

1P → info mytety, sens d'évolution du système

I / Id ΘΔ → Rappel 2nd P. Σ fermé, 1 → 2 états d'éq^{ΘΔ}, ΔX = X₂ - X₁
 (dX = δX_e + δX_i) • conservatrice si: X_e = 0 ΔX = X_e + X_i
 (δS = ∫_{Θ/T_e} δS_e + ∫_{Θ/T_i} δS_i) • ∇Σ fermé, ∃ S ext / ΔS = S_e + S_i où S_e = Θ/T_e, S_i > 0

∇Σ fermé de comp fixés → Id ΘΔ. $dU = TdS - PdV$ et $H = U + PV$
 $dH = TdS + VdP$ U(S, V), H(S, P)

On saurait G(T, P) (G: bbs) déf. $G = H - TS$

$dG = VdP - SdT$ Σ f comp fixés

II / Critère d'évaluation

→ ΔG on mono-bore / mono-ellème (P₀ = c^{te}, T₀ = c^{te})
 Σ fermé (donc comp variables) ΔG = -Δ_{ext} ⇒ $\Delta G = -TS_{ext} \leq 0$ pour une évolution spontanée, G ↓
 → dG à (T, P) cte
 Σ fermé comp variables dG = -Δ_{ext} ⇒ $dG = -TS_{ext} \leq 0$
 → G: bbs - Helmholtz $\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$ (preuve p/ dérivation)

III Potentiel X du K_p (*)

→ Déf G_m = $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i \rightarrow G_m = \mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, P}$

Euler X = ∑ n_i X_m → G = n μ*

G = G(T, P, n) dG = $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right) dn \Rightarrow dG = VdP - SdT + \mu^* dn$

→ Expressions μ* • μ* du GP on regarde $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T, n} = V_m$ Schwarz: $\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)$
 ⇒ $\frac{\partial(V)}{\partial n} = V_m = \frac{d(\mu^*)}{dP} = \frac{RT}{P} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T, n} = \frac{RT}{P}$ à T fixée
 donc $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$

• μ* dans P_e. $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = V_m$ mais $V_m \neq RT$
 * 1^{er} niveau d'approximation: Hyp V_m^{*} = cte à T = cte ⇒ $P \frac{d\mu^*}{dT} = V_m = cte$
 ⇒ $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + V_m^*(P - P^0)$ (Vain ADS₃)

* 2^{ème} " " ⇒ L négligé ⇒ pour mo¹ cond μ*(T, P) ≈ μ⁰(T)

→ Applications • K_p d'éq en équilibre à (T, P). $A_x = A_{\beta} / A_{\alpha}$ on Σ fermé

Critère d'évaluation dG ≤ 0 à TP on Σ fermé: $dG = dG_{\alpha} + dG_{\beta}$ à $dG_{\alpha} = V_{\alpha} dP - S_{\alpha} dT + \mu_{\alpha}^* dn_{\alpha}$ $dG_{\beta} = V_{\beta} dP - S_{\beta} dT + \mu_{\beta}^* dn_{\beta}$
 dG = $(\mu_{\beta}^* - \mu_{\alpha}^*) \xi \leq 0$ donc $\xi \geq 0$ si $\mu_{\alpha}^* \geq \mu_{\beta}^*$
 à l'équilibre, μ_α^{*} = μ_β^{*}
 Le coefficient pour spontanément de la P est son pot. chim. grand à l'éq ⊕ petit.

Relation de Clausius-Clapeyron: $P = f(T)$
 On se place à l'équilibre, $\mu_A^L = \mu_A^G \Rightarrow d\mu_A^L = d\mu_A^G$ soit $dG_{m,A}^L = dG_{m,A}^G$
 $\Rightarrow V_{m,A}^L dP = S_{m,A}^L dT = V_{m,A}^G dP - S_{m,A}^G dT \Rightarrow \boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,A}^G - S_{m,A}^L}{V_{m,A}^G - V_{m,A}^L}}$ Relat° C-C
 avec $S_{m,A}^G - S_{m,A}^L = \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ par exemple $\alpha = liq, \beta = vap$
 $= \Delta_{vap} S$
 $G_{m,A}^G - G_{m,A}^L$

au changement d'état, $\mu_A^G = \mu_A^L \Leftrightarrow \sum \nu_i \mu_i = 0 = \sum \nu_i G_{m,i} \Rightarrow \Delta_{vap} G = 0$
 On a $G = H - TS$, $\Delta_{vap} G = \Delta_{vap} H - T \Delta_{vap} S \Rightarrow \Delta_{vap} S = \frac{\Delta_{vap} H}{T_{vap}} = \frac{\Delta_{vap} P}{T_{vap}}$
 $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} P}{T_{vap}(V_{m,A}^G - V_{m,A}^L)}$ et $V_{m,A}^G \gg V_{m,A}^L$ et $V_{m,A}^G = \frac{RT}{P}$
 $\hookrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{vap} P}{RT^2} \quad (on \text{ * } \frac{1}{P}) \Rightarrow \ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T^0}\right)$

IV Potentiel X du const. i d'un mélange / solution

On a un $\sum \nu_i$ de comp. variables et $G(T, P, comp) = G(T, P, n_1, \dots, n_p) \stackrel{call}{=} G(T, P, \xi)$
 \rightarrow Def de μ_i^* , expression de dG .

$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ μ_i est la grandeur mol. potentielle associée à G $\left(\mu_i = G_{m,i}\right)$

$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i \Rightarrow \boxed{dG = V dP - S dT + \sum \mu_i dn_i}$

\rightarrow Expression de μ_i L'état de i , mélange / solution, 3^e id ΘA compo.
 • Gaz i on mélange de gaz: $\mu_i(T, P, comp) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\phi_i)$

$\mu_i(T, P, comp) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$

• idéal (ie $A_i / A_j = A_i / A_i$)
 $\mu_i(T, P, comp) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\phi_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(\phi_i)$ usuellement (C^{comp} approx)
 $\mu_i = \mu_i^0(T) + V_{m,i}(P - P^0) + RT \ln(\phi_i)$

• non idéal: $\phi_i \leftrightarrow \gamma_i \phi_i$ (\oplus press^o, \ominus vol)

• en solutes
 \rightarrow i solute: $\mu_i(T, P, comp) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$
 \rightarrow i solvant: $\mu_i(T, P, comp) \approx \mu_i^0(T)$ car $\phi_i \approx 1$

Def. plus générale

$\mu_i(T, P, comp) = \mu_i^{ref} + RT \ln(\phi_i)$
 où $\phi_i = \begin{cases} P_i/P^0 & \text{si } i \text{ gaz} \\ C_i/C^0 & \text{si } i \text{ solute} \\ 1 & \text{si } i \text{ solvant} \end{cases}$ ϕ_i si $i \in$ mélange

Van applications

startest Kp an

0 au

levou 5: