

Description et évolution d'un système vers un EF

Grandeur de réaction $\Delta_r Z$

Effets thermiques en réacteur monobare

Evolution et équilibre

Objectif : établir, à l'aide des 3 principes de la thermodynamiques, les conditions d'évolution et d'équilibre vues en PCSI.

Optimisation d'un procédé chimique

Rappel : le second principe

Soit un système en contact avec **une seule source de chaleur** à la température T_e .

Soit une transformation élémentaire au cours de laquelle le système échange avec la source de chaleur la quantité de chaleur δQ .

Il existe une **grandeur d'état extensive** appelée **entropie** et notée S telle que :

$$dS = \delta S_i + \delta S_e \quad (S \text{ en } \text{J.K}^{-1})$$

où $\delta S_e = \delta Q/T_e$: quantité d'entropie échangée avec l'extérieur

$\delta S_i \geq 0$: quantité d'entropie créée à l'intérieur du système

si la **transformation est réversible** : $\delta S_i = 0$ et

$$dS_{\text{rev}} = \delta Q_{\text{rev}}/T$$

Un système en réaction chimique évolue spontanément de façon irréversible.

On dispose donc d'un critère d'évolution naturelle : $T_e \delta S_i = T_e dS - \delta Q \geq 0$ (1).

Potentiels thermodynamiques

on appelle "potentiel thermodynamique" toute grandeur d'état z astreinte à décroître lors d'une transformation

d'après le 1^{er} principe: $dU = \delta Q - p_e dV + \delta W_u$

d'après le second principe: $\delta Q = T_e dS - T_e \delta S_i$

avec $T_e \delta S_i \geq 0$

d'où

$$dU = T_e dS - p_e dV - T_e \delta S_i + \delta W_u$$

$$dH = d(U + pV) = T_e dS + (p - p_e) dV + V dp - T_e \delta S_i + \delta W_u$$

$dG = d(H - TS)$ avec G : fonction de Gibbs

$$= (T_e - T) dS - S dT + (p - p_e) dV + V dp - T_e \delta S_i + \delta W_u$$

ou enthalpie libre

on peut aussi définir $F = U - TS$; énergie libre

Si $\delta W_{\text{ex}} = 0$ (valable pour la suite de ce chapitre)

variables fixées	S, V	S, p	T, p	T, V
condition d'évolution	$dU \leq 0$	$dH \leq 0$	$dG \leq 0$	$dF \leq 0$

G = potentiel thermodynamique pour G réalisée à T et p constantes (monotherme et monobare)

$$\text{ou } (dG)_{T,p} = \Delta_r G(T, p, \xi) \cdot d\xi$$

On a donc $\Delta_r G(\text{état}) \cdot d\xi < 0$



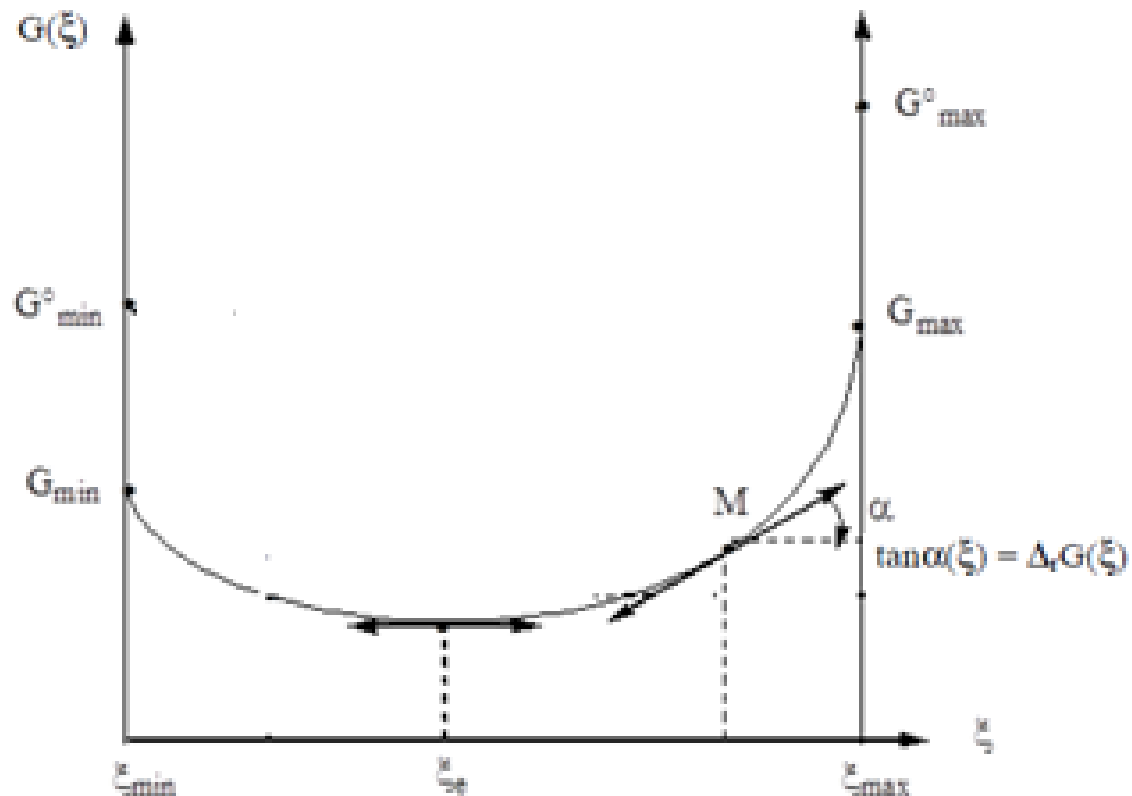
on définit $A = -\Delta_r G$

critère d'évolution naturelle à partir de l'état (T, p, ξ)			
$A(T, p, \xi) < 0$	$\Delta_r G(T, p, \xi) > 0$	$\Rightarrow d\xi < 0$	\Rightarrow évolution dans le sens \leftarrow
$A(T, p, \xi) > 0$	$\Delta_r G(T, p, \xi) < 0$	$\Rightarrow d\xi > 0$	\Rightarrow évolution dans le sens \rightarrow

à l'équilibre : G a atteint un minimum

$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T, p, \xi} = 0 \quad (=) \quad \Delta_r G(T, p, \xi) = 0$ $A(T, p, \xi) = 0$
--

Figure 2 : Représentation $G = f(\xi)$ à T et p fixées [2]



Pourquoi définir l'affinité chimique ?

Identités thermodynamiques

Si la transformation est modélisée par une réaction unique d'avancement ξ

$$G = G(T, p, \xi)$$

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp + \Delta_r G d\xi \\ &= -SdT + Vdp - A d\xi \end{aligned}$$

$$dH = d(G + TS) = TdS + Vdp - A d\xi$$

$$dU = d(H - pV) = TdS - pdV - A d\xi$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV - A d\xi$$

quelque soit le couple de variables imposées,
le critère d'évolution naturelle est
 $A d\xi > 0$

Relation entre A et $\delta_i S$?

Que sait-on à ce point de l'étude ?

G = potentiel thermodynamique pour G réalisée à T et p constantes (monotherme et monobare)

évolution naturelle
 $(dG)_{T,p} < 0$
 $\Delta_r G - d\xi < 0$

Si on remplace $\Delta_r G$ par $-\mathcal{A}$, le critère d'évolution est beaucoup plus général

Le signe de $\Delta_r G$ nous renseigne sur le sens d'évolution naturel à partir d'un EI donné

il faut maintenant savoir calculer $\Delta_r G$ dans un état donné

or

$$G \neq G^\circ \quad (\Rightarrow) \quad \Delta_r G \neq \Delta_r G^\circ$$

$\Delta \neq \Delta^\circ$

car

$$G = H - TS \quad \text{donc } G \text{ depend fortement de l'environnement}$$

Potentiel chimique μ_i d'un constituant physicochimique A_i

Par définition

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (\mu_i \text{ en J.mol}^{-1})$$



Expression de $\Delta_r G$ en fonction des μ_i

Conséquence de la définition : $(dG)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$

Or $dn_i = \nu_i d\xi$ donc : $dG_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i d\xi$

On en déduit :

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$$



Equilibre entre deux phases

$$A(\alpha) = A(\beta)$$

evolution dans le sens 1 ($d\mathcal{F} > 0$) \Rightarrow $\begin{cases} \Delta_r G < 0 \\ \mathcal{A} > 0 \end{cases}$

$$\Rightarrow 1 \cdot \mu_{(\beta)}(A) - 1 \cdot \mu_{(\alpha)}(A) < 0$$

$$\Rightarrow \mu_{(\beta)}(A) < \mu_{(\alpha)}(A)$$

Lors d'un changement d'état :

la matière "descend les potentiels chimiques

à l'équilibre : $\mathcal{A} = \Delta_r G = 0$

$$\text{soit } \mu_{(\alpha)}(A) = \mu_{(\beta)}(A)$$

deux phases à l'équilibre ont même potentiel chimique.

À la température de fusion : $\Delta_{\text{fus}} G = 0$