

2nd principe

Evolut, eq et déplacement d'eq.

Bibli: - Cours P. Verd

- Thermodynamique chimique, Brenon-Audat
- H. Piépa Chimie, 2^{me} année PC/PC*, Dumas
- TI J4030 (Produit SO₃)
- Tout-en-un, Chimie 2^{me} année PC, Ribeyre
- Chemical Principles, Atkins

I) Enoncé du 2nd pr (cours P.V. + B.A. p 31-34)

* Vapt, $\exists$ une fl d'état extensive S, appelée entropie. et

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad \text{et} \quad dS \geq 0$$

$\delta_{\text{trans}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$

* Interprétation stat: $S = k \ln \Omega$

$$\rightarrow dU = TdS - PdV$$

$$-dH = TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT \rightarrow \text{Gibbs-Helmholtz: } \left(\frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{cf. p. 14})$$

$$dF = -PdV - SdT$$

II) Evolution et équilibre d'un système

A) Conditions d'évolution et d'équilibre

* Affinité X_T : $A = -\frac{\partial G}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = -\frac{\partial H}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = -\frac{\partial U}{\partial \xi} \Big|_{T,P} = -\frac{\partial F}{\partial \xi} \Big|_{T,P}$
 $= -\Delta_r G(\xi) = -\sum_i \nu_i \mu_i(\xi)$

* $\Delta_r G d\xi = -A d\xi = -T d_i S \leq 0 \quad (\Rightarrow A d\xi \geq 0)$ graph
 $\Rightarrow$ condit d'eq pour + réact: $\sum_i \nu_i S_i = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i d\xi_i = 0$ Ribeyre p 210

et évolut spontanée: $\sum_i \nu_i d\xi_i > 0$

en synth mée $\Rightarrow B:A$ p 113 et Dumas p 97

B) Expression de $\Delta_r G$, A et K° pour une réact

* $\Delta_r G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i \Rightarrow \Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$

$$= \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i)) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) = Q = \text{quotient de réact}$$

* Par déf: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$ ln de K° $\Rightarrow \Delta_r G = -A = -RT \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{\prod_i a_i^{\nu_i}} \right)$

ex: format SO₃: Dumas p 93

- eq. de Boudouard: B-A p 120

$$\Rightarrow A = -\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{K^\circ(T)}{Q} \right)$$

et évolut spontanée si $A d\xi > 0$

ex: $-H_{2(g)} + O_{2(g)} = H_2O_{(g)}$: B-A p 121

- Haber: synth NH_{3(g)}: Dumas p 101

C) Equilibre et relation de Guldberg et Waage = loi dact des masses

* Condit d'eq: $\Delta_r = 0 = RT \ln \left(\frac{K(T)}{Q_r} \right) \Leftrightarrow Q_r = K(T)$

→ Condit d'evol: $\rightarrow Q < K(T) \rightarrow d\bar{G} > 0$
 $\rightarrow Q > K(T) \rightarrow d\bar{G} < 0$
 $\rightarrow Q = K(T) \rightarrow \bar{G}$

La valeur de K_r ne permet pas de prévoir le sens d'évol du syst.

ex de $K_r \rightarrow B-A$ p 123-128 et Dumas p 102-105

* Relat entre d'eq: Dumas p 106-107

* Illustrat graph $\Delta_r G$ et $\Delta_r G^\circ$: ex: $NH_3(g)$ p 105-113
but-2-ène p 132-137
(isomérisat)

D) Influence de T sur $K(T)$

* Relation de Van't-Hoff: $\frac{d(\ln K(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$

→ ac approx d'Ellingham: $\ln(K(T)) = \ln(K(T_0)) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$

→ représentat graph Dumas p 115

* T d'inv: qd $\ln K(T_i) = 0 \Leftrightarrow K(T_i) = 1$

ex: Cours R.V.

III) Déplacement de l'équilibre

↳ cas général cf cours R.V.

A) Généralités et lois de modérat

* déplacem d'eq: état init et état final = 2 états d'eq du m syst $\{Co-Xg$
syst d'eq: E_i et E_f = 2 états d'eq de 2 syst $\{Co-Xg \neq$

Rq: Pour obs. déplacem (et pas rupt.) d'eq. en faisant varier 1 param
intensif, les autres étant maintenus cste, il faut $v \geq 2$

* Loi générale de modérat = rpe de Le Châtelier (p 159)

Modif ent à syst à l'eq → nouvel état d'eq et évolut s'oppose
aux perturbat qui l'ont engendrée et en modère l'effet.

* Perturbat infinitésimale d'un param: illustrat B-A p 159

B) Variation de la T à P cste pour syst fermé

Loi exp de Van't-Hoff: T° à syst fermé en eq à P cste (ou V cste)

→ déplacem d'eq (ou rupt.) des sens réact exothg.

ex: $NH_3(g)$: Dumas p 115 + demo p 150 (et B-A p 162)
 $+ SO_3(g)$ p 151

C) Variation de la P à T cste pour syst fermé

Loi cap^{ale} de Le Chatelier: $T^{\circ}P \rightarrow$ déplacement (ou rept.) d'éq de vers

d'une Δ° de V ($\rightarrow \Delta_{\text{gaz}}$). (demo Dumas p 152)

ex: $\text{NH}_3 \rightarrow$ Dumas p 152-153

D) Ajout d'un constituant actif (ex: NH_3 cste P.V.) (et B-A p 169-170)

* Constituant en l cond - pure $\rightarrow \emptyset$ de déplacement d'éq (car $a_i = 1$).

" " en l gaz:

$\rightarrow$ ajout isoth. et isobare $\rightarrow$ consommeat du réactif } demo: Dumas p 154-155
 $\rightarrow$ ajout isobare et isoth. $\rightarrow \emptyset$ de déplacement

* Soluté actif à T cste $\rightarrow$ consommeat du réactif $\rightarrow$ Dumas p 157.

E) Ajout d'un constituant inactif

* en l gaz: $\rightarrow$ ajout isoth et isobare $\rightarrow \emptyset$ de déplacement d'éq. } demo + ex NH_3 p 158-159
 $\rightarrow$ ajout isoth et isobare $\rightarrow T^{\circ} \uparrow$ gaz

* en l. liquide: $\rightarrow$ soluté à T cste $\rightarrow \emptyset$ de déplacement d'éq } Dumas p 159-160
 $\rightarrow$ solvant $\rightarrow T^{\circ}$ q^{ie} exp. diminue

F) Perturbat finie et det^o de l'état d'éq final

ex: NH_3 g: B-A p 176-178 + cste P.V p 40-41

G) Applicat ind.

$\text{SO}_3 \rightarrow$ cste P.V p 42 + T.I.