

1/12/2020

Définition : état standard d'une substance à une température est sa forme pure à $P^\ominus = 1 \text{ bar}$.

 (P^\ominus)

Symbole de Plimsoll

Si non spécifiée,

$$T = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$$

Exemple : l'état standard de l'éthanol liquide à $273,15\text{K}$ est l'éthanol liquide pur à $273,15\text{K}$ et 1 bar .

ENTHALPIES STANDARDS.

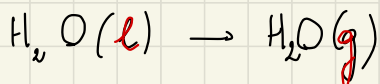
(I) Enthalpies standard de transition (= changement de phase)

$$\Delta_{tr} H^\ominus(T)$$

$$(\Delta_{tr} H^\ominus)$$

• Enthalpie standard de vaporisation

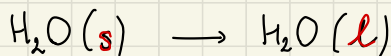
$$\Delta_{vap} H^\ominus(T)$$



$$\Delta_{vap} H^\ominus(373,15\text{K}) = 41 \text{ kJ/mol.}$$

• Enthalpie standard de fusion

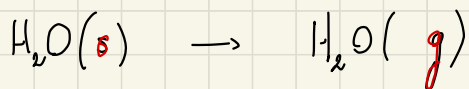
$$\Delta_{fus} H^\ominus(T)$$



$$\Delta_{fus} H^\ominus(273,15\text{K}) = 6 \text{ kJ/mol}$$

• Enthalpie standard de sublimation

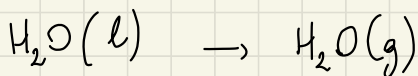
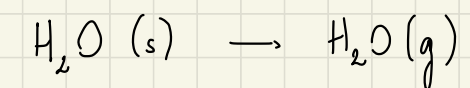
$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T)$$



L'enthalpie étant une fonction d'état.

Enthalpie standard
de condensation

$$\Delta_{\text{cond}} H^\circ(T) = -\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T)$$



$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T)$$

$$= \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T)$$

$$+ \Delta_{\text{vap}} H^\circ(T)$$

Exemple de ressources

→ JANAF

→ NASA polynomials

→ Chemistry webbook NIST

(II) Enthalpies standard de réaction



REACTANTS PURS (SÉPARÉS)
DANS LEURS ÉTATS STANDARDS.

PRODUITS PURS (SÉPARÉS)
DANS LEURS ÉTATS STANDARDS.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{\substack{\text{produits} \\ i}} \nu_i H_i - \sum_{\substack{\text{réactifs} \\ i}} \nu_i H_i$$

Une réaction pouvant s'écrire sous la forme générale

$$\sum_{i=1}^4 \nu_i X_i = 0$$

coefficients stœchiométriques
nets

Exemple : $N=4$

$i=1$

$X_1 = \text{CH}_4(g)$ $\nu_1 = -1$

$i=2$

$X_2 = \text{O}_2(g)$ $\nu_2 = -2$

$i=3$

$X_3 = \text{CO}_2(g)$ $\nu_3 = 1$

$i=4$

$X_4 = \text{H}_2\text{O}(g)$ $\nu_4 = 2$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i H_i$$

Lai de Hess

On peut combiner les enthalpies standards de réactions individuelles pour calculer l'enthalpie d'une autre réaction.

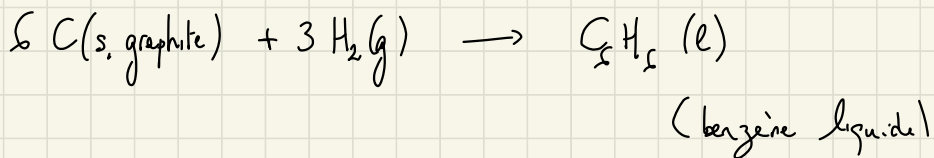
III) Enthalpie standard de formation

Définition: l'état de référence d'un élément est son état le plus stable à une température T et à $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Par convention, l'enthalpie standard de formation des éléments dans leurs états standard est nulle.

Définition l'enthalpie standard de formation d'une espèce est l'enthalpie de la réaction formant ladite espèce à partir de ses éléments dans leurs états de référence.

Exemple



L'enthalpie de formation de $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ s'écrit $\Delta_f H^\circ_{\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})}(T)$

Cette définition fournit une manière concrète de calculer une enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

les enthalpies standards sont tabulées à une température donnée (souvent $T = 298,15 \text{ K}$). Lorsque elles doivent être évaluées à une autre température il suffit d'intégrer le C_p ($C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$).

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT$$

avec $\Delta_r C_p^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i C_{p,i}$ *données par tables*

ENTHALPIES STANDARDS

(I) Transition

$$\Delta_{tr} S^\circ = \frac{\Delta_{tr} H^\circ}{T_{tr}}$$

(II) Reaction

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

ENTHALPIES LIBRES STANDARDS

Pour tous les phénomènes,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Énoncé du premier principe : $dE = \delta Q + \delta W$

avec $\delta W = -P dV$ (substances simples)

Énoncé du second principe

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

égalité pour les processus réversibles
($dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$)

inégalité stricte pour les processus irréversibles

On en déduit : $\delta Q = dE - \delta W = dE + P dV$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} = \frac{dE + P dV}{T}$$

Soit enfin $T dS \geq dE + P dV$ ($T > 0$)

$$\Leftrightarrow \underline{T dS - dE - P dV} \geq 0 \quad (*)$$

On en déduit : $(dS)_{E,V} \geq 0$

$$(dE)_{S,V} \leq 0$$

$$(dV)_{S,E} \leq 0$$

$$Or \quad dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow \underline{TdS - dE - PdV} = - \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

D'après l'inégalité,
$$dS - \frac{1}{T} dE - \frac{P}{T} dV \geq 0$$

on en déduit,
$$\underbrace{- \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i}_{d\sigma} \geq 0$$
 création d'entropie

Deux cas possible.

→ Cas réversible ($d\sigma = 0$) Équilibre

→ Cas irréversible ($d\sigma > 0$). Hors - Équilibre

On repart de (*)

$$TdS - dE - PdV \geq 0$$

$$TdS - dE - \underbrace{PdV - VdP + VdP}_{-d(PV)} \geq 0$$

$$TdS - d(\underbrace{E + PV}_{=H}) + VdP \geq 0$$

$$TdS - dH + VdP \geq 0 \quad (**)$$

$$\Rightarrow (dH)_{S,P} \leq 0$$

En reportant de (**)

$$\underbrace{TdS - dH + VdP + SdT - SdT}_{= G} \geq 0$$

$$- d(\underbrace{H - TS}_{= G}) + VdP - SdT \geq 0$$

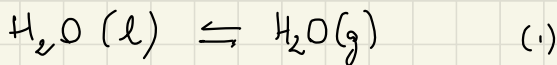
$$- dG + VdP - SdT \geq 0$$

$$\Rightarrow \left(dG \right)_{P,T} \leq 0$$

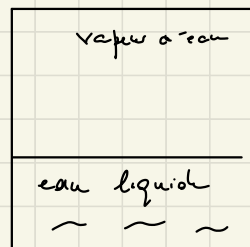
De la même manière $\left(dF \right)_{T,V} \leq 0$

EQUILIBRE ENTRE PHASES PURES.

Soit en réaction avec une partie eau liquide et l'autre
eau vapeur



Soit n_g la composition du gaz,
 n_l la composition du liquide,



$$d\tau = - \mu_l dn_l - \mu_g dn_g \geq 0 \quad (2)$$

Or l'équation (1) conserve le nombre de molécules :

$$d(n_g + n_l) = 0$$

$$\Leftrightarrow dn_g + dn_e = 0$$

$$\Leftrightarrow dn_g = -dn_e$$

On substituant dans l'équation (2), on trouve

$$-\mu_e dn_e + \mu_g dn_g \geq 0$$

$$dn_e (\mu_g - \mu_e) \geq 0$$

$$\Leftrightarrow dn_e (\mu_e - \mu_g) \leq 0$$

Divisons par un petit intervalle $dt > 0$:

$$\frac{dn_e}{dt} (\mu_e - \mu_g) \leq 0$$

Un premier module (naïf)

$$\frac{dn_e}{dt} = -K (\mu_e - \mu_g) \quad \text{où } K \geq 0$$

$$\rightarrow \mu_e > \mu_g \Rightarrow \frac{dn_e}{dt} < 0$$

$$\rightarrow \mu_e = \mu_g \Rightarrow \frac{dn_e}{dt} = 0 \quad \text{ÉQUILIBRE}$$

$$\rightarrow \mu_e < \mu_g \Rightarrow \frac{dn_e}{dt} > 0$$

L'équilibre est donc caractérisé par l'égalité des potentiels

$$\text{chimiques : } \mu_e(T, p) = \mu_g(T, p)$$

Rappel mathématique: fonctions implicites.

→ En mathématiques, on note souvent une fonction sous la forme explicite: $y = f(x)$

→ Cette forme explicite n'est pas toujours réalisable.

Ex: (a) $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

$F \hat{=} \text{auquel en } V$
 ~~$V = f(P, T)$~~

(b) $\frac{dq}{dt} = F(t, q)$

$q^{n+1} - q^n = F(t^{n+1}, q^{n+1})$ (I.E.)

q^{n+1} est défini implicitement

$q^{n+1} - \tau F(t^{n+1}, q^{n+1}) - q^n = 0$

On met à jour q^{n+1} et calcule numériquement la racine de cette équation

Dans le cas à deux variables

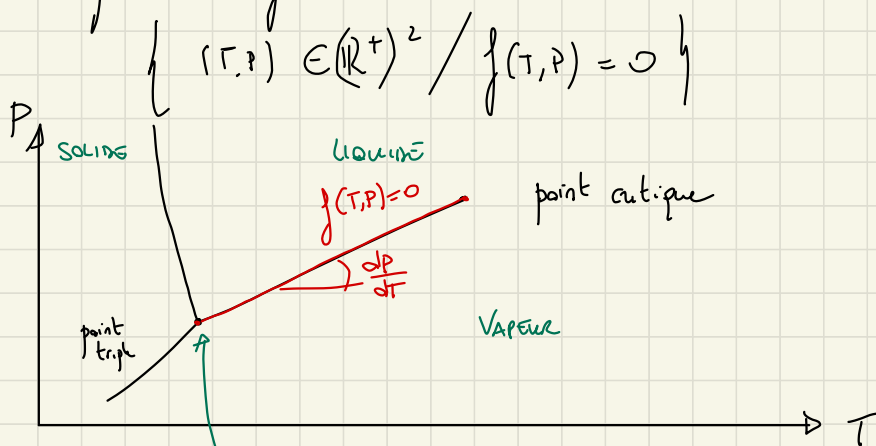
$f(x, y) = 0$

$\frac{dy}{dx} = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}$

Ici, $\begin{cases} x = T \\ y = P \end{cases}$

$$f: (x, y) \mapsto \mu_e(x, y) - \mu_g(x, y)$$

l'état d'équilibre correspond à la ligne de niveau 0 de la fonction f



$$\mu_s(T, P) = \mu_e(T, P) = \mu_g(T, P)$$

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial}{\partial T} (\mu_e - \mu_g) \right)_P}{\left(\frac{\partial}{\partial P} (\mu_e - \mu_g) \right)_T}$$

la relation de Gibbs Duhem, $SdT - VdP + nd\mu = 0$

$$\Leftrightarrow n d\mu = -SdT + VdP$$

$$\Leftrightarrow dp = - \underbrace{\frac{\bar{s}}{n}}_{\substack{= \bar{s} \\ \text{entropie} \\ \text{molaire}}} dT + \underbrace{\frac{V}{n}}_{\substack{= \bar{v} \\ \text{volume} \\ \text{molaire}}} dp$$

On trouve donc

$$dp = - \bar{s} dT + \bar{v} dp$$

et on identifie

$$\begin{cases} -\bar{s} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p \\ \bar{v} = \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial p_e}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial p_g}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial p_e}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial p_g}{\partial p} \right)_T} = - \frac{(-\bar{s}_e) - (-\bar{s}_g)}{\bar{v}_e - \bar{v}_g}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\bar{s}_e - \bar{s}_g}{\bar{v}_e - \bar{v}_g} = \frac{\Delta \bar{s}_{\text{liq}}}{\Delta \bar{v}_{\text{liq}}} = \frac{\Delta_b \bar{h}}{\bar{T}_b (\Delta_b \bar{v})} \quad \text{RÉLATION DE CLAPÉRON}$$

Entropie de mélange

$$dp = - \bar{s} dT + \bar{v} dp \quad (\text{GIBBS - DUMER})$$

$$(p = \bar{p})$$

$$\text{On a} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{p}}{\partial p} \right)_T = \bar{v}$$

Pour un gaz parfait : $\bar{v} \left(= \frac{V}{n} \right) = \frac{\bar{R}T}{P}$

$$\begin{aligned}\bar{g}(T, P) &= \bar{g}(T, P_0) + \int_{P_0}^P \underbrace{\left(\frac{\partial \bar{g}}{\partial P} \right)_T}_{= \bar{v} = \frac{\bar{R}T}{P}} dP \\ &= \bar{g}(T, P_0) + \int_{P_0}^P \frac{\bar{R}T}{P} dP \\ &= \bar{g}(T, P_0) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \\ &\quad \underbrace{\bar{g}(T, P_0)}_{= \bar{g}^\circ(T) = \mu^\circ(T)}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow G(T, P) = G(T, P^\circ) + nRT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

ETAT INITIAL

n_1	n_2
T, P	T, P

ETAT FINAL

$T, P = P_1 + P_2$

$$\begin{aligned}G_i &= n_1 \mu_1(T, P) + n_2 \mu_2(T, P) \\ &= n_1 \left[\mu_1^\circ(T) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right] \\ &\quad + n_2 \left[\mu_2^\circ(T) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G_i &= n_1 \mu_1^\circ(T) + n_2 \mu_2^\circ(T) \\ &\quad + (n_1 + n_2) \bar{R}T \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G_f &= n_1 \mu_1(T, P_1) + n_2 \mu_2(T, P_2) \\ &= n_1 \left[\mu_1^\circ(T) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right) \right] \\ &\quad + n_2 \left[\mu_2^\circ(T) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_2}{P^\circ}\right) \right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}G_f &= n_1 \mu_1^\circ(T) + n_2 \mu_2^\circ(T) \\ &\quad + n_1 \bar{R}T \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right) + n_2 \bar{R}T \ln\left(\frac{P_2}{P^\circ}\right)\end{aligned}$$

$$G_f - G_i = n_1 \bar{R}T \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ} \times \frac{P^\circ}{P}\right) + n_2 \bar{R}T \ln\left(\frac{P_2}{P^\circ} \times \frac{P^\circ}{P}\right)$$

$$\Rightarrow G_f - G_i = n_1 \bar{R} T \ln\left(\frac{P_1}{P}\right) + n_2 \bar{R} T \ln\left(\frac{P_2}{P}\right)$$

Or pour un mélange parfait, $P_i = y_i P$

$$\begin{aligned} \text{donc } G_f - G_i &= n_1 \bar{R} T \ln\left(\frac{y_1 P}{P}\right) + n_2 \bar{R} T \ln\left(\frac{y_2 P}{P}\right) \\ &= (n_1 + n_2) \underbrace{\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \bar{R} T \ln y_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} \bar{R} T \ln y_2\right)}_{= y_1 \quad = y_2} \end{aligned}$$

et on a : $G_f - G_i = \Delta_{\text{mix}} G = \bar{R} T (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$

N.B. : $\Delta_{\text{mix}} H = 0$

$$\Delta_{\text{mix}} G = \bar{R} T (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$$

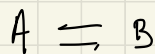
et enfin $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \Rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = -\left(\frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T}\right)_{P,n}$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{mix}} S = -(\bar{n} R (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2))$$

On vérifie aussi $\Delta_{\text{mix}} G = \underbrace{\Delta_{\text{mix}} H}_{=0} - T \underbrace{\Delta_{\text{mix}} S}_{= -\bar{n} R (y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)}$

Constante de réaction

Considérons la réaction



où A et B sont deux gaz parfaits c-à-d l'équilibre.

$$\begin{aligned}\Delta_r \bar{g} &= \mu_B - \mu_A \\ &= \left[\mu_B^\circ(T) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_B}{P^\circ}\right) \right] - \left[\mu_A^\circ(T) + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right) \right] \\ &= \underbrace{\mu_B^\circ(T) - \mu_A^\circ(T)}_{= \Delta_r \bar{g}^\circ} + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) \\ &= \Delta_r \bar{g}^\circ + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)\end{aligned}$$

= quotient de réaction Q.

le calcul de $\Delta_r \bar{g}^\circ$ se fait (comme pour l'enthalpie)
à partir des enthalpies libres de formation.

$$\Delta_r \bar{g}^\circ = \Delta_f \bar{g}_B^\circ - \Delta_f \bar{g}_A^\circ$$

À l'équilibre, on a :

$$\mu_B - \mu_A = \Delta_r \bar{g} = 0 \Rightarrow \Delta_r \bar{g}^\circ + \bar{R}T \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right) = 0$$

= K
constante d'équilibre de réaction

soit encore

$$K = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)_{eq} = \exp\left[-\frac{\Delta_r \bar{g}^\circ(T)}{\bar{R}T}\right]$$

On va retrouver cette constante de réaction dans le critère:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' X_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^N \nu_i'' X_i$$
$$\Leftrightarrow \sum_i \nu_i X_i = 0 \quad \text{ou} \quad \nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$$

Pour une réaction unique

$$\frac{d\bar{f}_i}{dt} = \nu_i a T^\beta \exp\left(-\frac{\bar{E}}{RT}\right) \prod_{j=1}^N \bar{p}_j^{\nu_j'} \left(1 - \frac{1}{K} \prod_{j=1}^N \bar{p}_j^{\nu_j}\right)$$

Origine de l'enthalpie de réaction

Définition : on définit la variable d'avancement d'une réaction

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \Leftrightarrow \quad \nu_i d\xi = dn_i$$

On reprend l'inégalité de Clausius par un système rectif:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \leq 0$$
$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i d\xi \leq 0$$
$$\Rightarrow \underbrace{\left(\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i\right)}_{\Delta_r \bar{g}(\tau)} d\xi \leq 0$$

Séance prochaine

- Transport d'expressions
- Transfert de chaleur / milieux homogènes
- Records aux interfaces / milieux hétérogènes