. Potentiel thermodynamique

Considérons un pendule simple. L'énergie mécanique du système s'écrit :

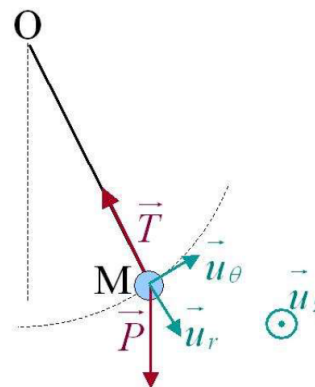
$$E_m = E_p + E_c$$

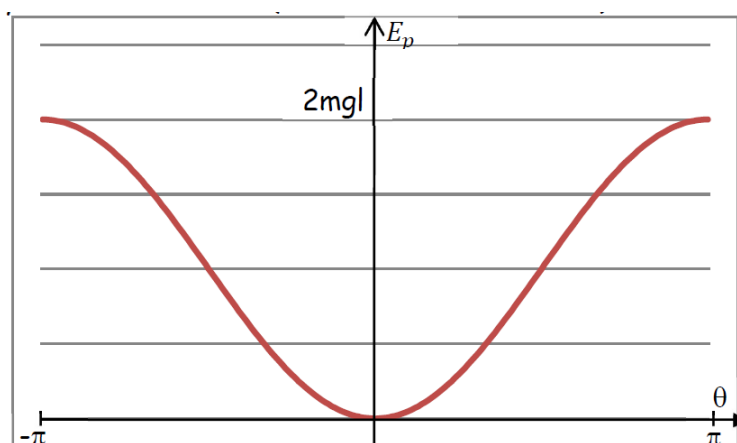
avec $E_p = mgl(1 - \cos \theta)$, origine en $\theta = 0$ et $E_c = \frac{1}{2}mv^2$.

L'énergie mécanique du système se conserve (absence de frottements). Or $E_c > 0$ donc $E_p < E_m$.

Si on lâche le système depuis un angle θ_0 , sans vitesse initiale, le système évolue au début de son mouvement dans le sens d'une diminution d'énergie potentielle. Si celle-ci est minimale à l'instant initial, le système n'évolue pas sans vitesse initiale. Il s'agit d'un équilibre stable.

De même, si l'énergie potentielle est maximale à l'instant initial, la moindre perturbation fait quitter cet état, il s'agit d'un équilibre instable. En présence de frottements, le système finit par s'arrêter dans la position d'équilibre stable.



**Conclusion :**

Le profil énergétique permet de décrire le mouvement du système et de repérer les positions d'équilibre stable et instable :

- Équilibre stable :
- Équilibre instable :

Nous allons développer le même type d'outil en thermodynamique afin de prévoir l'évolution d'un système thermodynamique.

Considérons un système thermodynamique fermé et isolé évoluant d'un état initial I vers un état final F . Le second principe nous a donné :

$$\Delta S = S_F - S_I \geq 0$$

Le système évolue vers un état d'entropie maximale. Si le système est à l'instant initial dans cet état d'entropie maximale, il n'évolue pas.

Considérons la fonction $-S$ appelée néguentropie. Elle est alors l'analogue de l'énergie potentielle pour un système thermodynamique fermé et isolé.

Conclusion :

Un système thermodynamique fermé et isolé évolue de manière à faire diminuer sa néguentropie $-S$. Un minimum de néguentropie correspond à un équilibre thermodynamique.

Remarque :

- Par analogie avec la mécanique, les équilibres thermodynamiques correspondent donc à un équilibre stable. Un maximum de néguentropie ou minimum d'entropie correspondrait alors à un équilibre instable. Celui-ci n'est jamais observé en thermodynamique à cause des fluctuations naturelles du système.
- L'emploi de la néguentropie est rarement intéressant car les systèmes réels échangent le plus souvent matière et énergie avec l'extérieur.

2. Évolution monotherme et monobare

Définition :

L'enthalpie libre d'un système thermodynamique est une fonction d'état définie par :

C'est une fonction extensive dont l'unité dans le système international est le Joule (J).

Hypothèses :

- Système fermé évoluant au contact d'un thermostat de température T_e constante et d'une atmosphère exerçant sur lui une pression extérieure P_e constante.
- Pas de variation d'énergie cinétique macroscopique.
- On note W et Q respectivement le travail et la chaleur reçus par le système.
- On note W' le travail autre que celui des forces de pression.

La composition du système peut changer de composition (réaction chimique).

Conclusion :

Une évolution isotherme, isobare, réversible sans échange de travail utile se fait à énergie libre constante.

Un corps pur en équilibre réversible sous deux phases vérifie $\Delta G = 0$.

Si l'évolution est spontanée et donc irréversible, alors elle se fait avec une diminution d'enthalpie libre. L'équilibre est atteint lorsque G est minimale. Par conséquent, G est donc le potentiel thermodynamique adapté à cette évolution.

À l'équilibre, en variables T, P, ξ :

T et P étant fixés, on a :

Cela permet de trouver l'avancement ξ_e à l'équilibre.

3. Relation de Gibbs-Helmholtz

Hypothèses :

- Système monophasé.
- Fermé.
- De composition fixée.
- Pas d'échange de travail autre que celui des forces pressantes.

Première identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV$$

Seconde identité thermodynamique :

$$dH = TdS + VdP$$

Conclusion :

L'identité thermodynamique relative à G pour un système monophasé, fermé, de composition fixée et sans échange de travail utile s'écrit :

En variables P, T :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

Par identification :

La première relation permet d'obtenir l'équation d'état du système.
On reporte la seconde expression dans celle de G :

Relation de Gibbs-Helmholtz :

III. Potentiel chimique

1. Cas du corps pur

Hypothèses :

- Corps pur sous plusieurs phases uniformes.
- Système fermé.
- Composition variable.

On étudie une des phases. Il s'agit d'un système ouvert.
Variables utilisées pour décrire le système : T, P, n .

Définition :

On appelle potentiel chimique μ^* du corps pur la grandeur suivante :

μ^* est l'enthalpie libre molaire du corps pur. C'est donc une grandeur intensive.
Unité SI de μ^* : .

Conséquences :

Expression du potentiel chimique (admise) :

Pour un constituant pur, le potentiel chimique s'écrit :

avec :

- $\mu^0(T)$ potentiel chimique standard du constituant pur à la température T .
- a activité du constituant pur.

État gazeux :

L'état standard correspond au gaz parfait pur sous la pression $P^0 = 1$ bar à la température T .
Le potentiel chimique s'écrit :

On appelle $a = \frac{P}{P^0}$ l'activité du gaz parfait.

État condensé :

L'état standard correspond au corps pur dans le même état physique sous la pression $P^0 = 1$ bar à la température T . Les phases condensées sont très peu sensibles aux variations de pression.
On pose donc :

2. Propriétés du potentiel chimique du corps pur

Le potentiel chimique du corps pur est une fonction de T et P .

Identité thermodynamique relative à G :

Dérivées croisées :

De même :

On obtient l'identité thermodynamique pour une mole de corps pur :

Dans les conditions standard ($P = P^0 = 1$ bar) :

3. Équilibre physique du corps pur sous deux phases

Hypothèses :

- Système : corps pur sous deux phases (1) et (2).
- Système à la température T_0 et la pression P_0 fixées.
- Chaque phase est homogène.

Enthalpie libre du système :

L'enthalpie libre est une grandeur extensive. Elle s'écrit donc pour le système considéré :

avec G_1 enthalpie libre du corps pur dans la phase (1) et G_2 enthalpie libre du corps pur dans la phase (2).

On pose μ_1^* et μ_2^* le potentiel chimique du corps dans chaque phase.

On note $n = n_1 + n_2$ le nombre de moles total du corps pur. Ce nombre est constant.

	A_1	$\rightleftharpoons$	A_2	Total
instant t :	n_1		n_2	n
$t + dt$:	$n_1 - d\xi$		$n_2 + d\xi$	n

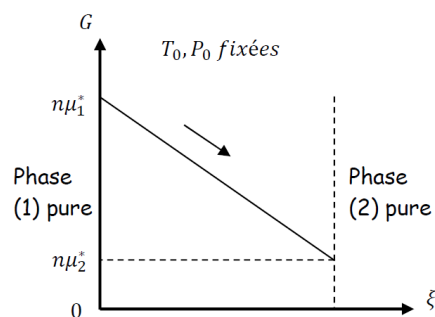
Condition d'évolution :

Supposons que le système soit hors équilibre et que $\mu_2^* <$

μ_1^* .

Le système est en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur et aucun travail n'est échangé avec l'extérieur. Par conséquent,

Le corps passe de la phase (1) à la phase (2). Le système devient alors monophasé, il est constitué d'une phase (2) pure.



Conclusion :

À température et pression fixées, un système diphasé hors équilibre évolue jusqu'à disparition de la phase de potentiel chimique le plus élevé.

Condition d'équilibre :

On considère un système diphasé à l'équilibre.

On cherche le minimum de G pour $n_1 \neq 0$ et $n_2 \neq 0$.

On a :

Ceci n'est possible que si le choix de T et P permet :

Cela nous donne la relation entre température et pression à l'équilibre d'un corps pur. On a donc un seul degré de liberté pour un système diphasé.

Conclusion :

À température et pression fixées, un corps pur diphasé est à l'équilibre thermodynamique lorsque l'enthalpie libre molaire a la même valeur dans les deux phases. Cet équilibre est insensible à la répartition de matière entre les deux phases.

4. Cas d'un constituant d'un mélange

On considère un système fermé dans lequel se déroule une réaction chimique. La composition du mélange évolue au cours du temps.

Le système peut être composé de plusieurs phases. L'enthalpie libre étant additive, l'enthalpie libre du système est la somme de l'enthalpie libre de chaque phase.

On étudie une des phases du système constituée d'un mélange des constituants $\{A_1, \dots, A_N\}$.

Variables utilisées pour décrire le système étudié : $T, P, n_1, \dots, n_N$.

Pour une transformation élémentaire, on peut écrire :

Définition :

On appelle potentiel chimique du constituant A_i la variable intensive suivante :

Conséquence :

Le potentiel chimique du constituant A_i est donc l'enthalpie libre molaire partielle de A_i :

$$\mu_i(T, P, x_i) = G_{m,i}(T, P, x_i) \quad \text{et} \quad G = \sum_i n_i \mu_i$$

Expression du potentiel chimique (admise) :

Le potentiel chimique d'un constituant A_i , qu'il soit dans un mélange ou non, se met sous la forme suivante :

Où $\mu_i^0(T)$ est le potentiel chimique standard du constituant A_i à la température T et a_i est son activité.

Mélange idéal de gaz parfaits :

L'état standard correspond à ce gaz parfait pur à la pression standard $P^0 = 1$ bar, à la même température T .

Activité du gaz parfait :

Le potentiel chimique du constituant A_i d'un mélange idéal de gaz parfaits :

Mélange idéal en phase condensée :

L'état standard correspond à ce constituant pur sous la pression standard $P^0 = 1$ bar, à la même température T , dans son état condensé.

Si le mélange est idéal, les liquides ou solides sont parfaitement miscibles et ont des structures voisines.

Le potentiel chimique du constituant A_i d'un mélange idéal en phase condensée :

Si le constituant est pur dans sa phase condensée alors $x_i = 1$.

Solutions aqueuses diluées :

- Solvant (eau) : celui-ci est en très large excès. Son activité peut donc s'écrire $a_i = x_i \sim 1$. On peut considérer qu'il a un comportement idéal : il ne ressent que les interactions eau↔eau.

L'état standard de référence est l'eau liquide pure sous la pression $P^0 = 1$ bar à la température T .

Le potentiel s'écrit :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) \quad (1)$$

- Soluté : celui-ci est très minoritaire. Il n'a pas un comportement idéal, il ressent essentiellement les interactions eau↔soluté. Les fractions molaires étant très faibles pour les solutés, on utilisera les concentrations.

L'état standard correspond à l'état hypothétique de ce soluté à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, sous la pression $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T , les interactions entre particules de soluté étant nulles comme à dilution infinie.

Le potentiel s'écrit :

5. Évolution d'un système chimique

Soit un système fermé évoluant à T et P fixées, sans échange de travail utile.

Lors de l'évolution, l'enthalpie libre ne peut que diminuer :