

Structure logique / méthodologique de la thèse :

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

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

- Théorème d'Euler  $G = \sum p_i x_i$

→ 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

→ Proposer de nouvelles schémas numériques

$$\underline{\text{GIBBS}} \quad dE = TdS - PdV + \sum p_i dn_i \quad (\text{I})$$

$$dH = TdS + VdP + \sum p_i dn_i \quad (\text{II})$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum p_i dn_i \quad (\text{III})$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum p_i dn_i \quad (\text{IV})$$

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

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

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

$V =$

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

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

d'où

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

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

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

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

$f$ : Fonction homogène de degré  $m$

$\left( \frac{d}{d\lambda} \right)_{\lambda=1}$

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

Application à l'enthalpie libre / énergie de Gibbs:

$$G\left(\underbrace{T, P}_{\substack{m=2 \\ \text{paramètres} \\ \text{intensifs}}}, \underbrace{n_1, \dots, n_N}_{\substack{H \text{ paramètres} \\ \text{extensifs}}}\right) = 1 \times \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} n_i$$

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

$$\Rightarrow G = \sum \mu_i n_i \quad (*)$$

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

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

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

## Relation de GIBBS - DUHEM.

$$(IV) \Rightarrow dG = -SdT + VdP + \sum p_i dn_i \quad (\text{GIBBS})$$

$$(*) \Rightarrow dG = d(\sum p_i n_i) = \sum p_i dn_i + \sum n_i dp_i$$

$$-SdT + VdP + \cancel{\sum p_i dn_i} = \cancel{\sum p_i dn_i} + \sum n_i dp_i$$

$$\Rightarrow \boxed{SdT - VdP + \sum n_i dp_i = 0}$$

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.

$$N=1 \Rightarrow 1+1 = 2 \text{ paramètres } \begin{pmatrix} P, T \\ P, V \\ \text{ou } T, V \end{pmatrix}$$

## Relations utiles

HELMHOLTZ

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

Démonstration :

(i) Exprimer la différentielle de  $E$  par rapport à  $(N, T)$

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

(2) la relation de Gibbs

$$dE = T dS - P dV$$

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

(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 Schwarz

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V &= \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T \\ \Rightarrow \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right] \right\}_V &= \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T \\ \Rightarrow \underbrace{-\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}_{=} + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right]_T + \left( \frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T} \right)_V &= \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \right]_T \end{aligned}$$

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

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

Exemple : montrer que  $E = E(T)$  pour un gaz parfait

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

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

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

Exemple gaz de Van der Waals

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Relation de EUBB - HELMHOLTZ

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + VdP$$

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

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

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

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

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

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

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

En différencier par rapport à  $n_i$  :

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

$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \bar{g}_i = \mu_i$ 
 $\frac{\partial H}{\partial n_i} = \bar{h}_i$

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

En intégrant par rapport à  $T$ .

$$\int_{T_0}^T \left( \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{\mu_i}{\theta} \right) \right)_P d\theta = \frac{\mu_i(P_0, T)}{\frac{1}{T}} - \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{\frac{1}{T_0}}$$

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

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

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



La relation de Gibbs Duhem permet de déterminer  $p_i$  si une pression donnée

$$SdT - Vdp + \sum n_i dp_i = 0$$

$$\Rightarrow dp_i = - \sum \frac{n_j}{n_i} dT + \frac{\bar{v}_i}{n_i} dp$$

intégrer à  
T constant

$$p_i(p, T_0) - p_i(p_0, T_0) = \int_{p_0}^p \bar{v}_i d\varphi$$

On trouve enfin :

$$p(p, T) = \frac{T}{T_0} p(p_0, T_0) + \int_{p_0}^p \bar{v} d\varphi - T \int_{T_0}^T \frac{\bar{h}(p, \theta)}{\theta^2} d\theta$$

On a besoin d'une convention (sans laquelle la thermo ne permet de le déterminer) pour définir

$$p(p_0, T_0) = p^\circ(T_0)$$

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

$$p_0 = 1 \text{ bar}$$

et

$$T_0 = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$$

## Exemples

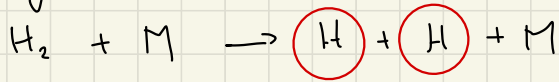
Element	Symbole	N° atomique	Espèce chimique état standard	Etat	Formule chimique
HYDROGENE.	H	1	Dihydrogène	Gaz	$H_2(g)$
Helium	He	2	Helium	Gaz	$He(g)$
CARBONE	C	6	Graphite	Solide	$C(\text{graphite})$
OXYGENE	O	8	Dioxygène	Gaz	$O_2(g)$

# INTRODUCTION A LA CHIMIE CHIMIQUE

Il existe plusieurs catégories de réactions chimiques :

EXOTHERMIQUES

AMORÇAGE  
(INITIATION)

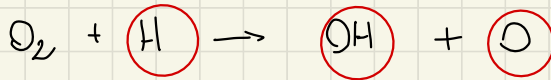


M = 3<sup>ème</sup> CORPS  
ou PARTENAIRE DE COLLISION

radicaux libres  
(porteurs de chaîne)

PROPAGATION

→ RANIFICATION (augmente le nombre de porteurs de chaîne)



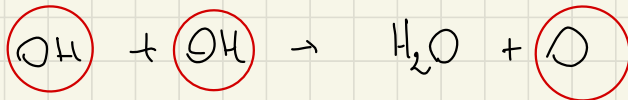
→ TRANSFERT DE CHAÎNE



NEUTRES

EXOTHERMIQUES

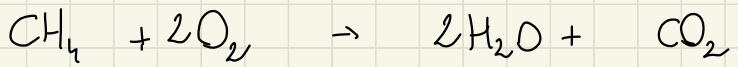
TERMINAISON  
(RUPTURE)



On distingue les espèces chimiques :

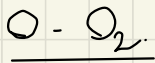
→ élémentaires (ce qui se passe physiquement)

→ globales



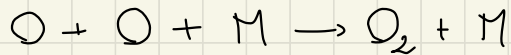
On peut aussi modéliser ces réactions par des produits réversibles ou irréversibles  $\rightarrow$  plus facile

Un exemple de système isotherme isochore : la dissociation

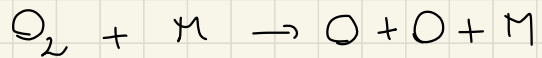


(cf. mécanisme réversible sur le site)

Recombinaison 13



Dissociation 14.

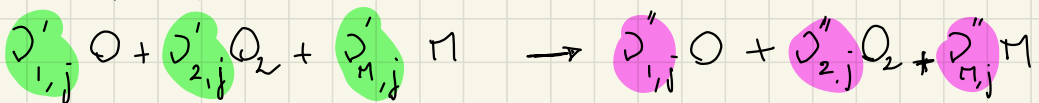


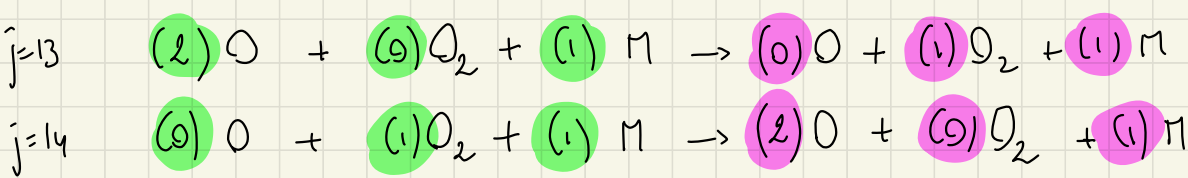
$J = 2$  réactions (13 et 14)

$L = 1$  élément (O)

$N = 2$  espèces ( $\text{O}_{i=1}$  et  $\text{O}_{i=2}$ )

On peut écrire ces réactions sous la forme  
 $\forall j \in \{13, 14\}$





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

$$\begin{matrix} \bar{p}_O & (\text{mol}/\text{m}^3) \\ \bar{p}_{O_2} & (\text{mol}/\text{m}^3) \end{matrix}$$

CONCENTRATIONS  
MOLAIRES

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

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

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

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

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

les valeurs  $(a_j)$ ,  $(\beta_j)$  et  $(\bar{E}_j)$  sont tabulés dans des tables de réactions (mécanismes).

On peut aussi définir

→ les taux de réaction

$$r_{13} \equiv k_{13} \bar{p}_0 \bar{p}_0 \bar{p}_n$$

$$r_{14} \equiv k_{14} \bar{p}_{O_2} \bar{p}_n$$

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

On peut donc écrire :

$$\begin{cases} \frac{d\bar{p}_0}{dt} = -2r_{13} + 2r_{14} \\ \frac{d\bar{p}_{O_2}}{dt} = r_{13} - r_{14} \end{cases}$$

On voit apparaître la matrice des coefficients stœchiométriques nets :

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

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

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

On écrit la matrice plus concise :

$$\frac{d\vec{f}}{dt} = \vec{v} \vec{r} \quad \text{où} \quad \vec{f} = \begin{pmatrix} \bar{f}_0 \\ \bar{f}_{O_2} \end{pmatrix}$$

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

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

$$\bar{f}_n = \underbrace{1}_{\text{valeur par défaut}} \bar{f}_0 + \underbrace{0,35}_{\text{valeur donnée par le mécanisme}} \bar{f}_{O_2}$$

→ Dimensions de  $a_i$  ?

Reprenons

$$\frac{d\bar{f}_0}{dt} = -2 a_{13} T^{\beta_{13}} \exp\left(-\frac{\bar{E}_{13}}{RT}\right) \bar{f}_0 \bar{f}_n + 2 a_{14} T^{\beta_{14}} \exp\left(-\frac{\bar{E}_{14}}{RT}\right)$$

le premier membre est homogène à :

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

Dans le premier terme du second membre on retire les  $r_j$  :

$$[r_j] \propto [a_j] [K]^{\beta_j} \underbrace{\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{\nu'_{1j}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{\nu'_{2j}} \dots \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{\nu'_{nj}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{\nu'_{rj}}}_{\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{\sum_{i=1}^n \nu'_{ij} + \nu'_{rj}}}$$

Pour que l'équation soit correcte dimensionnellement,

$$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \times \frac{1}{[\text{s}]} = [a_j] [K]^{\beta_j} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]^{\sum_{i=1}^n \nu'_{ij} + \nu'_{rj}}$$

On trouve donc :

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

Cette unité variable de  $(a_j)$  est l'unité différentielle rencontrée en cinétique chimique

$$a_{13}$$

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

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

$$[a_{13}] \propto \text{m}^3 \text{K} / \text{mol}^2 / \text{s} \quad (\text{mks})$$



Ce système d'équations

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{v} \vec{r}$$

est un système différentiel algébrique

Algebraic  
(DAE)

Differential

(EDO)

$$\rightarrow \begin{cases} \frac{d\vec{y}}{dt} = f(t, \vec{y}) \\ \vec{y}(0) = \vec{y}_0 \end{cases}$$

PROBLÈME DE  
CAUCHY  
(PROBLÈME AUX  
CONDITION INITIALES)

$$\rightarrow \begin{cases} F(x, y', y'') = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} G(y(a), y'(a), y(b), y'(b)) = 0 \end{cases}$$

PROBLÈME  
AUX  
LIMITES

Il existe une équation de conservation supplémentaire  
sur les éléments ( $L=1$ ) :

$$\begin{aligned} 1 \times \quad & \frac{d\bar{p}_0}{dt} = -2r_{13} + 2r_{14} \\ + \quad & 2 \times \quad \frac{d\bar{p}_{02}}{dt} = r_{13} - r_{14} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dt} (\bar{p}_0 + 2\bar{p}_{02}) = -\cancel{2r_{13}} + \cancel{2r_{13}} + \cancel{2r_{14}} - \cancel{2r_{14}}$$

le nombre d'éléments 0 est conservé :

$$\frac{d}{dt} (\bar{p}_0 + 2\bar{p}_{0v}) = 0$$