MFT-3-1-2 - SÉANCE 3 - 24/11/2020

Structure logique / mathématique de la thermo :

→ Calcul différentiel (lemme de Poincaré, théorème de Schwarz)

→ Fonctions homogènes : fonctions intensives ($m=0$) et extensives ($m=1$)

- Théorème d'Euler $G = \sum \mu_i n_i$

→ Convexité et transformation de Legendre

- Variables naturelles

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

$E(S, V)$

$H(S, P)$

$F(T, V)$

$G(T, P)$

P, T : paramètres intensifs

S, V : paramètres extensifs

- Variables conjuguées : $S \leftrightarrow T$

$V \leftrightarrow P$

La compréhension de ces fondements est essentielle pour :

→ Proposer de nouveaux modèles

$\longrightarrow$ Proposer de nouveaux schémas numériques

GIBBS :

$$dE = TdS - PdV + \mu_i dn_i \quad (I)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu_i dn_i \quad (II)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu_i dn_i \quad (III)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_i dn_i \quad (IV)$$

$$(I) \Rightarrow \quad T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n_i} \qquad -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n_i}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}$$

$$(II) \Rightarrow \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,n_i} \qquad V =$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

$$\equiv \bar{g}_i$$

d'où $\boxed{\bar{g}_i = \mu_i}$

Théorème d'Euler : $\forall \lambda > 0$

$$f(\underbrace{x_1, \dots, x_n}_{\text{paramètres intensifs}}, \overbrace{\lambda z_1, \dots, \lambda z_p}^{\text{paramètres extensifs}}) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_p)$$

f : Fonction homogène de degré m

$\frac{d}{d\lambda}$

$\lambda = 1$

$$f(x_1, \dots, x_n, z_1, \dots, z_p) = m \sum_{i=1}^{p} \left(\frac{\partial f}{\partial z_i}\right)_{x_j, z_{k \neq i}} z_i$$

Application à l'enthalpie libre / énergie de Gibbs :

$$G(\underbrace{\overset{x_1}{\overset{\shortparallel}{T}}, \overset{x_2}{\overset{\shortparallel}{P}}}_{\substack{n=2 \\ \text{paramètres} \\ \text{intensifs}}}, \overbrace{\underset{\underset{z_1}{\shortparallel}}{n_1}, \dots, \underset{\underset{z_N}{\shortparallel}}{n_N}}^{N \text{ paramètres extensifs}}) = 1 \cdot \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} n_i$$

$$= \bar{g}_i = \mu_i$$

$$\Rightarrow G = \mu_i n_i \qquad (*)$$

$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad H = TS + \mu_i n_i$

$H = E + PV \quad \Rightarrow \quad E = TS - PV + \mu_i n_i$

$F = E - TS \quad \Rightarrow \quad F = -PV + \mu_i n_i$

Relation de Gibbs - Duhem.

$$(\mathrm{IV}) \Rightarrow dG = -SdT + VdP + \mu_i dn_i \qquad \text{(Gibbs)}$$

$$(*) \Rightarrow dG = d(\mu_i n_i) = \mu_i dn_i + n_i d\mu_i$$

$$-SdT + VdP + \cancel{\mu_i dn_i} = \cancel{\mu_i dn_i} + n_i d\mu_i$$

$$\Rightarrow \boxed{SdT - VdP + n_i d\mu_i = 0}$$

Relation de Gibbs-Duhem

Cette relation exprime la dépendance des paramètres intensifs décrivant un système.

Pour un système simple à N constituants, on a N + 1 degrés de liberté.

$N = 1 \Rightarrow 1 + 1 = 2$ paramètres (P, T), (P, V) ou (T, V)

Relations utiles

HELMHOLTZ $$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V$$

Démonstration :

(1) Exprimer la différentielle de E par rapport à (V, T)

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT \qquad (A)$$

(2) la relation de gibbs

$$dE = T dS - P dV$$

$$\Leftrightarrow dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \qquad (B)$$

(3) Substituer (A) dans (B)

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT\right] + \frac{P}{T} dV$$

$$\Rightarrow dS = \underbrace{\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]}_{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V}_{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} dT$$

(4) On identifie $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

(5) Théorème de Schwartz.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

$$\Rightarrow \left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right]\right\}_V = \left\{\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right]\right\}_T$$

$$\Rightarrow \underline{-\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T} + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]_T + \underline{\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{P}{T}\right)_V}$$

$$= \frac{1}{T}\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right]_T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{P}{T}\right)_V$$

C'est une relation très utile lorsque l'on connait l'équation d'état :

<u>Exemple</u> : montrer que $E = E(T)$ pour un gaz parfait

$$PV = n\bar{R}T \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{n\bar{R}}{V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{P}{T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{n\bar{R}}{V}\right)_V = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow E \text{ ne dépend que de } T$$

<u>Exemple</u> gaz de Van der Walls

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = n\bar{R}T$$

Calculer $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \ ?$

$$\Rightarrow P + \frac{an^2}{V^2} = \frac{n\bar{R}T}{V - nb}$$

$$\Rightarrow \quad P = \frac{n\bar{R}T}{V - nb} - \frac{an^2}{\bar{V}^2}$$

$$\Rightarrow \quad \frac{P}{T} = \frac{n\bar{R}}{V - nb} - \frac{an^2}{T\bar{V}^2}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{P}{T}\right)_V = + \frac{an^2}{V^2T^2}$$

$$\Rightarrow \quad T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{P}{T}\right)_V = \frac{an^2}{V^2} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$$

Pour Van der Waals $\quad dE = C_V\, dT + \frac{an^2}{V^2}\, dV$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

<u>Relation de GIBBS - HELMHOLTZ</u>

$$G = H - TS \qquad\qquad dG = -SdT + VdP$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \iff G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = H$$

$$\iff -T^2\left[-\frac{1}{T^2}G + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\right] = H$$

$$\iff -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P = H$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \qquad (**)$$

Il s'agit d'une relation très utile pour calculer le potentiel chimique.

En différenciant par rapport à n_i :

$$\frac{\partial}{\partial n_i}\left(**\right)_{T,P,n_{j\neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}}_{=\bar{g}_i = \mu_i}\right)\right]_P = -\frac{1}{T^2}\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}}_{=\bar{h}_i}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu_i}{T}\right)_P = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}}$$

En intégrant par rapport à T.

$$\int_{T_0}^{T}\left(\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\mu_i}{\theta}\right)\right)_P d\theta = \frac{\mu_i(P_0,T)}{T} - \frac{\mu_i(P_0,T_0)}{T_0}$$

$$= -\int_{T_0}^{T}\frac{\bar{h}_i}{\theta^2}\,d\theta$$

évalué à la pression standard $P_0 = 1\,\text{bar}$

$$\Rightarrow \frac{\mu_i(P_0,T)}{T} = \frac{\mu_i^{\circ}(T)}{T_0} - \int_{T_0}^{T}\frac{\bar{h}_i}{\theta^2}\,d\theta$$

La relation de Gibbs Duhem permet de déterminer

μ_i à une pression donnée

$$S\,dT - V\,dP + n_i\,d\mu_i = 0$$

$$\Rightarrow \quad d\mu_i = -\frac{S}{n_i}\,dT + \underbrace{\frac{V}{n_i}}_{=\bar{V}_i}\,dP$$

intègre à T constant

$$\mu_i(P, T_0) - \mu(P_0, T_0) = \int_{P_0}^{P} \bar{v}_i\,d\varphi$$

On trouve enfin :

$$\boxed{\mu(P, T) = \frac{T}{T_0}\,\mu(P_0, T_0) + \int_{P_0}^{P} \bar{v}\,d\varphi - T\int_{T_0}^{T} \frac{\bar{h}(P, \theta)}{\theta^2}\,d\theta}$$

On a besoin d'une convention (aucun axiome de la thermo ne permet de la déterminer) pour définir

$$\mu(P_0, T_0) = \mu^{\circ}(T_0)$$

Cette convention définit cette enthalpie à 0 pour les éléments dans leur état standard (stable)
(substances pures)
dans les conditions standards :

$P_0 = 1$ bar et $T_0 = 25°C = 298{,}15K$.

Exemples

Elément	Symbole	N° atomique	Espèce chimique état standard	Etat	Formule chimique
HYDROGENE.	H	1	Dihydrogène	Gazeux	$H_2(g)$
HÉLIUM	He	2	Hélium	Gazeux	$He(g)$
CARBONE	C	6	Graphite	Solide	C(graphite)
OXYGENE	O	8	Dioxygène	Gazeux	$O_2(g)$

INTRODUCTION À LA CINÉTIQUE CHIMIQUE

Il existe plusieurs catégories de réactions chimiques :

ENDOTHERMIQUES

AMORÇAGE (INITIATION) $\quad H_2 + M \longrightarrow H + H + M$

radicaux libres (porteurs de chaîne)

M = 3ème corps ou PARTENAIRE DE COLLISION

NEUTRES

PROPAGATION

→ RAMIFICATION (augmente le nombre de porteurs de chaîne)

$$O_2 + H \longrightarrow OH + O$$

→ TRANSFERT DE CHAÎNE

$$H_2 + OH \longrightarrow H_2O + H$$

EXOTHERMIQUES

TERMINAISON (RUPTURE)

$$OH + OH \longrightarrow H_2O + O$$

On distingue les équations chimiques :

→ élémentaires (ce qui se passe physiquement)

→ globales

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$$

On peut aussi modéliser ces équations par des procédés

réversible ou irréversible
$\leftrightarrows$ $\longrightarrow$

plus facile

<u>Un exemple de système isotherme isochore : la dissociation</u>

<u>O - O_2.</u>

(cf. mécanisme réversible sur le site)

Recombinaison 13 $\quad O + O + M \longrightarrow O_2 + M$

Dissociation 14. $\quad O_2 + M \longrightarrow O + O + M$

$J = 2$ réactions (13 et 14)

$L = 1$ élément (O)

$N = 2$ espèces $(\underset{i=1}{O}$ et $\underset{i=2}{O_2})$

On peut réécrire ces équations sous la forme

$\forall j \in \{13, 14\}$

$$\nu'_{1,j}\, O + \nu'_{2,j}\, O_2 + \nu'_{M,j}\, M \longrightarrow \nu''_{1,j}\, O + \nu''_{2,j}\, O_2 + \nu''_{M,j}\, M$$

$j=13 \quad (2)\,O + (0)\,O_2 + (1)\,M \rightarrow (0)\,O + (1)\,O_2 + (1)\,M$

$j=14 \quad (0)\,O + (1)\,O_2 + (1)\,M \rightarrow (2)\,O + (0)\,O_2 + (1)\,M$

S'agissant d'un système isotherme et isochore, la composition suffit à décrire son état complet.

$\bar{\rho}_O \quad (mol/m^3)$

$\bar{\rho}_{O_2} \quad (mol/m^3)$

CONCENTRATIONS MOLAIRES

L'évolution de ces compositions en fonction du temps est donnée pour des réactions irréversibles par le système :

$$\frac{d\bar{\rho}_O}{dt} = -2\, k_{13}(T)\, \bar{\rho}_O \bar{\rho}_O \bar{\rho}_M + 2\, k_{14}(T)\, \bar{\rho}_{O_2} \bar{\rho}_M$$

$$\frac{d\bar{\rho}_{O_2}}{dt} = +1\, k_{13}(T)\, \bar{\rho}_O \bar{\rho}_O \bar{\rho}_M - 1\, k_{14}(T)\, \bar{\rho}_{O_2} \bar{\rho}_M$$

On modélise la constante de réaction $k_j(T)$ par la loi d'ARRHENIUS :

$$k_j(T) = a_j\, T^{\beta_j} \exp\left(-\frac{\bar{\varepsilon}_j}{R\,T}\right)$$

Les valeurs (a_j), (β_j) et $(\mathcal{E}_j)$ sont tabulées dans des tables de réactions (mécanismes).

On peut aussi définir

→ les taux de réaction

$$r_{13} \equiv k_{13}\, \bar{\rho}_O\, \bar{\rho}_O\, \bar{\rho}_M$$

$$r_{14} \equiv k_{14}\, \bar{\rho}_{O_2}\, \bar{\rho}_M$$

→ les coefficients du taux de réaction $k_j(T)$

On peut alors écrire :

$$\begin{cases} \dfrac{d\bar{\rho}_O}{dt} = -2\, r_{13} + 2 r_{14} \\[2ex] \dfrac{d\bar{\rho}_{O_2}}{dt} = r_{13} - r_{14} \end{cases}$$

On voit apparaître la matrice des coefficients stoïchiométriques nets :

$$\vec{\vec{\nu}} = \vec{\vec{\nu}}'' - \vec{\vec{\nu}}'$$

$$\vec{\vec{\nu}} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0-2 & 2-0 \\ 1-0 & 0-1 \end{bmatrix}}_{\substack{J \text{ colonnes} \\ (J = 2 \text{ réactions})}} \left.\vphantom{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}}\right\} \begin{array}{l} N \text{ lignes} \\ (N = 2 \text{ espèces}) \end{array}$$

Ici, $\vec{\vec{\nu}} = \begin{bmatrix} -2 & 2 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$

On écrit de manière plus concise :

$$\frac{d\vec{\bar{\rho}}}{dt} = \vec{\vec{\nu}}\,\vec{r} \quad \text{où} \quad \bar{\rho} = \begin{pmatrix} \bar{\rho}_O \\ \bar{\rho}_{O_2} \end{pmatrix}$$

$$\text{et} \quad \vec{r} = \begin{pmatrix} r_{13} \\ r_{14} \end{pmatrix}$$

→ $\bar{\rho}_M$? M représente n'importe quelle molécule présente. En supposant l'absence de gaz inerte, ici on a O et O_2 seulement

valeur donnée par le mécanisme

$$\bar{\rho}_M = 1 \times \bar{\rho}_O + 0{,}35 \times \bar{\rho}_{O_2}$$

valeur par défaut

→ Dimensions de a_i ?

Reprenons

$$\frac{d\bar{\rho}_O}{dt} = -2\,a_{13}\,T^{\beta_{13}} \exp\left(-\frac{\bar{\mathcal{E}}_{13}}{\bar{R}T}\right)\bar{\rho}_O\,\bar{\rho}_O\,\bar{\rho}_M + 2\,a_{14}\,T^{\beta_{14}} \exp\left(-\frac{\bar{\mathcal{E}}_{14}}{\bar{R}T}\right)$$

Le premier membre est homogène à :

$$\frac{[mol]}{[m]^3\,[s]}$$

Dans le premier terme du second membre on retrouve les r_j :

$$[r_j] \propto [a_j]\,[K]^{\beta_j}\,\underbrace{\left[\frac{mol}{m^3}\right]^{\nu'_{1j}}\left[\frac{mol}{m^3}\right]^{\nu'_{2j}}\cdots\left[\frac{mol}{m^3}\right]^{\nu'_{Nj}}\left[\frac{mol}{m^3}\right]^{\nu'_{Mj}}}_{\left[\frac{mol}{m^3}\right]^{\sum_{i=1}^{N}\nu'_{ij}+\nu'_{Mj}}}$$

Pour que l'équation soit correcte dimensionnellement,

$$\left[\frac{mol}{m^3}\right]\times\frac{1}{[s]} = [a_j]\,[K]^{\beta_j}\left[\frac{mol}{m^3}\right]^{\sum_i \nu'_{ij}+\nu'_{Mj}}$$

On trouve donc :

$$\boxed{[a_j] \propto \left[\frac{mol}{m^3}\right]^{1-\sum \nu'_{ij}-\nu'_{Mj}}[K]^{-\beta_j}\,[s]^{-1}}$$

Cette unité variable des (a_j) est l'une difficulté rencontrée en cinétique chimique

a_{13}

$$\sum \nu'_{i,13}+\nu'_{M,13} = 3$$

$$\beta_{13} = -1$$

$$[a_{13}] \propto m^6\,K\,/\,mol^2\,/\,s \qquad (MKS)$$

Ce système d'équations

$$\frac{d\bar{\rho}}{dt} = \vec{\vec{\nu}}\ \vec{r}$$

Algebraic

est un système différentiel algébrique (DAE)

Differential

EDO $\rightarrow \begin{cases} \dfrac{d\vec{y}}{dt} = f(t, \vec{y}) \\ \vec{y}(0) = \vec{y}_0 \end{cases}$ PROBLÈME DE CAUCHY (PROBLÈME AUX CONDITION INITIALE)

$\rightarrow \begin{cases} F(x, y', y'') = 0 \\ G(y(a), y'(a), y(b), y'(b)) = 0 \end{cases}$ PROBLÈME AUX LIMITES

Il existe une équation de conduction supplémentaire sur les éléments $(l=1)$:

$$1 \times \quad \frac{d\bar{\rho}_0}{dt} = -2 r_{13} + 2 r_{14}$$

$$+ \quad 2 \times \quad \frac{d\bar{\rho}_{O_2}}{dt} = r_{13} - r_{14}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\bar{\rho}_0 + 2\bar{\rho}_{O_2}\right) = \cancel{-2r_{13}} + \cancel{2r_{13}} + \cancel{2r_{14}} - \cancel{2r_{14}}$$

Le nombre d'éléments O est conservé :

$$\frac{d}{dt}\left(\bar{\rho}_O + 2\bar{\rho}_{O_2}\right) = 0$$