

Evolution d'un système vers l'équilibre physicochimique. Application du 2nd principe de la ΔD. loi d'action de masse.

Grandeur de réaction :

Hyp: Système fermé, siège d'une transf. chimique. $\sum \nu_k A_k = 0$, $\omega'_i = 0$, $P = P_e$, $T = T_e$

Enthalpie libre de réaction, entropie de réaction (grandeurs locales).

identité ΔD $dG = VdP - SdT + \sum \mu_k dm_k$ $dm_k = \nu_k d\xi$
 $dG = VdP - SdT + (\sum \nu_k \mu_k) d\xi$

$\sum \nu_k \mu_k = \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ locale

" enthalpie libre de la réaction (J.mol⁻¹)

$\mu_{k(g)} = \mu_k^\circ + RT \ln \left(\frac{n_k}{N} \frac{P}{P^\circ} \right)$
 [$\sum n_k$] gazeux

$\mu_{k(sol)} = \mu_k^\circ + RT \ln \frac{C_k}{C^\circ}$

$G = H - TS$

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} \Rightarrow \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$
 " entropie de réaction

On fait l'approx. $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ(T)$

$\Delta_r G(T, P, \xi) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S(T, P, \xi)$

Enthalpie libre standard de réaction, entropie standard de réaction

On admet $\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln a_k$

$\Delta_r G = \sum \nu_k \mu_k = \sum \nu_k \mu_k^\circ + \sum \nu_k RT \ln a_k$
 $= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \prod a_k^{\nu_k}$
 $Q_r = \text{quotient de react.}$

$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_k \mu_k^\circ = \Delta_r G^\circ(T)$

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

Δ $\Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$!

$\mu_k^\circ = H_{m,k}^\circ - T S_{m,k}^\circ \times \nu_k$) on a

$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ$ — dépend que de T
 J.mol⁻¹ J.mol⁻¹ Entropie standard de react (J.K⁻¹.mol⁻¹)

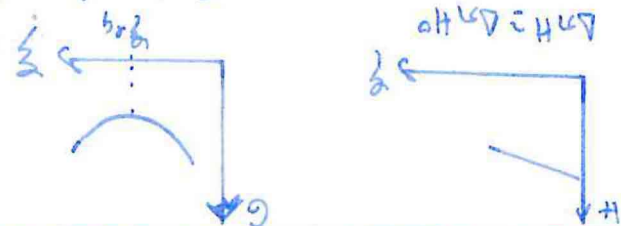
$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_k \mu_k^\circ$
 $\Delta_r H^\circ = \sum \nu_k H_{m,k}^\circ$
 $\Delta_r S^\circ = \sum \nu_k S_{m,k}^\circ$

n a vu $\Delta n H^\circ = \sum \nu_i H_{m,i}^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H^\circ$ de m

$\Delta G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ$

Fonction (composée de H et G ou d'une famille. inaffine

a T (et p) constante.



G potential ΔG à T et p (et $\Delta_f G^\circ \leq 0$. $G_i(\frac{1}{2})$ m'est généralement pas une droite.

Conséquences = variations de H, G et S en d'une famille chimique entre 2 états

$\Delta H: H_p - H_r = \Delta n H^\circ \times (\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$

$\Delta G = (\sum \nu_i \mu_i) - (\sum \nu_j \mu_j)$

$\Delta G \neq \Delta n G^\circ \times \Delta \xi$ pas par axe

$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$

$\Delta S = S_f - S_r = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ - \sum \nu_j S_{m,j}^\circ$

$\Rightarrow G_2 - G_1 = (\sum \nu_i \mu_i)_2 - (\sum \nu_j \mu_j)_1$
 $H_2 - H_1 = \Delta n H^\circ (\frac{1}{2} - \frac{1}{2})$
 $S_2 - S_1 = (H_2 - H_1) - (G_2 - G_1)$

Détermination des grandeurs standards de réaction à l'aide des données ΔC

Données ΔC

25°C $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$, $S_{m,i}^\circ$ et $C_{p,i}^\circ$
 Au temp de chgt d'état: $\Delta_f \mu_i^\circ = \frac{1}{T} \mu_i^\circ$
 $\Delta_f \mu_i^\circ \approx T \mu_i^\circ$
 On peut calculer: $\Delta n G^\circ$ à 298 K: $\sum \nu_i \Delta_f G^\circ$ (298 K), $\Delta n H^\circ$ (m), $\Delta n S^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ$
 → on en déduit 3 des 2 autres avec $\Delta n G^\circ = \Delta n H^\circ - 298 \Delta n S^\circ$

Influence de T = variations de Kirschhoff:

$\frac{d \Delta n H^\circ}{dT} = \frac{d}{dT} (\sum \nu_i H_{m,i}^\circ) = \sum \nu_i \frac{d H_{m,i}^\circ}{dT} = \sum \nu_i C_{p,i}^\circ = 0$ (car $\Delta n H^\circ$ indep. de T) → $\Delta n H^\circ(T) \approx \Delta n H^\circ(298 K)$
 pour une m équale de mat
 conséquences: $\frac{d \Delta n S^\circ}{dT} = \sum \nu_i \frac{d S_{m,i}^\circ}{dT} = \sum \nu_i \frac{C_{p,i}^\circ}{T} = \frac{1}{T} \sum \nu_i C_{p,i}^\circ$ indep de T → $\Delta n S^\circ(T) \approx \Delta n S^\circ(298 K)$

différentiel: $\frac{d \Delta n G^\circ}{dT} = \frac{d(\Delta n H^\circ - T \Delta n S^\circ)}{dT} = \Delta n C_p^\circ - \Delta n S^\circ - T \frac{d \Delta n S^\circ}{dT} = \Delta n C_p^\circ - \Delta n S^\circ - T \frac{1}{T} \sum \nu_i C_{p,i}^\circ$

$$-\Delta_r S^\circ = \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T)$$

$$= \Delta_r H^\circ(298) - T\Delta_r S^\circ(298)$$

$\Rightarrow \Delta_r G^\circ$ depend de T!

Changement d'état d'un corps pur

Définition: $H_m^\circ(lig) = H_m^\circ(l) + \Delta_{fus} H^\circ$
 $\Delta_{vap} H^\circ = H_m^\circ(g) - H_m^\circ(lig)$

$$S_m^\circ(l) = S_m^\circ(l) + \Delta_{fus} S^\circ \text{ avec } \Delta_{fus} S^\circ = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}^\circ}$$

$$S_m^\circ(l) = S_m^\circ(l) + \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}^\circ}$$

Demo: $AT_{fus}, p_s^\circ = p_l^\circ \Rightarrow H_m^\circ(l) - T_{fus}^\circ \times S_m^\circ(l) = H_m^\circ(l) - T_{fus}^\circ \times S_m^\circ(l)$
 $\Rightarrow S_m^\circ(l) - S_m^\circ(l) = \frac{\Delta_{fus} H^\circ}{T_{fus}^\circ}$

De m $\Delta_{vap} S^\circ = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{T_{eb}}$

Eq: $\Delta_{sub} H^\circ = \Delta_{fus} H^\circ + \Delta_{vap} H^\circ$

$\begin{matrix} l & \xrightarrow{fus} & l & \xrightarrow{eb} & v \\ & & sub & & \end{matrix}$

Conséquences: $\Delta_{sub} H^\circ \gg \Delta_{fus} H^\circ$

$$\Rightarrow S_m^\circ(g) \gg S_m^\circ(lig) \gg S_m^\circ(l)$$

$\Rightarrow \Delta_r S^\circ$ à toujours le même signe que $(\sum \nu_k)_{gas}$

Transfo isotherme isochore = fine tableau d'avancement / $G_i = / G_f = \rightarrow \Delta G =$ puis $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$
 ΔS thermostat $\rightarrow H = U + PV$ $Q_{sys} = -Q_m = U_f - U_i$
 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$

Evolution vers l'équilibre, loi d'action de masse (Guldberg et Waage), Affinité chimique

Définition de l'affinité chimique:

On suppt eq. thermique et meca. du système avec l'ext.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{ext} \Rightarrow dG = v dP - S dT - T \delta S_{ext}$$

La transfo. chimique est la seule source d'irréversibilité.

$$\delta S_{ext} = \frac{A}{T} d\xi = \frac{A(T, P, \xi)}{T} d\xi \geq 0$$

A = affinité chimique de la réaction à l'état (T, P, ξ) . grandeur locale $(J.mol^{-1})$, fct c de ξ .

$A > 0 \Rightarrow$ evol. spontanée $d\xi > 0 \rightarrow$ direct

$A < 0 \Rightarrow$ " " " " $d\xi < 0 \leftarrow$ indirect.

Eq. $\Leftrightarrow A_{eq} = 0$ $\delta S_{ext} = \frac{A_{eq}}{T} d\xi = 0$

Une espèce dont l'activité est liée à sa quantité ne peut jamais disparaître.

Reaction entre corps purs condensés à T constante

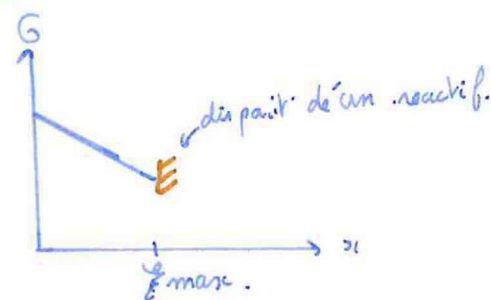
Chaque espèce solide ou liquide est seul dans sa phase.

$$Q_r = 1$$

$$\Delta_r G^\circ < 0$$

$$K^\circ \gg 1 \text{ (}\gg \text{ suffit)}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow A &= -\Delta_r G \\ &= -\Delta_r G^\circ - RT \ln Q_r \\ &= A^\circ > 0 \end{aligned}$$



Reaction d'un solide pur avec un soluté ou un gaz à T constante



$K^\circ \gg 1$ (quantitative)

$$Q_r = K^\circ = \frac{x_{eq}}{a-x_{eq}} \Rightarrow x_{eq} = \frac{a K^\circ}{1+K^\circ} \approx a$$

L'équilibre ne peut s'établir que si $x_{eq} \leq x_{max}$

Cas $b > a = x_{eq} \approx a < b$

↳ Le système peut atteindre un état d'eq. qd c'est l'espèce d'activité variable qui était en défaut.

Cas $b < a = x_{eq} \approx a > b = x_{max}$

$$x_b = x_{max} < x_{eq}$$

$$(Q_r)_f = \frac{b}{a-b} < K^\circ$$

$$A_f = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} > 0$$

Le système n'arrive pas à l'équilibre car B(s) disparaît avant.



A propos de K° , écriture de LAM.

Dependance de K° avec T: loi de Van't Hoff

Loi de Gibbs-Helmholtz:
$$\frac{d(\frac{\Delta_r G^\circ}{dT})}{dT} = \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^\circ}{dT} + \Delta_r G^\circ \frac{d(\frac{1}{T})}{dT}$$

$$= -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{d(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT})}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\frac{\Delta_r G^\circ}{T})}{dT} = -\frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\boxed{\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}}$$

$\Delta_r H^\circ > 0 \rightarrow \ln K^\circ \uparrow \text{ si } T \uparrow \Rightarrow K^\circ \uparrow \text{ si } T \uparrow$ pour une react. endoth.

$\Delta_r H^\circ < 0 \quad K^\circ \downarrow \text{ si } T \uparrow \Rightarrow K^\circ \text{ est une fct } \downarrow \text{ de } T.$

React. athermique $\Leftrightarrow K^\circ$ dep. peu de T.

forme intégrée :

On suppose ΔH° indep. de T.

$$\ln(K(T_2)) - \ln(K(T_1)) = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \ln \left(\frac{K(T_2)}{K(T_1)} \right)$$

$\ln K^\circ = \frac{1}{R} \int \left(\frac{1}{T} \right) dT$ est une droite de pente $(-\Delta H^\circ/R)$

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{R} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \ln K^\circ$$

Combinaison linéaire d'équation de réaction :

(n) équation de réaction (m) = $\sum \alpha_i (i)$: équation de réaction.

$\Delta_r H^\circ = \sum \alpha_i \Delta_r H^\circ_i$

$\Delta_r G^\circ = \sum \alpha_i \Delta_r G^\circ_i$

$\ln K_m = \sum \alpha_i (\ln K_i)$

$K_m = \prod K_i^{\alpha_i}$

Une par coefficients de passer en 3 pour $\Delta_r G^\circ$ non pour $\ln K_m$

Écriture de Pa.L.F.M. :

Ex : voir cours

À + dans L.M. Car adimensionnelle, pas on change P on ne change pas K° .

* Ça qu'on obtient avec $P = \frac{V}{nRT}$ en Pa.

Aspect AD de l'optimisation d'un procédé chimique

en part d'un état initial d'équilibre ($Q_{11} = K^\circ, A_i = 0$)

Particularisations : * on modifie soit T, ΔP ou ΔV soit P, à T constante. si $v : a \rightarrow$ réaction d'équilibre \rightarrow état final \neq état d'éq. $v \geq 2 \rightarrow$ plusieurs d'éq.

* On agit "algèbre" (algebraiquement) un convertissant à T et P vers ou à T et V finies.

On étudie le sens dans lequel le système va évoluer.

Pour cela on considère le système après perturbation mais avant évolution.

Méthode : On compare Q_n et K° ou on cherche le signe de la nouvelle fonction chimique. * $Q_n \rightarrow K^\circ$ * $\Delta d \geq 0$

Influence de T et P constante pour un système fermé

Principe de modération, loi de Van-t Hoff :

Une augmentation inverse de température pour un système fermé provoque une évolution dans le sens endothermique. de nom endothermique.

On parle de T_1 à T_2 avec $T_2 > T_1$ on modifie K° .

$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

* Ex : $\Delta_r H^\circ > 0$ $K^\circ(T_2) > K^\circ(T_1) = Q_n \rightarrow$ non mod endo T. $A = RT \ln K(T_2) = RT \ln(K(T_1))$

Reaction athermique = K^0 depend peu de T , on deplace peu l'eq par variation de T .

Dans la suite on travaille à T constante.
 K^0 non modifié Q_r modifié.

Influence de P à T constante pour un système fermé, loi de moderation de Le Chatelier.

Une augmentation isotherme de pression pour un système fermé provoque une évolution dans le sens d'une diminution de la quantité de matière gazeuse. Le sens correspondant à la diminution de la quantité de matière gazeuse est donc favorisé par les pressions élevées.

ΔG = pression n'a pas d'influence pour une réaction de type $(\sum \nu_k \nu_{gk} = 0)$.

On part d'un eq à (T, P_1) on modifie P, on impose (T, P_2) avec $P_2 > P_1$.

$$Q_{r1} = K^0(T) = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \frac{p_0^2}{P_1^2} > Q_{r2} = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \frac{p_0^2}{P_2^2} \rightarrow Q_{r2} < K^0(T)$$

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q_{r2}} > 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

Une augmentatⁿ isotherme de pression pour un système fermé deplace l'eq. dans le sens $(\sum \nu_k \nu_{gk} < 0)$.

Ajout d'un constituant actif gazeux à T et P constantes

Modification de Q_r

Ajout d'un produit augment $N_{g \uparrow}$ et $n_{produit} \Rightarrow Q_r \uparrow \Rightarrow Q_r \text{ nouveau} > Q_r \text{ ancien} = K^0$
 $A = RT \ln \frac{K^0}{(Q_r) \text{ nouveau}} < 0 \Rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$ sens indirect, le normal du produit ajouté.

Ajout d'un reactif. $N_{g \uparrow}$, $n_{reactif} \uparrow \Rightarrow$ par de repense generale.

#P utiliser de dA pour ajout de reactif =

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q_r} \quad dA = -RT d \ln Q_r = -RT \left(2 \frac{dN_g}{N_g} - \frac{dN_{N_2}}{N_{N_2}} \right) \quad \text{car } Q_r = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \times \frac{N_g^2 p_0^2}{P^2}$$

$$\Rightarrow x_{N_2} < 0,5 \rightarrow \left(2 - \frac{1}{x_{N_2}} \right) < 0 \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$$

Ajout d'un constituant actif gazeux à T et V constante ou d'un soluté actif

Constituant actif gazeux:

A_k = constituant ajouté, seule P_k varié. Si A_k est un produit ($\nu_k > 0$)
 $Q_r = (\prod a_i^{\nu_i})_{condensée} \times \prod \left(\frac{P_i}{p_0} \right)^{\nu_k}$

P A_k produit ($\nu_k > 0$) $Q_r \text{ new} > Q_r \text{ old} = K^0$
 P A_k reactif ($\nu_k < 0$) $Q_r \text{ new} < Q_r \text{ old} = K^0$

\Rightarrow consommation de P lorsque ajoutée.

Solite:

Seule la concentration de la solute "ajoute" varie.
L'ajout effectif du solute depend de la rem qui le consume.
La consommation du solute par un 2nd eq. depend de 1^{er} eq et de la rem de production de la solute.

Ajout d'un constituant inerte gazeux

A T et V constant.

constituants actifs $P_i V = n_i R T$.

Les fractions des constituants gazeux actifs ne sont pas modifiees, car non modifiees par de déplacement. \Rightarrow constant que P_i (P) \Rightarrow pas de variation.

A T et P constant (dilatation):

L'ajout revient à augmenter le volume. $P_i = \frac{n_i R T}{V}$

P_i new < P_i old = k . \Rightarrow non direct.

Ajout d'une espèce condensée

Ajout d'une espèce condensée (solide ou liquide) à P et T de ne change rien.
A T et V constante ne change rien ni Vapores ne modifie par ajout V sol.

V gaz