

Leçon 1 – Introduction à la thermodynamique (1/3)

La thermodynamique s'intéresse

- A la possibilité d'évolution d'un système
- Au sens de l'évolution d'un système
- A l'état d'équilibre qu'un système peut atteindre

La thermodynamique ne s'intéresse pas

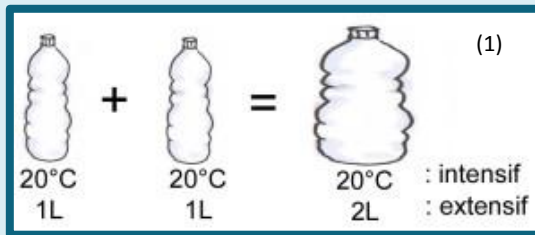
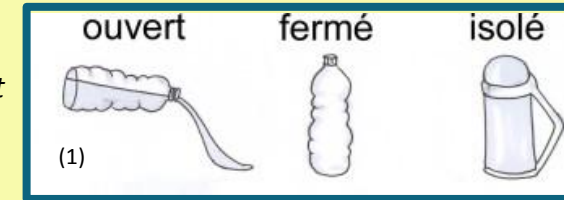
- Aux paramètres microscopiques du système
- Aux mécanismes des transformations
- A la durée des transformations

Notions et concepts associés et prérequis

(1) <http://science-for-everyone.over-blog.com/article-30334130.html>

La thermodynamique étudie des systèmes. Un système est défini comme une région de l'Univers que l'on isole mentalement, le reste de l'Univers étant appelé milieu extérieur. On distingue trois types de systèmes :

- Les **systèmes ouverts** qui échangent de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Les **systèmes fermés** qui n'échangent pas de matière avec le milieu extérieur mais qui peuvent échanger de l'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur.
- Les **systèmes isolés** où il n'y a aucun échange avec le milieu extérieur (ni matière, ni énergie).



La thermodynamique cherche à calculer les grandeurs physiques d'un système à un état d'équilibre en fonction d'autres grandeurs. Pour cela, on définit des **variables d'état** qui sont des grandeurs physiques mesurables permettant de définir l'état d'un système, **indépendamment du chemin suivi pour arriver à cet état**. Les différentes variables d'état ne sont pas indépendantes les unes des autres : la thermodynamique a pour objectif de définir des « équations d'état » ou « fonctions d'état » qui mettent en relations les différentes grandeurs d'état à l'équilibre.

Différentielle exacte d'une grandeur d'état

$$dX = \sum (\partial X / \partial z_i)_j \cdot dz_i$$

Une **grandeur extensive** est une grandeur physique qui est proportionnelle à la taille du système.

Une **grandeur intensive** est une grandeur physique qui ne dépend pas de la quantité de matière considérée.

Définitions

Phase : Région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues de l'espace. Dans une **phase uniforme**, les grandeurs intensives ont des valeurs indépendantes du point considéré. Un système homogène est constitué d'une phase uniforme. Un système hétérogène comporte plusieurs phases.

Solution : phase avec solvant + soluté

Mélange : phase avec plus d'une substance

Leçon 1 – Introduction à la thermodynamique (2/3)

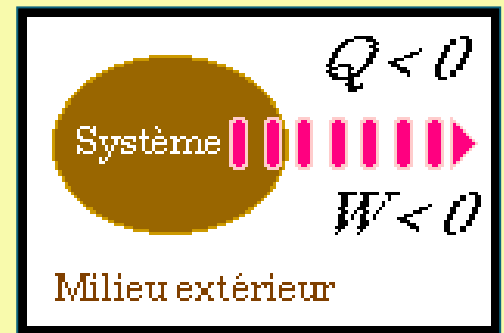
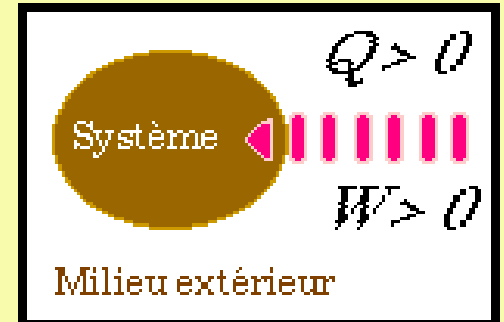
Définitions (suite)

Température (K) : Manifestation de la variation de l'énergie cinétique de translation des molécules : plus la température augmente, plus la vitesse de déplacement des molécules augmente

Energie (J) : C'est une grandeur physique qui caractérise l'état d'un système et qui est d'une manière globale conservée au cours des transformations. L'énergie est une fonction homogène de la quantité de matière. L'énergie d'un système correspond à ses capacités à produire un travail, libérant un mouvement ou produisant, chaleur, lumière, électricité... On ne peut mesurer que ses variations.

Chaleur (J) : Forme d'énergie (thermique) dont l'augmentation PEUT se traduire par une augmentation de température, mais pas nécessairement. Sans transformation chimique et sans changement de phase, la chaleur échangée entre un corps et le milieu extérieur est liée au corps, et proportionnelle à la masse du corps et à la différence de T avec le milieu extérieur. Ce n'est PAS une fonction d'état, un échange infinitésimal de chaleur s'écrit δQ .

Travail (J) : Le travail est une forme d'énergie qui intervient dès qu'il y a mouvement ou déformation d'un corps. C'est une énergie correspondant au produit scalaire d'une force par le déplacement de son point d'application. Un corps ne possède pas un travail : il en rejette ou en absorbe. Ce n'est PAS une fonction d'état. L'énergie mécanique peut élever la température d'un milieu, comme la chaleur : ce sont toutes deux des énergies. Un travail infinitésimal s'écrit δW .



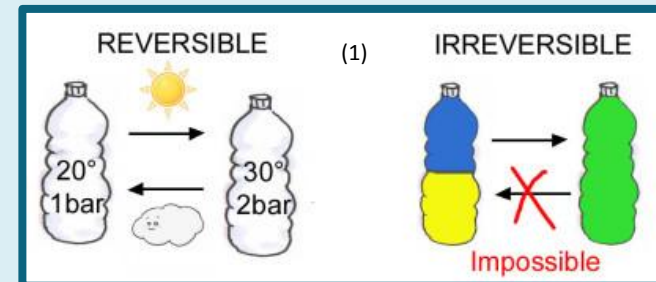
Conventions de signe des échanges d'énergie

On appelle **transformation** le passage d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final. Les transformations peuvent être :

- **réversibles** : après la transformation, on peut rejoindre l'état initial en appliquant une action mineure sur le système. C'est généralement le cas des transformations lentes, où les grandeurs intensives varient de façon continue, et s'il n'y a pas de phénomènes dissipatifs.

- **irréversibles** : il est impossible de revenir à l'état initial depuis l'état final de manière rapide et simple.

On peut identifier les transformations par une variable d'état qui reste constante : transformation à température constante (isotherme), à pression constante (isobare), à volume constant (isochore), à enthalpie constante (isenthalpique), à entropie constante (isentropique). Une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.



Leçon 1 – Introduction à la thermodynamique (3/3)

Définitions

Equilibre : Dans un système à l'équilibre, toutes les variables intensives demeurent constantes au cours du temps et uniformes dans tout le système (différent d'un état stationnaire, soumis à un flux de matière ou d'E).

Identité d'Euler

Une fonction homogène de degré 1 par rapport à n^* vérifie
*proportionnelle à la quantité de matière

Alors l'identité d'Euler s'applique toujours à cette fonction

$$E(T, P, \lambda \cdot n_i) = \lambda \cdot E(T, P, n_i)$$

$$E(T, P, n_i) = n_1 \left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j} + n_2 \left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j} + \dots$$

$$E(T, P, n_i) = \sum_i [n_i \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}]$$

Grandeur molaire partielle et idéalité

Une **grandeur molaire X_m** est le quotient d'une grandeur extensive X par la quantité de matière

$$X_m = X/n$$

Une **grandeur molaire partielle X_i** s'exprime pour le constituant i . Elle est relative à une grandeur extensive X . C'est la variation de X que l'on peut mesurer dans le système à chaque mole de i que l'on ajoute, lorsque T, P et les autres quantités de matière restent constantes et que la composition moyenne du système varie peu

$$X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Un système idéal est un système où les différents constituants s'ignorent. Dans un système idéal par rapport à une grandeur extensive X , la valeur de X du système est égale à la somme - pondérée par la quantité de matière - des grandeurs molaires de chaque constituant. Ce n'est en général pas vrai.

Que le système soit idéal ou pas, lors d'un mélange, on a toujours Euler

$$X(\text{mélange}) = \sum n_i \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

En système idéal seulement, on va plus loin car $X_m = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$. Alors

$$X(\text{mélange}) = \sum n_i \cdot X_{mi}$$

Un **gaz parfait** est un milieu idéal vérifiant la loi $PV=nRT$.

Par définition, la pression de chaque gaz est égale à la pression qu'il aurait s'il était seul

$$P_i = n_i RT / V$$

Dans un mélange (forcément idéal) de gaz parfaits, la pression totale vaut car les différents constituants s'ignorent

$$P_{\text{tot}} = \sum P_i$$

Leçon 2a. Premier principe de la thermodynamique et thermochimie

Premier principe de la thermodynamique

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\Delta U = W + Q$$

A tout système est associé une fonction d'état U appelée énergie interne. Lors d'une transformation dans un système fermé, la variation d'énergie interne du système est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail

Principe de conservation de l'énergie

U ne dépend que des variables d'état

$$dU = \sum (\partial U / \partial X) \cdot dX \quad (X \text{ param état}) \text{ Cf résumé de cours n}^\circ 1$$

Système isolé

$$\Delta U = 0 \quad \text{soit } U = \text{constante}$$

Enthalpie d'un système, fonction d'état

$$H = U + PV$$

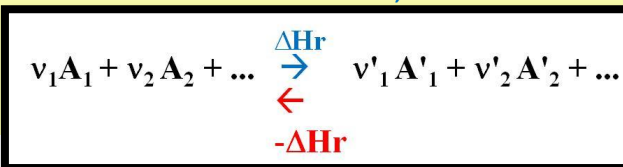
Variation d'enthalpie pour une réaction. ΔH_r est la variation de H du système lorsque la réaction progresse de 1 mole.

Par définition $\Delta H_{r,T,P} = (\partial H / \partial \xi)_{T,P}$

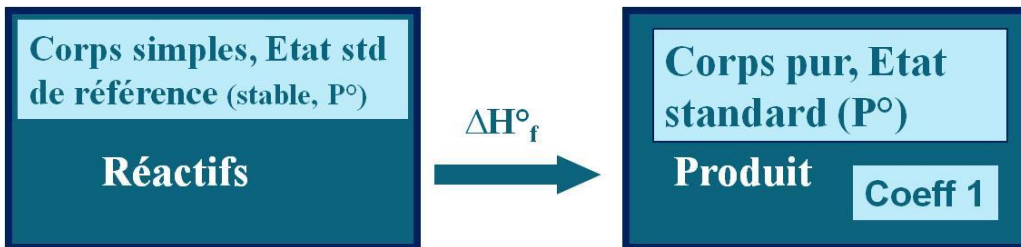
$\Delta H_{r,T,P}$ = fonction d'état et $\Delta H_{r,T,P} = \sum H_i n_i$

Réaction qui libère de l'énergie : exothermique $\Delta H_r < 0$

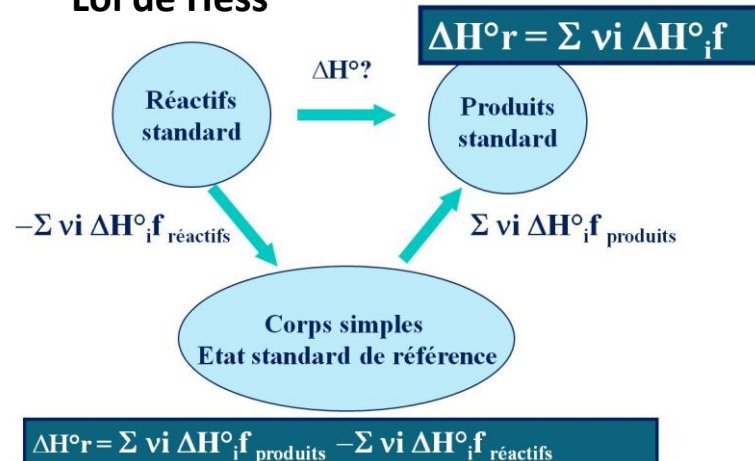
Réaction qui absorbe de l'énergie : endothermique $\Delta H_r > 0$



Enthalpie de formation



Loi de Hess



Leçon 2a. Premier principe de la thermodynamique et thermochimie

Chaleurs de transformation

A volume constant la chaleur échangée est fonction d'état

$$Q_v = \Delta U$$

A pression constante la chaleur échangée est fonction d'état

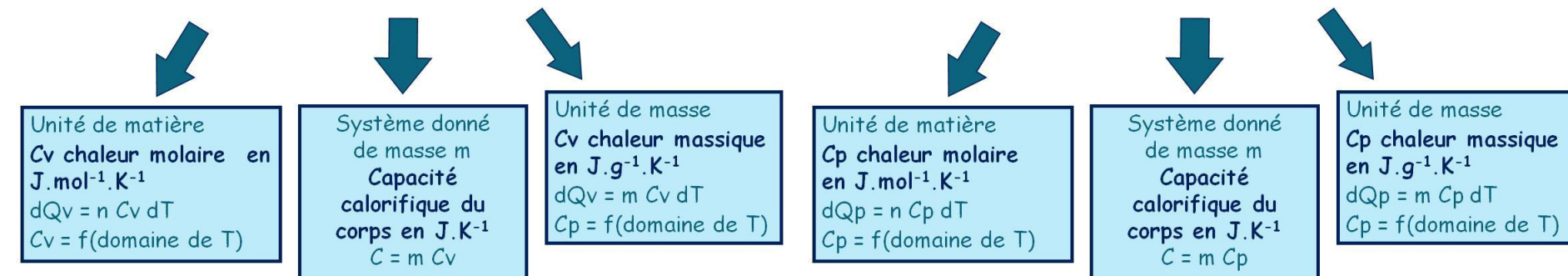
$$Q_p = \Delta H$$

Coefficients calorimétriques C

$$Q_{(v \text{ ou } p)} = \int C_{(v \text{ ou } p)}(T) dT$$

à volume constant

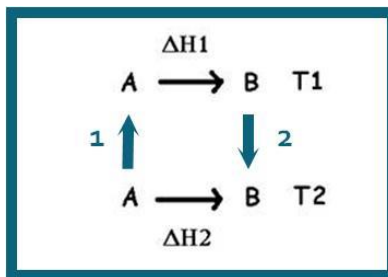
à pression constante



Lois de Kirchhoff

$$(\partial \Delta H / \partial T)_p = (\partial Q_p / \partial T)_p = \Delta C_p$$

$$(\partial \Delta U / \partial T)_v = (\partial Q_v / \partial T)_v = \Delta C_v$$



$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_B}(T) dT + \int_{T_1}^{T_2} C_{p_A}(T) dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (C_{p_B}(T) - C_{p_A}(T)) \cdot dT$$

Leçon 2b. Second principe de la thermodynamique et spontanéité

Second principe de la thermodynamique

Nous savons, par l'expérience quotidienne, que les transformations se déroulent spontanément dans un sens et pas dans l'autre. Les transformations réelles sont spontanées et par là même irréversibles. Bien sûr, un système qui évolue de façon irréversible peut très bien être ramené dans son état initial mais dans ce cas le milieu extérieur ne peut pas retourner dans son état initial à cause de phénomènes créateurs d'irréversibilité comme les phénomènes de diffusion (chaleur, particules), les réactions chimiques spontanées, les frottements solides et fluides... qui égarent une partie de l'énergie nécessaire pour faire tout revenir à l'état initial. Pour qu'une transformation soit la plus réversible possible, il faudrait qu'elle soit conduite d'une manière infiniment lente, constituée d'une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre et caractérisée par des phénomènes dissipatifs négligeables. **Le second principe caractérise le sens de spontanéité via S et G.**

Le deuxième principe introduit une nouvelle fonction d'état l'entropie notée S $dS = dQ_{ech}/T + dS_{interne}$ (création par irrev)
 $dS \geq dQ_{ech}/T_{ech}$

Dans la définition donnée par Boltzmann (1877), l'entropie d'un gaz s'appuie sur la probabilité thermodynamique de son état.

Etat très ordonné : hautement improbable, S très proche de zéro (ex : solide).

Etat dans lequel toutes les molécules du gaz envisagé sont réparties, à un instant donné, dans l'ensemble du récipient, avec des vitesses variables et de directions quelconques : extrêmement probable (ex : gaz).

S est donc faible lorsque les atomes sont bien ordonnés. Lorsque la réaction chimique tend vers un désordre moléculaire, donc lorsque l'information initiale est détruite, le désordre augmente et donc S augmente. Contrairement à l'énergie, l'entropie n'est **pas** une grandeur **conservative**: puisqu'il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur ($dQ_{ech}=0$) **l'entropie d'un système isolé ne peut que croître $dS_{isolé} \geq 0$** . L'entropie est assimilée à une contrainte qui impose aux phénomènes physiques d'être irréversibles.

Sur ces bases on définit l'enthalpie libre

$$G = H - TS$$

C'est l'énergie totale (ou enthalpie, H) contenue dans le milieu **moins** la partie qui n'est pas utilisable et qui est perdue lors d'une transformation créant du désordre (TS). C'est donc la part « libérable » de l'enthalpie, l'enthalpie « libre ». Puisqu'un système évolue toujours spontanément vers un état d'énergie plus bas, alors pour évoluer spontanément il faut que le système libère de l'énergie donc

$$dG \leq 0 \quad \text{critère de spontanéité}$$

Lorsque le système ne peut plus évoluer en perdant de l'enthalpie libre la réaction s'arrête

$$dG = 0 \quad \text{critère d'équilibre}$$

Variation d'enthalpie libre pour une réaction. ΔG_r est la variation de G du système lorsque la réaction progresse de 1 mole.

Par définition $\Delta G_{r,T,P} = (\partial G / \partial \xi)_{T,P}$ $\Delta G_{r,T,P}$ = fonction d'état et $\Delta G_{r,T,P} = \sum G_i n_i = \sum \mu_i n_i$ **μ_i et G_i sont la même variable**

Variation d'entropie pour une réaction. ΔS_r est la variation de S du système lorsque la réaction progresse de 1 mole.

Par définition $\Delta S_{r,T,P} = (\partial S / \partial \xi)_{T,P}$ $\Delta S_{r,T,P}$ = fonction d'état et $\Delta S_{r,T,P} = \sum S_i n_i$

Leçon 2c. Grandeurs d'état et potentiel thermodynamique

Variation des grandeurs avec T et P

Variation de S avec T, à P constante

Puisque $dQ=C_p.dT$ on montre que

Soit

Variation de G avec T, à P constante

****Identités thermodynamiques****

$$P = -(\partial U / \partial V)_S = -(\partial F / \partial V)_T$$

$$V = (\partial H / \partial P)_S = (\partial G / \partial P)_T$$

$$T = (\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_P$$

$$S = -(\partial G / \partial T)_P = -(\partial F / \partial T)_V$$

$$dS = dQ_p / T \text{ (réversible)}$$

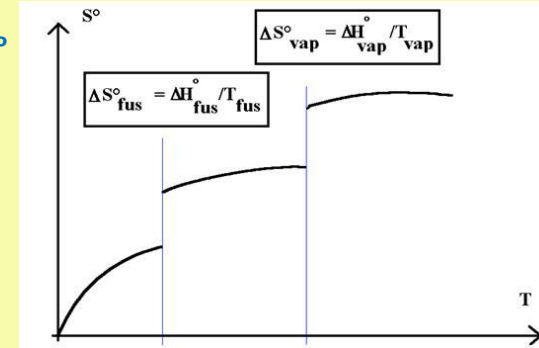
$$(\partial S^\circ / \partial T)_P = C_p^\circ / T$$

$$(\partial \Delta S_r^\circ / \partial T)_P = \Delta C_{p,r}^\circ / T = \sum \nu_i C_{p,i}^\circ / T = (\partial \Delta H_r^\circ / \partial T)_P$$

$$(\partial (G/T) / \partial T)_P = -H/T^2 \text{ GIBBS-HELMHOLTZ}$$

$$(\partial (\Delta G_r^\circ / T) / \partial T)_P = -\Delta H_r^\circ / T^2$$

démontrée grâce aux identités thermodynamiques



Propriétés du potentiel chimique

Variation de μ avec T, à P constante

Variation de μ avec P, à T constante

Variation des μ dans un système

On montre qu'à T,P constantes le 2^e terme vaut 0

Les potentiels chimiques sont liés entre eux.

Ecriture du potentiel chimique

$$(\partial \mu / \partial P)_{T,ni} = V_i$$

V_i volume molaire (plus grand pour les gaz)

$$(\partial \mu / \partial T)_{P,ni} = -S_i$$

S_i entropie molaire

$$dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (T,P \text{ cstes}) \quad \text{Loi de GIBBS-DUHEM}$$

$$\mu_i^*(T,P)_{GP \text{ pur}} = \mu_i^\circ(T)_{GP \text{ pur}} + RT \ln P/P^\circ$$

Gaz parfait pur*

$$\mu_i(T,P,\chi_i)_{GP} = \mu_i^\circ(T)_{GP \text{ pur}} + RT \ln P_i/P^\circ$$

Gaz parfait non pur

$$\mu_i(T,P,\chi_i)_{GR} = \mu_i^\circ(T)_{GP \text{ pur}} + RT \ln \phi_i P_i/P^\circ$$

Gaz réel non pur $\phi_i P_i/P^\circ = a_i$

$$\mu_i(T,P,\chi_i)_{CD} = \mu_i^\circ(T)_{CD} + RT \ln a_i$$

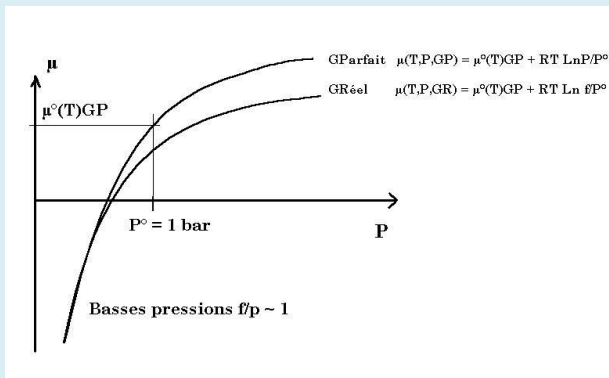
Phase condensée $a_i = \gamma_i \chi_i / \chi^\circ$

$$\mu_i(T,P,\chi_i)_{SOL} = \mu_i^\circ(T)_{SOL} + RT \ln a_i$$

Soluté $a_i = \gamma_i \chi_i / \chi^\circ$ ou $\gamma_i C_i / C^\circ$ ou $\gamma_i m_i / m^\circ$

Expression de μ_i° en χ , C ou molalité

μ de référence d'un soluté : Etat hypothétique d'un soluté se comportant comme infiniment dilué tout en étant à une teneur C° , χ° ou m°
 $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$ $\chi^\circ = 1$ $m^\circ = 1 \text{ mol/kg}$



Leçon 2d – Variance

Définition

Description d'un système

Un système polyphasé peut être le siège d'une ou plusieurs réactions chimiques simultanées, caractérisées par la mise en relation de différents $v_{i,\psi}^p A_i$, où $v_{i,\psi}^p$ est le coefficient stoechiométrique algébrique de l'espèce A_i , réagissant dans la phase ψ , au cours de la réaction p . On a bien sûr

$$1 \leq i \leq N \qquad 1 \leq \psi \leq \phi \qquad \text{et} \qquad 1 \leq p \leq r$$

où r est le nombre de **réactions chimiques indépendantes**. Lorsque le corps A_i dans la phase ψ ne participe pas à la réaction p , on notera bien sûr $v_{i,\psi}^p = 0$; dans tous les autres cas, $v_{i,\psi}^p$ est négatif pour un réactif, et positif pour un produit.

La **description** d'un tel système thermodynamique passe par la **détermination des variables de Gibbs** du système, constituées de deux variables intensives, la pression **P** et la température **T**, et de la **quantité de matière** (liée à l'activité) de chaque corps A_i dans chaque phase ψ . Il existe au total **$N\phi$** variables de quantité de matière, certaines d'entre elles pouvant être nulles (le corps n'est pas présent dans une des phases). Nous allons montrer qu'il existe des relations, à l'équilibre thermodynamique, entre ces **$N\phi+2$** variables de Gibbs, et qu'il n'est pas nécessaire de toutes les fixer pour aboutir à une **détermination complète de l'état d'équilibre thermodynamique du système**. En effet, ces $N\phi+2$ paramètres intensifs ne sont pas indépendants. Le nombre de paramètres intensifs réellement indépendants porte le nom de **variance** v .

Description d'un système

Un système physico-chimique de variance v permet à l'opérateur de fixer au plus v paramètres intensifs (P , T , activité) sans empêcher la réalisation des conditions d'équilibre. Par contre, si on essaye de fixer un nombre de paramètres intensifs supérieur à v , on rendra forcément impossible au moins une des conditions d'équilibre (physique ou chimique), et un de ces équilibres sera rompu. S'il s'agit d'un équilibre chimique, il y aura par exemple disparition d'un réactif limitant; dans le cas d'un équilibre entre phases, une phase disparaîtra, etc.

Calcul

Il s'agit du décompte effectif de la variance, obtenu en retirant au nombre **$N\phi+2$ (1)** de paramètres intensifs le nombre de relations entre ces paramètres. Il s'agit :

- pour chaque phase, de la relation $\sum_{i=1,N} \chi_i^\psi = 1$: **ϕ** relations indépendantes **(2)**
- pour chaque couple de phases, de la relation $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ d'équilibre de l'espèce A_i entre les phases α et β : **$N^*(\phi-1)$** relations indépendantes **(3)**
- pour chaque réaction chimique linéairement indépendante, de la relation $A_r = 0$: **r** relations indépendantes **(4)**
- de toutes les **k** relations supplémentaires imposées par l'utilisateur **(5)**

$$v = (1) - (2) - (3) - (4) - (5) \qquad v = N - r + 2 - \phi - k \qquad \text{avec } N = \text{nombre de constituants physico-chimiques}$$

$$v = C + 2 - \phi - k \qquad \text{avec } C = N - r \text{ nombre de constituants physico-chimiques indépendants}$$

Leçon 3a – Equilibre chimique, affinité et sens d'évolution spontané

Comment mesurer l'avancement d'une réaction chimique?

ξ avancement de la réaction

$d\xi = \xi(t) - \xi(0) = \xi(t) - 0 = \xi(t) = \sum v_i dn_i / \nu_i$ avec la convention de signe pour les ν_i
 Le paramètre x varie entre 0 et 1. On montre que
 $dx > 0$ correspond au sens direct (\rightarrow) et $dx < 0$ au sens indirect (\leftarrow)

\mathcal{A} , affinité chimique de la réaction

$\mathcal{A}_{(T,P,\xi)} = -(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = -\Delta G_r_{(T,P,\xi)}$ définition « arbitraire » d'une variable \mathcal{A}
 L'affinité chimique de la réaction est par définition l'opposé de l'enthalpie libre de réaction
 C'est une fonction d'état. De même sous P° , $\mathcal{A}^\circ_{(T,\xi)} = -\Delta G_r^\circ_{(T,\xi)}$

Comment prévoir le sens d'évolution d'un système en réaction chimique?

Soit le système composé d'un mélange de produits et de réactifs

On montre que le sens d'évolution spontané vérifie $\mathcal{A}(\xi). d\xi > 0 \rightarrow$ les deux termes de cette inégalité sont de même signe

Une affinité positive est donc associée à une réaction qui se déroulera dans le sens direct, et inversement.

Si on calcule $\mathcal{A}(\xi)$ et qu'on a son signe, on peut donc prévoir le sens d'évolution du système. A l'équilibre les deux termes sont nuls.

Application au potentiel chimique : Equilibre d'un constituant A entre deux phases 1 et 2, liées par l'équilibre de transfert $A_{(1)} \rightleftharpoons A_{(2)}$

$A_{(1)} \mu_1$
$\mu_2 A_{(2)}$

$\mathcal{A}(\xi). d\xi > 0$ impose $(\mu_2 - \mu_1) d\xi < 0$

Si $\mu_1 > \mu_2$ la réaction a lieu dans le sens direct \rightarrow le constituant passe de la phase 1 à la phase 2

Si $\mu_2 > \mu_1$ la réaction a lieu dans le sens indirect \leftarrow le constituant passe de la phase 2 à la phase 1

La transformation va dans le sens qui amène l'égalité des potentiels d'un même composé i entre les phases.

A l'équilibre le potentiel chimique d'un même composé est le même dans toutes les phases où il se trouve.

Pour n réactions, la condition d'évolution devient $\sum_{(j=1,n)} \mathcal{A}_j d\xi_j > 0$ ce qui fait que chaque réaction n'est pas obligée de suivre individuellement la loi de la thermodynamique, du moment que l'ensemble du système le fait!!! Une réaction peut donc évoluer **exceptionnellement** selon $\mathcal{A}(\xi). d\xi < 0$!!!

Loi d'action de masse (1)

A partir de $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i = -\mathcal{A}(\xi)$ on écrit, avec la convention de signe sur les ν_i

$(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \sum \nu_i \mu_i^\circ + \sum \nu_i RT \ln a_i$ (pareil que) $\mathcal{A}(\xi)_{T,P} = -\sum \nu_i \mu_i^\circ - \sum \nu_i RT \ln a_i$

$(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = \Delta G^\circ_r + RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$ (pareil que) $\mathcal{A}(\xi)_{T,P} = \mathcal{A}^\circ - RT \ln \prod a_i^{\nu_i}$

$\ln [a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2} / a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}]$
 $= \ln [\prod (a_{\text{Prod}}^{\nu_{\text{Prod}}}) / \prod (a_{\text{Reac}}^{\nu_{\text{Reac}}})]$
 $= \ln \prod (a_i^{\nu_i})$
 Sans convention de signe / avec convention de signe
 « \prod » signifie « produit de... »

Leçon 3a – Equilibre chimique, affinité et sens d'évolution spontané

Loi d'action de masse (2) ATTENTION AUX SIGNES

Alors on peut calculer, pour toute réaction caractérisée par son ΔG° , une constante thermodynamique $K^\circ = e^{(-\Delta G^\circ/RT)}$. L'invention de cette constante permet d'écrire ΔG° sous la forme mathématique « $-RT \ln K^\circ$ ». De ce fait,

$$(\partial G/\partial \xi)_{T,P} = -RT \ln K^\circ + RT \ln \prod a_i^{v_i} \quad (\text{pareil que}) \quad \mathcal{A}(\xi)_{T,P} = +RT \ln K^\circ - RT \ln \prod a_i^{v_i}$$

Terme qui ne dépend que de T et de l'équation réactionnelle considérée

Terme qui dépend de l'avancement de la réaction, et qui, à l'équilibre, doit devenir égal au premier terme puisque $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ vaut 0

Alors, à l'équilibre de la réaction $\prod a_i^{v_i} = K^\circ$ Loi d'action de masse

On lit cette équation ainsi : « à l'équilibre le produit des activités prend une valeur égale à K° ». Ce n'est pas K° qui devient égal aux activités mais l'inverse \rightarrow cette équation impose une condition sur les valeurs des activités à l'équilibre

K° est une constante thermodynamique qui ne dépend **QUE** de la réaction chimique et de la température.

Expression dans d'autres systèmes

* **Système gazeux** : la LAM peut s'écrire

A l'équilibre réactionnel

$$P_i^{v_i} = K^\circ \cdot P^{\Delta v_i} / \prod \phi_i^{v_i} = K_p$$

Condition sur les valeurs des pressions à l'équilibre

* **Système en solution** : la LAM peut s'écrire

A l'équilibre réactionnel

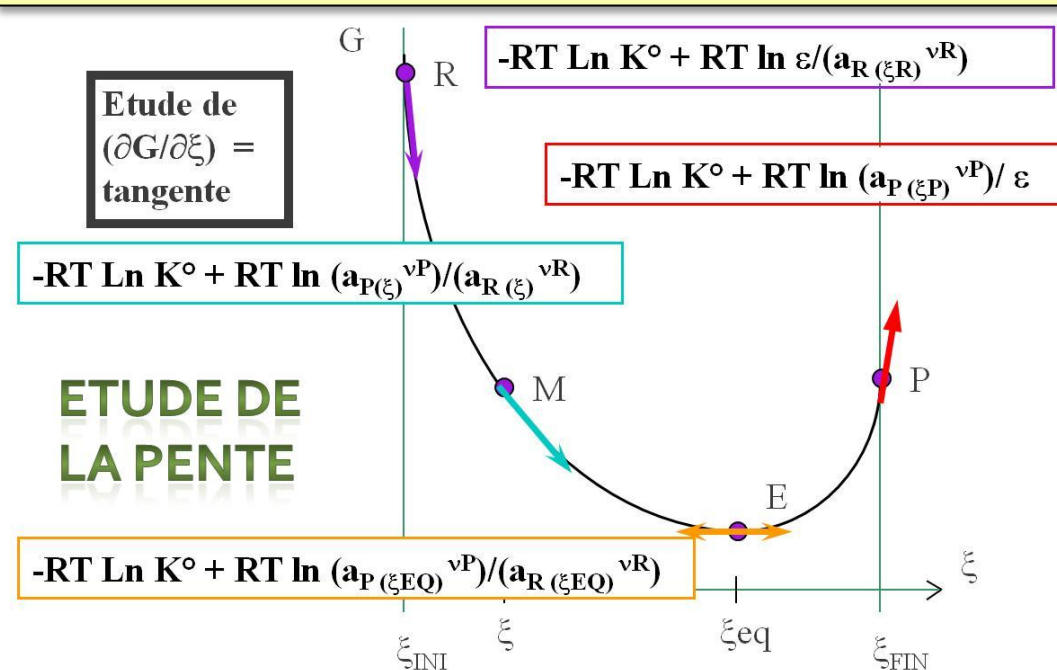
$$C_i^{v_i} = K^\circ \cdot C^{\Delta v_i} / \prod \gamma_i^{v_i} = K_c$$

Condition sur les valeurs des concentrations à l'équilibre

K_p et K_c sont des constantes dépendantes de T comme K° , mais leur valeur dépend aussi de l'idéalité du milieu et de l'unité choisie pour P_i , P° et C_i , C° .

En milieu idéal pour des bars, des atm et des mol.L⁻¹, ou alors si Δv_i vaut 0, leur valeur est la même que K° .

La pente d'une courbe donnant la valeur de G en fonction de ξ est $(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$. On retrouve les propriétés de dG, qui diminue ou est nul à l'équilibre. Puisque \mathcal{A} vaut $-(\partial G/\partial \xi)_{T,P}$ et qu'on sait calculer cette valeur pour tout ξ , alors on peut calculer le sens d'évolution spontané de la réaction pour tout ξ .



Leçon 3b – Déplacement d'un équilibre

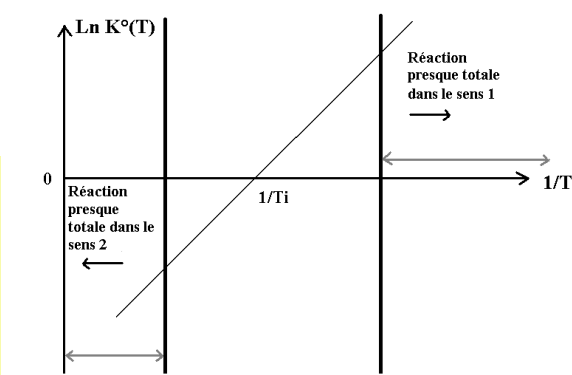
Que signifie déplacer un équilibre?

Déplacer un équilibre c'est changer le degré d'avancement auquel la réaction s'arrête : c'est changer le ξ d'équilibre.

→ On peut jouer sur K° en changeant la température à laquelle on réalise la réaction.

→ On peut changer $Q_{A,eq}$ en changeant les conditions de réalisation de l'équilibre : ajouter un composant, diluer le milieu réactionnel, modifier le volume ou la pression...

- Avant ce changement, $\mathcal{A}(\xi)_{T,P} = +RT \ln K^\circ - RT \ln Q_A = +RT \ln K^\circ / Q_A = 0$
- Après ce changement, $\mathcal{A}'(\xi)_{T,P} = +RT \ln K^\circ - RT \ln Q'_A = +RT \ln K^\circ / Q'_A \neq 0$



Si $Q'_A < Q_A$, alors $Q'_A < K^\circ$, alors $\mathcal{A}'(\xi)_{T,P}$ est positif, $\mathcal{A}'(\xi) d\xi > 0$ impose que le nouvel équilibre se trouve plus à droite. La réaction a été déplacée dans le sens direct.

Si $Q'_A > Q_A$, alors $Q'_A > K^\circ$, alors $\mathcal{A}'(\xi)_{T,P}$ est négatif, $\mathcal{A}'(\xi) d\xi > 0$ impose que le nouvel équilibre se trouve plus à gauche. La réaction a été déplacée dans le sens indirect.

Comment prévoir sens de déplacement d'un équilibre?

On calcule le nouveau Q_A et on le compare à K° → donne une réponse unique à un cas précis

On calcule le nouvel $\mathcal{A}'(\xi)_{T,P}$ en calcul $d\mathcal{A} = \mathcal{A}'(\xi)_{T,P} - \mathcal{A}(\xi)_{T,P}$ et on cherche son signe → donne une réponse générale à un type de cas

terme modifié terme <0 terme >0 terme de signe?

Détente / compression isotherme d'un gaz parfait

$$A = A^\circ - RT \ln (\prod (P_i/P^\circ)^{v_i})$$

$$A = A^\circ - RT \ln (\prod ((n_i/n_{totG}) \cdot P_{tot}/P^\circ)^{v_i})$$

$$A = A^\circ - RT \ln (1/(n_{totG} \cdot P^\circ))^{\Delta v_G} - RT \ln (\prod n_i^{v_i}) - RT \ln (P_{tot})^{\Delta v_G}$$

$$dA = -RT d \ln (P_{tot})^{\Delta v_G} = -RT \Delta v_G \cdot dP_{tot}/P_{tot}$$

→ Pour une compression ($dP_{tot} > 0$)

Si $\Delta v_G > 0 \Rightarrow dA < 0 \Rightarrow d\xi < 0$ Evolution sens indirect ←

Si $\Delta v_G < 0 \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$ Evolution sens direct →

Une augmentation de la pression diminue le nombre de moles gazeuses

Introduction isotherme d'un constituant k qui participe à la réaction

En phase liquide, P et V constantes.

$$A = A^\circ - RT \ln (\prod (a_i^{v_i})) - RT \ln (a_k^{v_k})$$

$$dA = -RT d \ln (a_k)^{v_k}$$

$$dA = -RT d \ln (P_{tot})^{\Delta v_G} = -RT v_k da_k/a_k$$

→ Pour une compression ($dP_{tot} > 0$)

Si $v_k > 0$ (produit) $\Rightarrow dA < 0 \Rightarrow d\xi < 0$ Evolution sens indirect ←

Si $v_k < 0$ (produit) $\Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$ Evolution sens direct →

L'ajout d'un composé active la réaction qui consomme ce composé

Leçon 3b – Déplacement d'un équilibre

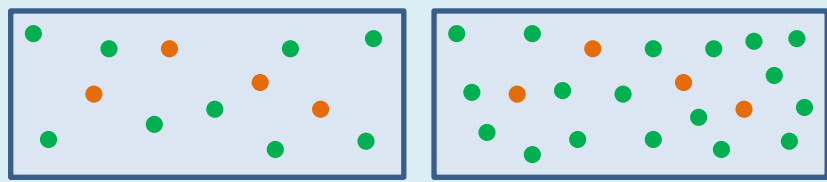
Comment prévoir sens de déplacement d'un équilibre (suite) ?

Introduction isotherme d'un constituant qui ne participe pas à la réaction : à V constant, phase gaz

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\prod (P_i/P^\circ)^{v_i} \right)$$

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\frac{RT}{V_{\text{totG}} \cdot P^\circ} \right)^{\Delta v_G} - RT \ln \left(\prod n_i^{v_i} \right)$$

$$dA = 0 \quad \text{AUCUN EFFET}$$



● Constituant de la réaction
● Constituant hors réaction

V constant

Introduction isotherme d'un constituant qui ne participe pas à la réaction : à P constante, phase gaz

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\prod (P_i/P^\circ)^{v_i} \right)$$

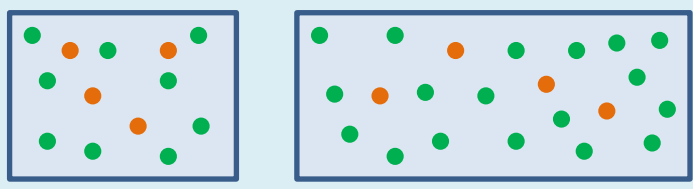
$$A = A^\circ - RT \ln \left(\prod \left(\frac{n_i}{n_{\text{totG}}} \cdot P_{\text{tot}}/P^\circ \right)^{v_i} \right)$$

$$A = A^\circ - RT \ln \left(P_{\text{tot}}/P^\circ \right)^{\Delta v_G} - RT \ln \left(\prod n_i^{v_i} \right) - RT \ln \left(1/n_{\text{totG}} \right)^{\Delta v_G}$$

$$dA = -RT d \ln(n_{\text{totG}})^{-\Delta v_G} = +RT \Delta v_G \frac{dn_{\text{totG}}}{n_{\text{totG}}}$$

Si $\Delta v_G > 0 \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$ Evolution sens direct →
Si $\Delta v_G < 0 \Rightarrow dA < 0 \Rightarrow d\xi < 0$ Evolution sens indirect ←

L'ajout d'un composé inerte à P constante active la réaction qui augmente le nombre de moles gazeuses (contre la dilution)



P constante

Introduction isotherme d'un constituant qui ne participe pas à la réaction : en phase liquide idéale (#ajout de solvant, V augmente)

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\prod (C_i/C^\circ)^{v_i} \right)$$

$$A = A^\circ - RT \ln \left(1/C^\circ \right)^{\Delta v} - RT \ln \left(\prod n_i^{v_i} \right) - RT \ln \left(1/V \right)^{\Delta v}$$

$$dA = RT \Delta v d \ln(V) = +RT \Delta v \frac{dV}{V}$$

Si $\Delta v > 0 \Rightarrow dA > 0 \Rightarrow d\xi > 0$ Evolution sens direct →
Si $\Delta v < 0 \Rightarrow dA < 0 \Rightarrow d\xi < 0$ Evolution sens indirect ←

L'ajout d'un composé inerte en solution tel que $dV > 0$ (\Leftrightarrow solvant) active la réaction qui augmente le nombre de moles de soluté (contre la dilution - Oswald)

Toute variation d'un facteur de l'équilibre produit la réaction qui tend à s'opposer à cette variation (Le Châtelier)

Leçon 3c – Ellingham

Définition

Un diagramme d'Ellingham c'est : une représentation de ΔG° en fonction de T avec les conditions suivantes

- pour des réactions d'oxydation par O_2 (pour pouvoir comparer directement les conditions de formation de divers oxydes à partir des métaux correspondants, il est impératif de se fixer un point commun : le même coefficient (une mole) pour le dioxygène).

- dans l'approximation de linéarisation $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$

L'approximation implique que $\Delta_r H_1^{\circ}(T^{\circ}) \gg \int_{T^{\circ}}^T \Delta C_{p1} dT$ et $\Delta_r S_1^{\circ}(T^{\circ}) \gg \int_{T^{\circ}}^T \Delta C_{p1} \frac{dT}{T}$

ΔG° conditionne la faisabilité d'une réaction => Utilité de connaître ΔG° à différentes T . Fondamental pour l'interprétation de la corrosion des métaux par voie sèche et de l'élaboration des métaux par réduction de leurs oxydes.

Propriétés

Signe de la pente $-T \Delta S_f^{\circ} = -T * (\sum S_i^{\circ} \nu_i)$

Il dépend du signe de ΔS_f° de la réaction



On peut estimer que dans la plupart des cas ΔS_f° est négatif (oxyde et métaux souvent non gazeux) donc la pente est positive, sauf pour les oxydes gazeux CO et CO_2 .

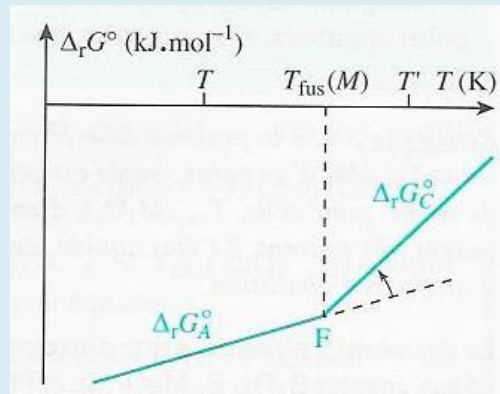
ΔG° est presque toujours une fonction croissante de T . ΔH° étant négatif (combustion), la courbe va donc presque toujours croiser la valeur $\Delta G^{\circ} = 0$, à la température dite d'inversion de l'équilibre $T_{inv} = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$, qui existe seulement si ΔH° et ΔS° sont du même signe.

La droite est valable pour un état donné de M et de $M_x O_y$. Au point de changement de phase de l'un des deux, la pente et la valeur de ΔH° (donc l'équation de la droite) changent. Par exemple pour la fusion du métal nous avons montré que pour

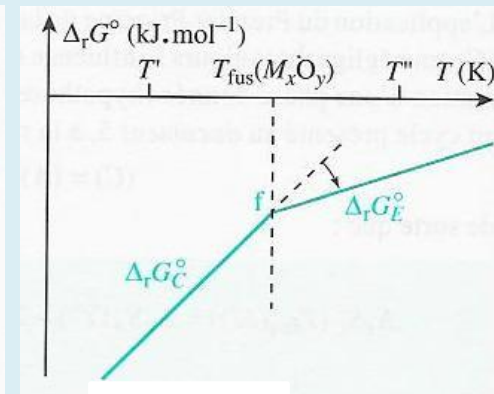


alors $\Delta S^{\circ} r_2 - \Delta S^{\circ} r_1 = -\Delta H^{\circ}_{fus} / T_{fus}$ la pente augmente.

C'est l'inverse pour la fusion de l'oxyde.



Fusion du métal



Fusion de l'oxyde

Leçon 3c – Ellingham (suite)

Equilibre / Rupture d'équilibre

L'écriture de cette réaction d'équilibre chimique $2 \frac{x}{y} M_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2/y M_xO_{y(s)}$ implique la présence des 3 constituants.

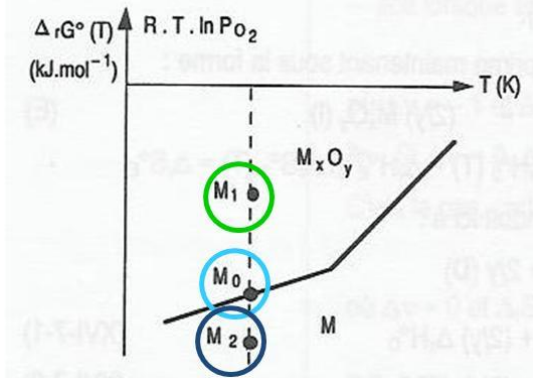
A l'équilibre $\mathcal{A} = 0$ donc $-RT \ln K^\circ = -RT \ln (P^\circ/P_{O_2,eq})$

→ La pression de O_2 à l'équilibre est unique à T donnée, et n'est fonction que de T.

Tracer la droite ΔG° revient à tracer $-RT \ln K^\circ$, donc à tracer $RT \ln (P_{O_2,eq}/P^\circ)$

→ A T donnée la P_{O_2} qui vérifie l'équilibre peut être calculée à partir de la valeur du point M° situé sur la droite d'Ellingham, puisque cette droite vaut $RT \ln (P_{O_2,eq}/P^\circ)$

La pression de O_2 imposée par l'expérience importe pour connaître le sens de la réaction, en particulier pour savoir s'il y a corrosion du métal par O_2 . En effet, on peut travailler en imposant une autre P_{O_2} , quelconque, et voir ce qui se passe. Pour cela on trace sur le même axe un point qui représente la valeur $RT \ln (P_{O_2,quelconque}/P^\circ)$

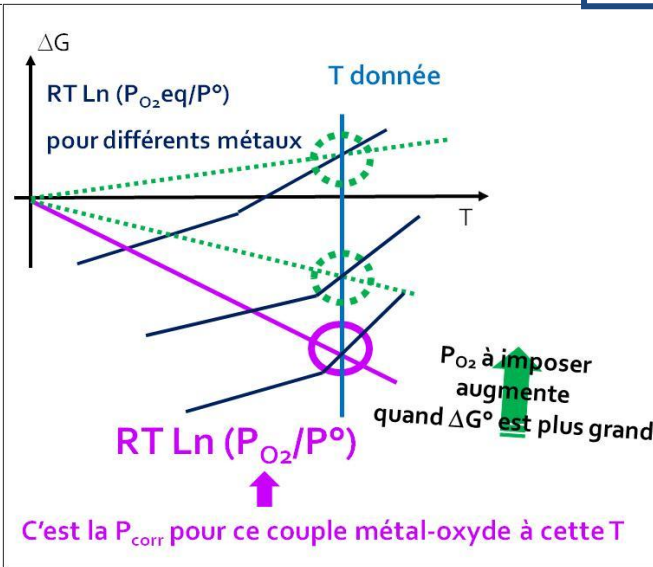
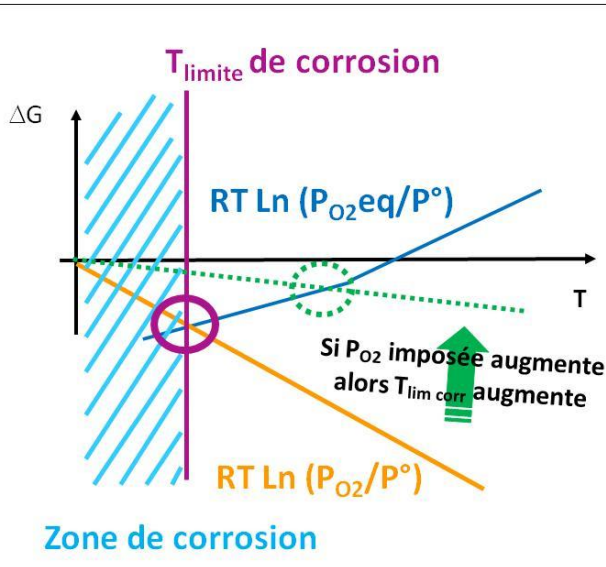


Si on impose $P_{O_2} > P_{O_2,eq}$ (Point M_1) le système évolue dans le sens →
 Domaine de stabilité de l'oxyde au-dessus de la droite. Rupture d'équilibre - Oxydation thermodynamiquement totale du métal

Si on impose $P_{O_2} < P_{O_2,eq}$ (Point M_2) le système évolue dans le sens ←
 Domaine de stabilité du métal M en-dessous de la droite. Rupture d'équilibre - L'oxyde se dissocie thermodynamiquement totalement

Température limite de corrosion

Soumis à une pression donnée P_{O_2} , le métal est corrodé si $P_{O_2} > P_{O_2,eq}$. Ceci correspond à la zone où la droite $RT \ln P_{O_2}/P^\circ$ reste au-dessus de la droite d'Ellingham $RT \ln (P_{O_2,eq}/P^\circ)$. Ceci est vrai jusqu'à une valeur limite : $T_{lim \text{ corrosion}}$. On montre qu'elle augmente avec P_{O_2} .



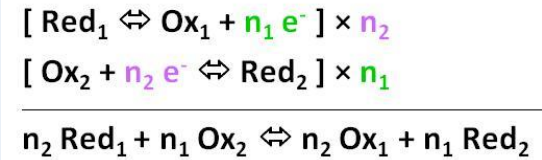
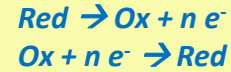
Pression de corrosion

Une certaine pression P_{O_2} est nécessaire pour oxyder les métaux. A T donnée, ce sont toutes les valeurs de P_{O_2} dont la droite est supérieure à la droite d'Ellingham. La valeur minimale est celle qui coupe la courbe à cette T donnée, c'est la $P_{corrosion}$. A une température donnée, la pression de corrosion de divers métaux dépend de leur $\Delta G^\circ(T)$. Elle augmente quand $\Delta G^\circ(T)$ augmente à T donnée, et le plus souvent quand T augmente pour une réaction donnée.

Leçon 4 – Thermodynamique de l'oxydo-réduction

Oxydo-réduction

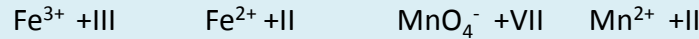
L'oxydation peut se définir comme la perte d'électrons par un réducteur (qui s'oxyde)
 La réduction peut se définir comme la fixation d'électrons par un oxydant (qui se réduit)
 On appelle couple oxydoréducteur un couple de deux substances qui peuvent être transformées l'une en l'autre par oxydation ou réduction.



Ecriture d'une réaction

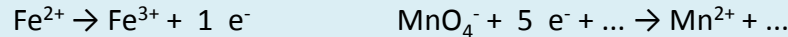
Méthode

Identification des degrés d'oxydation



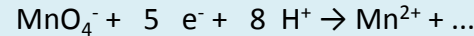
Ecriture des demi-réactions

on détermine $n e^-$ échangés par différence entre les degrés d'oxydation des produits et des réactifs



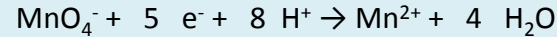
Equilibre des charges

on rajoute la quantité d'ions H^+ adéquate (ou d'ions OH^- en milieu basique)



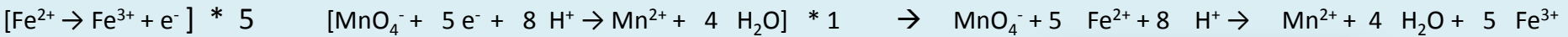
Equilibre de la stœchiométrie

on équilibre les atomes en ajoutant le nombre de molécules d'eau manquantes



Ecriture de la réaction globale

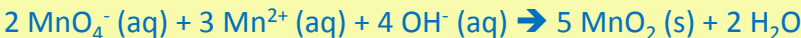
somme pondérée du nombre d'électrons échangés



Cas particuliers : Lorsqu'un élément joue le rôle à la fois d'oxydant et de réducteur

Dismutation : a lieu quand le Br_2 oxydant réagit avec le Br_2 réducteur et disparaît
 (couples Br_2/Br^- et $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$) $3 \text{Br}_2 (\text{aq}) + 6 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow 5 \text{Br}^- (\text{aq}) + \text{BrO}_3^- (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}$

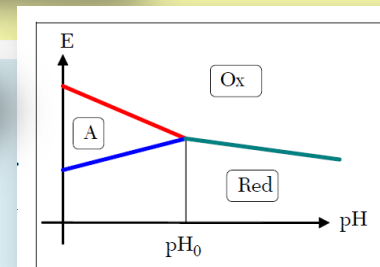
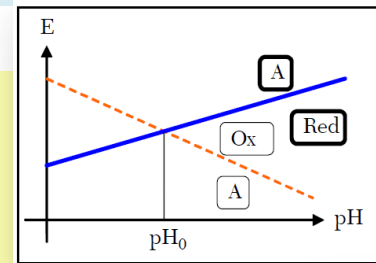
Commutation : a lieu quand deux réactifs (ici MnO_4^- et Mn^{2+}) comportant le même élément dans des états d'oxydation différents réagissent pour former un produit à un état d'oxydation intermédiaire (NB : lu de droite à gauche c'est aussi une dismutation!)



La réaction rédox n'est pas réversible, sauf si on sépare les couples et qu'on peut maîtriser le sens de transfert des électrons. C'est le principe d'une pile. La réaction qui a lieu est réversible par application d'une contre-tension.

→ Générateur d'énergie électrique : cellule voltaïque (pile)

→ Récepteur d'énergie électrique : cellule galvanique (électrolyse, contre tension)

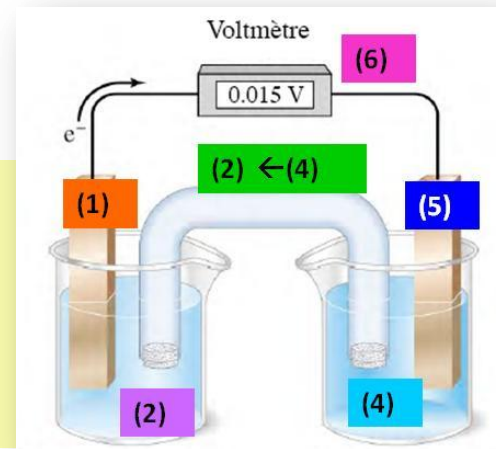


Leçon 4 – Thermodynamique de l'oxydo-réduction

Réalisation d'une pile

Une cellule électrochimique est constituée de deux chambres (demi-piles) équipées chacune d'une électrode plongeant dans une solution. Symbolisme : « | » pour la jonction saline entre deux phases et « || » pour la séparation entre les deux électrodes. Exemple avec les couples du cuivre et du zinc:

- 1 – Anode : zinc métallique – POLE MOINS // 2 – Chambre anodique, oxydation - [ZnSO₄] augmente
- 3 – Pont salin : pour transfert contre-ions SO₄²⁻ de la cathode vers l'anode (équilibre anions)
- 4 – Chambre cathodique, réduction - [CuSO₄] diminue // 5 – Cathode : cuivre métallique – POLE PLUS
- 6 – Voltmètre : mesure la ddp entre les deux électrodes

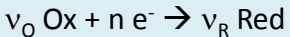


Sens d'évolution spontanée

FEM La Force ElectroMotrice (ΔE , en V) qui vaut W^{elec}/dq est la force qui pousse les électrons: elle mesure la spontanéité de la réaction d'oxydo-réduction, et lorsque la FEM est nulle, la réaction s'arrête $\rightarrow \Delta E$ et ΔG doivent donc être proportionnelles et nulles au même moment.

\rightarrow Soit la réaction $n_2 ox_1 + n_1 red_2 \rightleftharpoons n_2 red_1 + n_1 ox_2$ qui échange $n = n_1 \cdot n_2$ électrons. D'après la définition de ΔG , et sa relation avec le travail non mécanique, on démontre que
 soit à 298K $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod a_i^{v_i} = -nF \Delta E$ soit $\Delta E = \Delta E^\circ - RT/nF \cdot \ln \prod a_i^{v_i}$
 $\Delta E = \Delta E^\circ - 0.059/n \cdot \log \prod a_i^{v_i}$ (*)

\rightarrow C'est aussi valable pour chaque $\frac{1}{2}$ équation écrite dans le sens de la réduction



ce qui est équivalent à

$$E = E^\circ - 0.059/n \cdot \log Red^{vR}/Ox^{vO}$$

$$E = E^\circ + 0.059/n \cdot \log Ox^{vO}/Red^{vR}$$

\rightarrow Pour l'équation en rouge on a donc

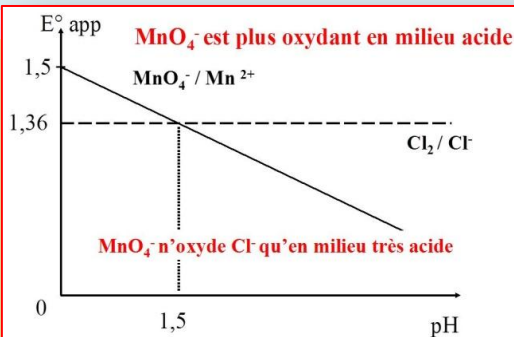
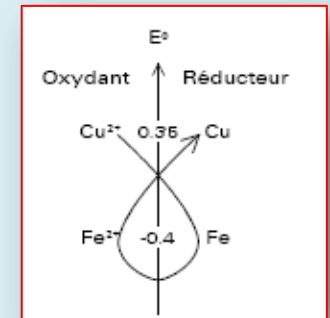
Combiné à l'équation (*), ça implique

$$K^\circ = \prod a_i^{v_i} \text{ et } \Delta E = 0 \text{ à l'équilibre}$$

$$\log K^\circ = \Delta E^\circ \cdot (n/0.059)$$

avec $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{couple qui se réduit}) - E^\circ(\text{couple qui s'oxyde})$

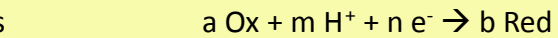
Cette équation impose un lien entre ΔE° et sens spontané de la réaction (loi du gamma)



Potentiel standard apparent

Est utilisé lorsque le couple échange électrons et protons

Le potentiel du couple s'écrit



$$E = E^\circ + 0.06/n \log [(Ox)^a (H^+)^m / (red)^b]$$

On peut alors définir un potentiel standard apparent E°' tel que

$$E^\circ' = E^\circ - m \cdot 0.06/n \text{ pH}$$

Et on retrouve une expression semblable à la précédente

$$E = E^\circ' + 0.06/n \log [(Ox)^a / (red)^b]$$

On note que le pouvoir oxydant du couple est d'autant plus élevé que le milieu est acide.

Ce graphique représente la valeur du potentiel E induit par le couple rédox lorsque les deux composants sont présents en quantités standard \rightarrow Alors $E = E^\circ$ ou E°'

Pour tracer le diagramme on n'utilise pas toujours des quantités standard mais plutôt des conventions de concentration (de frontière)

Leçon 4 – Thermodynamique de l'oxydo-réduction

Diagramme de Pourbaix

Principe

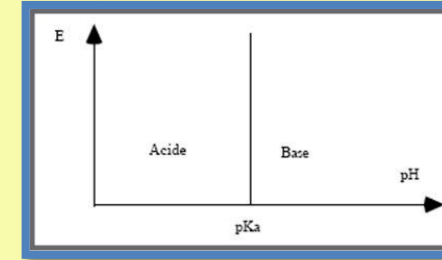
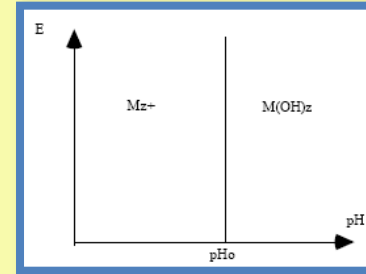
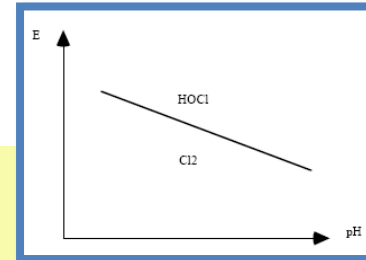
C'est une représentation dans un plan E-pH des domaines de prédominance/existence des formes redox d'un élément. Il sert à la prévision qualitative de réactions redox dans différents domaines de pH.

Principe de construction : Domaines de prédominance/existence. Séparation par construction d'une ligne frontière avec conventions de frontière.

L'oxydant prédomine pour un potentiel supérieur à celui de la droite tracée. L'espèce acide prédomine à pH bas. L'espèce précipitée (précipitation avec les ions OH⁻) existe au-delà d'un certain pH.

On fait l'inventaire des différentes formes que l'on fait intervenir dans le diagramme et on les classe suivant le pH et le degré d'oxydation. On obtient ainsi un tableau qui préfigure le diagramme potentiel-pH.

+ III	Al ³⁺	Al(OH) ₃	Al(OH) ₄ ⁻
0	Al		



Conventions de frontière

Il existe plusieurs façons de tracer les frontières du diagramme. La plus fréquente consiste à se fixer une concentration totale en élément et à ne tenir compte, pour une frontière donnée que de la présence des deux formes considérées. Souvent :

2 formes solubles : équipartition de l'élément entre les deux formes. Frontière Cl₂/Cl⁻, on écrit : [Cl⁻] = 2 [Cl₂]

Forme soluble/forme insoluble : à la frontière, tout l'élément est sous forme soluble.

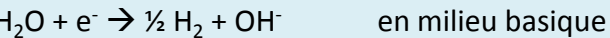
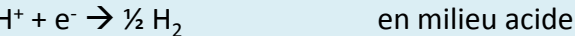
Forme gazeuse : sa pression vaut 1 bar. Par exemple, pour la frontière NO₃⁻/NO, [NO₃⁻] = C° et P_{NO} = 1 bar

Domaine de stabilité de l'eau

On travaille en solution aqueuse

→ intérêt d'examiner l'action redox de l'eau.

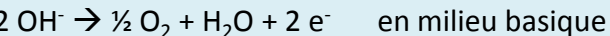
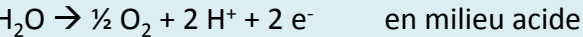
Réduction de l'eau



$E = E^{\circ}_1 - 0,06 \text{ pH}$ (avec $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$)

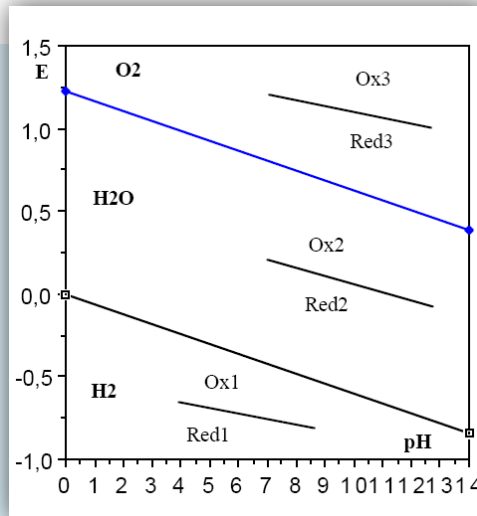
avec $E^{\circ}_1 = 0 \text{ V}$

Oxydation de l'eau



$E = E^{\circ}_2 - 0,06 \text{ pH}$ (avec $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$)

avec $E^{\circ}_2 = 1,23 \text{ V}$



Prévision de réactions redox entre couples

- Deux espèces ne peuvent coexister que si elles ont un domaine commun.
- Ox3 est incompatible avec Red 2 et Red 1
- Ox 2 est incompatible avec Red 1

On en déduit les domaines de stabilité de l'eau / des espèces redox