



2^{ème} principe thermo: $\rightarrow$ évolu^o d'un système qui est initialem^t hors-équilibre.

$\rightarrow$ évolu^o spontanée $\rightarrow$ créat^o d'entropie
 $\rightarrow$ équilibre atteint $\rightarrow$ réversibilité

I / Enthalpie libre = nouvelle fonct^o d'état énergétique:

1) Cas d'une transfo. monobare et monotherme:

a) Définition de G $\rightarrow$ enthalpie libre:

Entre 2 états d'équilibre thermo. et méca. (en abs de travail utile)

$$\begin{cases} P_1 = P_{\text{ext}} \longrightarrow P_2 = P_{\text{ext}} \\ T_1 = T_{\text{ext}} \longrightarrow T_2 = T_{\text{ext}} \end{cases}$$

1^{er} principe: $\Delta H = Q$

2^{ème} principe: $\Delta S = S_{\text{créé}} + S_{\text{éch}}$

$$\Delta S = S_{\text{créé}} + \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

$$\Delta H - T_{\text{ext}} \Delta S = Q - Q - T_{\text{ext}} S_{\text{créé}}$$

$$\Delta (H - T_{\text{ext}} S) = -T_{\text{ext}} S_{\text{créé}}$$

$$\Delta G = -T_{\text{ext}} S_{\text{créé}} \quad \text{Signe de } \Delta G$$

- évolu^o spontanée $\rightarrow$ irréversible

$$S_{\text{c}} > 0 \quad \text{et} \quad \Delta G < 0$$

- à l'équilibre réversible: $\Delta G = 0$

On introduit une nouvelle f° d'état: $G = H - TS$ l'enthalpie libre

Elle est décroissante et minimale à l'éq.

↳ c'est un potentiel thermo (énergie pot. en méca)

Rge) si travail utile $w' \neq 0$

$\Delta G \leq w'$ l'enthalpie libre correspond au max du travail récupérable
rev.

2) Nouvelles identités thermo.

a) Cas d'une compo² fixée du syst. p/x avec une transformation réversible:

→ Énergie interne U :

$$dU = \delta Q + \delta w$$

$$dU = TdS - PdV$$

→ Enthalpie $H = U + PV$:

$$dH = dU + VdP + PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

→ Enthalpie libre: $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= TdS + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\rightarrow dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T}_{V} dP$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

et

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

→ Relation de Gibbs Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = ? = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T}$$

$$= \frac{-(G + TS)}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

b) Cas de la variation de la composition du système :

Soit ξ l'avancement de la réaction

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} d\xi$$

Évolution à T, P fixes pour s'intéresser au déroulem^t de la réact^o

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



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



• évolut^o spontanée :

$$dG = -T dS_c$$

avec $dG < 0$

et

$$dG = \Delta_r G d\xi < 0$$

→ Critère d'évolut^o spontanée



- Equilibre à (T,P) fixes :

$$\delta S_c = 0 \Rightarrow dG = 0$$

G est sur un minimum
état d'éq

II / Potentiel chimique μ : Évolut° d'un système composé par i constituant

$$dG = \underbrace{-SdT + VdP}_{\text{syst. fermé à T,P}} + \underbrace{\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i}_{\text{variatio de composant } X}$$

À T,P fixes

$$dG = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad \heartsuit$$

avec

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

↓
c'est le potentiel $X \rightarrow$ enthalpie libre molaire.

avec $\mu_i = G_m$

Rappel : $\Delta_r H = \sum_i \nu_i H_{m,i}$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i G_{m,i} \iff \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \heartsuit$$

↪ enthalpie libre de réact°.

2) Influence de T et de P sur le corps pur :

Corps pur un seul constituant

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu^* dn$$

corps pur considéré

$$\mu^* = G_m$$

enthalpie libre molaire

Influence de T, P à n cst :

$$d\mu^* = -S_m dT + V_m dP$$

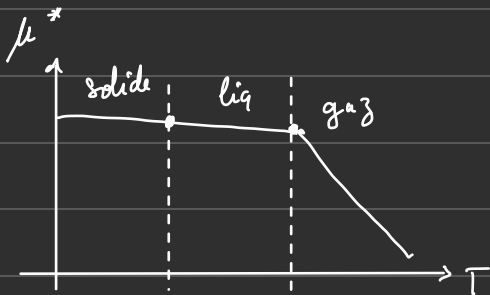
a) Influence de T : (à P fixé)

$$d\mu^* = -S_m dT$$

Dans le modèle le + simple avec S_m indpt de T.

$$\mu^*(T) - \mu^*(T_0) = -S_m (T - T_0)$$

↳ variation linéaire avec T



$$S_m(\text{gaz}) \gg S_m(\text{liq}) \gg S_m(\text{solide})$$

b) Influence de P (à T fixé) :

$$d\mu^* = V_m dP \quad] \longrightarrow \text{On va s'en servir pour le gaz parfait}$$

→ Pour les φ condensées

$$\mu^*(T, P) = \mu^*(T) = \mu^\circ(T)$$

à l'ES nous P_0
indpt de P

→ Pour les φ gazeuses:

$$\mu^*(T, P) \rightarrow \text{dpt de } T \text{ et } P$$

3) Potentiel chimique du GP et du mélange de GP:

a) Gaz parfait pur:

$$d\mu^* = \overbrace{V_m}^{\rightarrow} dP = \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu^*(T, P) = RT \ln(P) + \varphi(T)$$

Pour déterminer la constante on utilise l'ES.

Pour $P = P_0$:

$$\mu^*(T, P_0) = \mu^\circ(T) = RT \ln(P_0) + \varphi(T)$$

$$\text{donc } \varphi(T) = \mu^\circ(T) - RT \ln(P_0)$$

$$\mu^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \heartsuit$$

b) Mélange de GP:

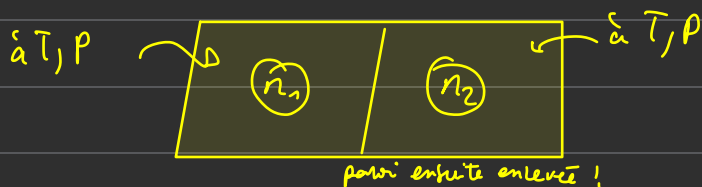
Pression partielle $P_i = x_i P$

$$P = \frac{n_i}{n} P$$

Mélange idéal

$$\hookrightarrow \mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad \heartsuit$$

Application directe = Mélange de 2 GP :



Déterminons $\Delta_{\text{mol}} G$: avec $\Delta_{\text{mol}} G = G_f - G_i$

$$G_i = n_1 G_{m,1} + n_2 G_{m,2} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

$$G_i = n_1 \left(\mu_1^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} \right) + n_2 \left(\mu_2^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} \right)$$

$$G_f = n_1 \left(\mu_1^\circ(T) + RT \ln \frac{P_1}{P_0} \right) + n_2 \left(\mu_2^\circ(T) + RT \ln \frac{P_2}{P_0} \right)$$

$$\Delta_{\text{mol}} G = n_1 RT \ln \frac{P_1}{P} + n_2 RT \ln \frac{P_2}{P} \quad , \text{ avec } x_1 = \frac{P_1}{P} \text{ et } x_2 = \frac{P_2}{P} \\ \text{frac}^e \text{ molaires}$$

$$\underline{\Delta_{\text{mol}} G = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2}$$

$$x_1 \text{ et } x_2 < 1 \quad \text{donc } \underline{\Delta_{\text{mol}} G < 0} ! \longrightarrow dG = -T dS_c$$

On retrouve bien $\Delta_{\text{mix}} S > 0 \longrightarrow$ le mélange crée de l'entropie ! irréversible

4.) Potentiel χ d'un soluté et un solvant :

Admis avec hypothèse de solut^e idéale avec soluté à c_i en mol.L^{-1}

$$\mu_i(T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c_0} \quad \heartsuit \longrightarrow \varphi_{\text{liq}} \text{ indpt de } P$$

avec $\left| \begin{array}{l} c_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ dans l'ES à } T \\ c_i = \text{solv}^{\circ} \text{ diluées (solv}^{\circ} \text{ idéal)} \\ c_i < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$

Pour le solvant

$$\frac{c_{\text{solvant}}}{c_0} = 1$$

$$\mu_{\text{solvant}}(T) = \mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T)$$

5) Activité chimique pour déf globalement μ :

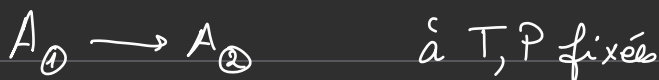
$$\mu^*(T, P) = \mu^{\circ}(T) + RT \ln a_i$$

activité x : Relat^o la + générale

6) Chgt d'état du corps pur:

a) Condit^o d'évolution du corps pur entre 2 φ :

Soit un corps pur présent sous 2 φ ① et ② $\rightarrow$ coexistence des 2 φ .



Rappel: lors du chgt d'état du corps pur, $T = T_{\text{chgt état}}$
et $P = \text{cte!}$

	$A_{\text{①}}$	$\longrightarrow$	$A_{\text{②}}$	
$\text{à } t$	n_1		n_2	n_{total} $n_1 + n_2$
$\text{à } t + dt$	$n_1 + dn_1$ $= n_1 - d\xi$		$n_2 + dn_2$ $= n_2 + d\xi$	$n_1 + n_2$

Condit° d'évolut° spontanée :

$$dG = -T \delta S_c < 0$$

Évaluons $dG \Rightarrow$

$$\begin{aligned} dG &= dG_1 + dG_2 \\ &= G_{1,m} dn_1 + G_{2,m} dn_2 \\ &= -\mu_1 d\xi + \mu_2 d\xi \end{aligned}$$

$$\underline{dG = (\mu_2 - \mu_1) d\xi}$$

Pour avoir $d\xi > 0$ avec $dG < 0 \Rightarrow \mu_2 - \mu_1 < 0$
 $\underline{\mu_2 < \mu_1}$ pour avoir éolut° dans
le sens ① $\rightarrow$ ②

Le transport de matière se produit dans le sens des potentiels décroissants

La φ favorisée est celle de potentiel le + faible

Hors-éq un corps pur diphasé évoluera jusqu'à disposib° de la φ de pot. le + élevée.

b) Condit° d'éq. pour le corps pur diphasé

À l'éq. $\delta S_c = 0$

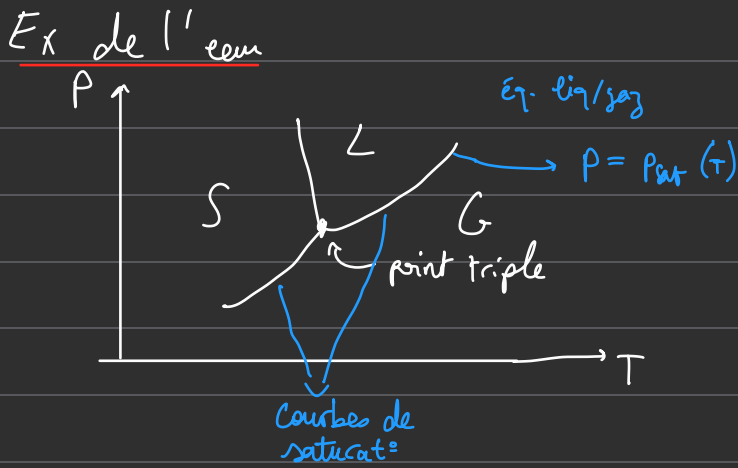
$$\underline{dG = 0} \Rightarrow \underline{\mu_1 = \mu_2}$$

À l'éq. il doit y avoir égalité des pot. χ

$$\hookrightarrow \underline{\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)}$$

Cette égalité $\rightarrow$ relat° stricte entre T et P ? $\rightarrow$ qui définit les courbes de

saturat dans le diag (P,T)



- L'éq du corps pur n'existe que sur les courbes de saturat²
- Les pentes sont positives sauf pour "l'anomalie de l'eau" $\rightarrow$ eq. solide/liquide

c) Exemple de l'éq. liq/vapeur:

o Bilan thermod. du chgt d'état

Pour le corps pur, évolut² réversible sur la courbe de saturat² avec échange de matière liq/vapeur.

1^{er} principe :

$$\Rightarrow \Delta H = Q_p = n \Delta_{\text{vap}} H_m$$

↑
nombre de moles
qui ont changé d'état

↑
enthalpie molaire de
vaporisation $\Rightarrow$ chaleur latente.

2^e principe

$$\Delta_{\text{vap}} S = S_{\text{éch}} = \frac{Q_p}{T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T}$$

"version molaire"

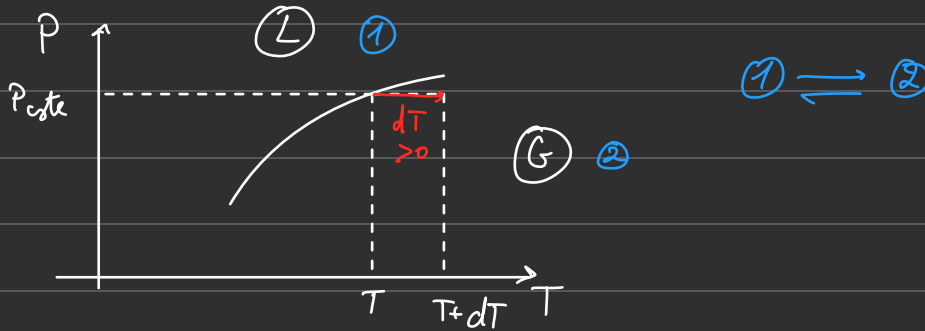
$$\Delta_{\text{vap}} S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T}$$

↑
temp de chgt d'état

1) Non exigible

• Évolutiⁿ du syst. diphasé et relaⁿ de Clapeyron

→ Effet d'une $\nearrow T$
(isobare)



Au départ $E_g \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$
d'où : $d\mu = -S_m dT$

Quelle est la φ favorisée par cette augmentatⁿ de température de T?

Réponse = comparaison de μ !

$$\mu_1(T + dT, P) - \mu_2(T + dT, P) \\ = \cancel{\mu_1(T, P)} + d\mu_1 - (\cancel{\mu_2(T, P)} + d\mu_2)$$

$$= -S_{m,1} dT + S_{m,2} dT$$

$$= (S_{m,2} - S_{m,1}) dT$$

$$\text{Si } \mu_1 - \mu_2 < 0$$

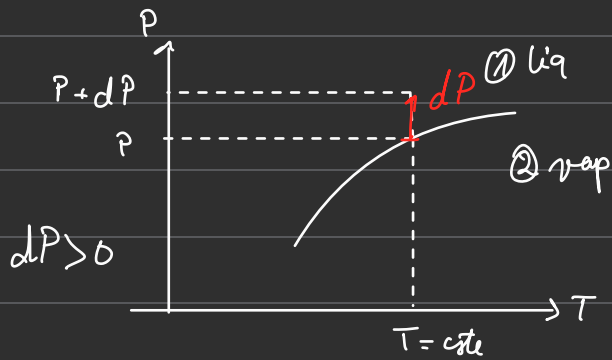
$$\mu_1 < \mu_2$$

La phase 1 est favorisée si : $S_{m,2} < S_{m,1}$

Elle a l'entropie molaire la + élevée

C'est la φ la + désordonnée qui est favorisée par $\nearrow T$.

→ Effet d'une augmentat° de P isotherme :



Avec le même type de comparaison

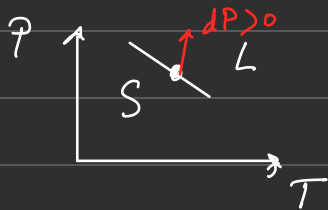
$$\mu_1(T, P + dP) - \mu_2(T, P + dP)$$

$$= (V_{m1} - V_{m2}) dP$$

Le ϕ favorisée par une $\nearrow$ de P est la ϕ qui possède le $\oplus$ petit V_m !

↓
la ϕ la + condensée

Rq] eau avec $\bar{E}_p$ sol/liq :



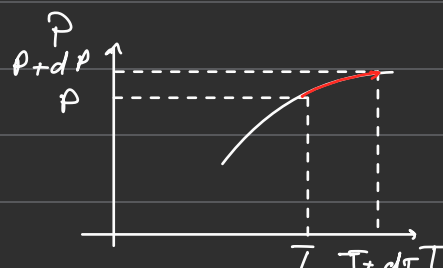
on favorise la ϕ liquide !

→ Évolution à l'équilibre relat° de Clapeyron :

Sans rupture d'éq :

$$T \rightarrow T + dT$$

$$P \rightarrow P + dP$$



↑
déplacement sur la
courbe de saturation

Entre les 2 pts d'éq. à (T, P) et $(T+dT, P+dP)$

$$(1) \mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

$$\text{et (2)} \mu_1(T+dT, P+dP) = \mu_2(T+dT, P+dP)$$

$$\hookrightarrow \cancel{\mu_1(T, P)} + d\mu_1 = \cancel{\mu_2(T, P)} + d\mu_2$$

$$-S_{m,1}dT + V_{m,1}dP = -S_{m,2}dT + V_{m,2}dP$$

coeff directeurs: (pente)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-S_{m,2} + S_{m,1}}{V_{m,1} - V_{m,2}} \iff \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{état}} S_m}{V_{m,1} - V_{m,2}}$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \frac{\Delta_{\text{état}} H}{V_{m,2} - V_{m,1}}}$$

Relat^o de Clapeyron qui donne la pente de la courbe de saturat^o

Exemple: $\text{liq} \rightleftharpoons \text{vapeur}$
① ②

• Signe des pentes:

$$V_{m,2}(\text{gaz}) \gg V_{m,1}(\text{liq})$$

donc pente en générale > 0 !

⚠ anomalie de l'eau:

$$V_{m,1}(\text{solide}) > V_{m,2}(\text{liq}) \text{ donc pente } \oplus$$

• E_g solide / liquide:

V_m très proches $\Rightarrow$ pente très élevée

Rg] $\Delta_{\text{vap}} H > 0$ $\text{liq} \rightarrow \text{gaz}$
 $\Delta_{\text{liquéfaction}} H > 0$ $\text{solide} \rightarrow \text{liquid}$

III / ¹⁵Équilibre de la réaction chimique :

1) Entropie de réaction $= \Delta_r S$

a) Définition :

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

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i S_{m,i}$$

b) Entropie molaire standard S_m° :

↳ grandeurs thermos mesurées (stables)

→ $S_m^\circ(T=0 \text{ K}) = 0$

→ $S_m^\circ(\text{gaz}) \gg S_m^\circ(\text{lig}) > S_m^\circ(\text{solide})$

→ Unité = $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

→ Si chgt d'état :

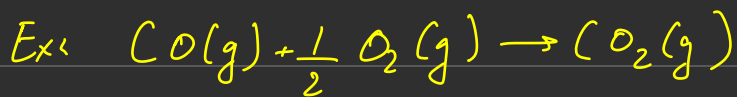
$\Delta_{\text{état}} S_m^\circ$ à prendre en compte

$$= \frac{\Delta_{\text{état}} H_m^\circ}{T_{\text{état}}}$$

c) Calcul $\Delta_r S^\circ$:

Loi de Hess :

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$



$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_2) - S_m^\circ(\text{CO}) - \frac{1}{2} S_m^\circ(\text{O}_2)$$

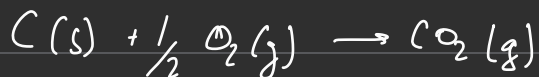
→ Influence T = Approx d'Ellingham
 $\Delta_r S^\circ$ ne dpt pas de T

$$\text{Rq} \left| dS = \frac{dQ}{T} = c_p \frac{dT}{T} \right. \downarrow \text{négligeable}$$

→ Prévisions du signe de $\Delta_r S^\circ$

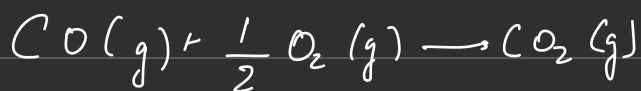
On ne considère que la qte qui ont de S_m° très importants

Signe de $\Delta_r S^\circ$ dpt de l'évolut^o de la qte gazeuse entre réactifs et produits



$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

la qte de gaz globale $\nearrow$ donc $\Delta_r S^\circ > 0$



$$\Delta_r n_{\text{gaz}} = 1 - 1,5 = -0,5$$

la qte globale de gaz $\searrow$ donc $\Delta_r S^\circ < 0$

3) Perturbation et déplacement d'éq :

a) Méthode générale: modifica^o de Q_r ou K^o :

→ modifica^o de K^o par modifica^o de T !

La nouvelle valeur de K^o après perturbati^o de l'éq permet de prévoir le sens du déplacem^t.

→ modifica^o de Q_r par variati^o de P ou compositi^o

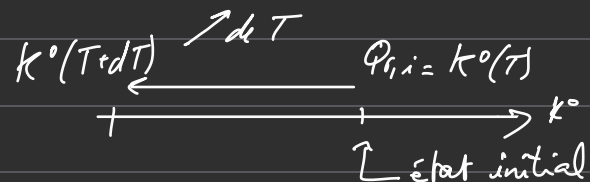
b) Optimisati^o du paramètre T :

E.I $\Rightarrow$ état d'équilibre $Q_{r,i} = K^o(T)$

et en perturbant cet état : $T \rightarrow T + dT$

K^o évolue : $K^o(T) \rightarrow K^o(T + dT)$

• réaction exothermique et augmentati^o de T , $dT > 0$



donc après perturbati^o : $Q_{r,i} > K^o(T + dT)$

il y a déplacem^t dans le sens indirect

une réact^o exothermique est défavorisée par une $\uparrow$ de T ♥

• réact^o endothermique :

augmentati^o de $T \rightarrow K^o \nearrow$



$Q_{r,i} < K^o(T + dT) \rightarrow$ déplacem^t sens direct

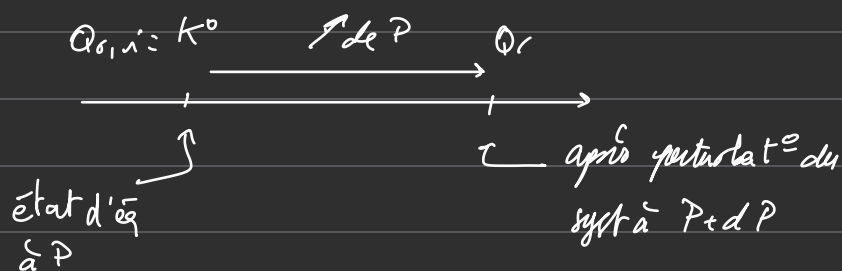
une réact^o endothermique est favorisée par une $\uparrow$ de T ♥

c) Optimisation du paramètre P:



$$Q_{r,i} = \left(\frac{P(\text{CO})}{P_0} \right)^2 \left(\frac{P_0}{P(\text{CO}_2)} \right)$$

$$Q_{r,i} = \frac{P^2(\text{CO})}{P(\text{CO}_2)P_0} = \frac{x^2(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \frac{P}{P_0}$$



Après perturbat^o $\Rightarrow Q_r > K^0$ déplacem^t dans le sens indirect

La réaction est défavorisée par $\uparrow$ de P

Généralisation: ici $\Delta r_{\text{ngaz}} = +1$

La qte totale de gaz $\uparrow$ ici.

Une augmentat^o de la pression provoque une $\downarrow$ de la qte totale de gaz

$\hookrightarrow$ si $\Delta r_{\text{ngaz}} > 0 \Rightarrow$ réact^o défavorisée par $\uparrow$ de P

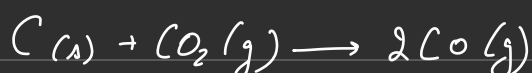
$\hookrightarrow$ si $\Delta r_{\text{ngaz}} < 0 \Rightarrow$ réact^o favorisée par $\uparrow$ de P



d) Optimisation de la composant^o du syst:

$\rightarrow$ Influence de l'ajout d'un composant inactif

• réaction en Φ gazeuse: ajout d'un gaz inerte



$$Q_{r,i} = \frac{n^2(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \frac{P}{P_0}$$

$$Q_{r,i} = \frac{n^2(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)} \frac{P}{P_0} \frac{1}{n_{\text{total}}}$$

Si on ajoute du gaz inerte, $n_{\text{total}} \nearrow$ $Q_{r,i} \searrow$ déplacement sens direct car $\Delta n_{\text{gaz}} > 0$.

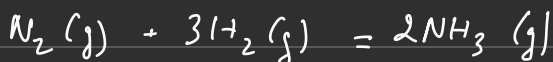
⚠ Le signe op. du signe de Δn_{gaz}

Reg) Pour les ℓ liquides, la dilutⁿ par ajout de solvant favorise la dissociatⁿ et la dissoluⁿ :

→ Influence de l'ajout d'un composant actif :

- en ℓ gazeuse : pas de règle
- en ℓ liquid : déplacem^t dans le sens de la consommattⁿ de l'ajout.

e) Optimisation d'une synthèse industrielle : synthèse de l'ammoniac :



On part de a mol de N_2 et b mol de H_2 dans le cas + général. Pour l'industriel :

$n_0 = a + b$ est la qte totale de réactifs qui "représente le coût", donc pour une qte fixée n_0 , évaluons les % entre a et b qui optimise le rendement $\wedge$ l'avancem^t.

On pose $n_0 = a + b \Rightarrow b = n_0 - a$

	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$			n_{total}
E.I	a	$n_0 - a$	0	n_0
E.F	$a - \xi$	$n_0 - a - 3\xi$		$n_0 - 2\xi$

$$K^0(T) = \frac{P(\text{NH}_3) P_0^2}{P(\text{N}_2) P^3(\text{H}_2)} = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2) x^3(\text{H}_2)} \left(\frac{P_0}{P} \right)^2$$

$$K^o(T) = \frac{n^2(NH_3) n_{tot}^2}{n(N_2) n^3(H_2)} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2$$

$$\underbrace{\frac{K^o(T)}{4} \left(\frac{P}{P_0} \right)^2}_{\substack{\text{à } T, P \text{ fixés} \\ = A(T, P)}} = \underbrace{\frac{4\zeta^2 (n_0 - 2\zeta)^2}{(a - \zeta)(n_0 - a - 3\zeta)^3}}_{\text{dpt de } \zeta \text{ et de } a}$$

Optimiser le rendement à $[T, P]$ en f° des qts initiales ici ça revient à $\frac{d\zeta}{da} = 0$

Dérivée logarithmique :

$$\ln A = 2 \ln \zeta + 2 \ln(n_0 - 2\zeta) - \ln(a - \zeta) - 3 \ln(n_0 - a - 3\zeta)$$

$$\hookrightarrow 0 = 2 \frac{d\zeta}{\zeta} - 2 \frac{d\zeta}{n_0 - 2\zeta} - \frac{da}{a - \zeta} + \frac{d\zeta}{a - \zeta} + \frac{3 da}{n_0 - a - 3\zeta} + \frac{9 d\zeta}{n_0 - a - 3\zeta}$$

$$\text{Du type } B d\zeta + c da = 0$$

$$\frac{d\zeta}{da} = -\frac{c}{B} = 0 \Rightarrow c = 0$$

$$\frac{3}{n_0 - a - 3\zeta} = \frac{1}{a - \zeta} \Leftrightarrow 3a - 3\zeta = n_0 - a - 3\zeta$$

$$n_0 = 4a \Leftrightarrow a + b = 4a$$

$$b = 3a$$

% Stoechie