

Deuxième principe

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0$$

$\Rightarrow$ déterminer si processus est spontané ou non ?

J. W. Gibbs (1839-1903)

a) $p = \text{const.}$

$$\Delta H = q_{\text{rev}}$$

$$\Delta S_{\text{ext}} = - \frac{\Delta H}{T}$$

signe
 $\rightarrow$ vue par l'environnement

$$\Rightarrow -T \Delta S_{\text{tot}} = \Delta H - T \Delta S_{\text{syst}}$$

système

Enthalpie libre
fonction d'état

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

enthalpie libre
de Gibbs

$$\Delta G = -T \Delta S_{\text{tot}}$$

si $\Delta G < 0 \Rightarrow$ processus est spontané
à pression constante

Enthalpie libre de réaction

conditions standard: $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$

loi de
Hess:

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i \Delta G_f^\circ (\text{prod})_i - \sum_j \Delta G_f^\circ (\text{réact})_j$$

enthalpie standard
de formation

$\rightarrow$ calculer
avec $\Delta H_f^\circ, \Delta S_f^\circ$

$\rightarrow$ slide

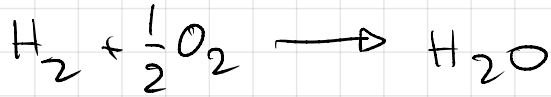
Enthalpie libre et travail

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

travail maximum

perte en forme d'entropie

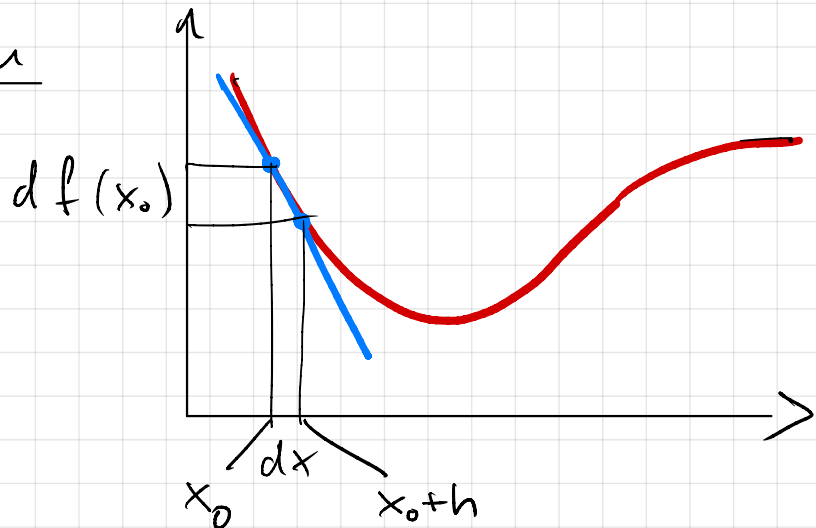
Exemple : pile conductible



$$\Delta H_r^\circ = -286 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = -237 \text{ kJ/mol} \longrightarrow \text{énergie électrique}$$

Rappel mathématique



différentielle

$$df(x) = \lim_{h \rightarrow 0} [f(x_0 + h) - f(x_0)] \quad \text{et} \quad df(x) = f'(x) dx \\ \Rightarrow f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$$

pour fonctions $u(x)$ et $v(x)$

$$f(x) = u + v$$

$$df = du + dv$$

$$f(x) = u \cdot v$$

$$df = v \cdot du + u \cdot dv$$

$$f(x) = u/v$$

$$df = (v \cdot du - u \cdot dv) / v^2$$

Intégrale

$$\Delta f(x_i, x_f) = \int_{x_i}^{x_f} df(x) = f(x_f) - f(x_i)$$

Enthalpie libre

$\Delta G < 0 \rightarrow$ spontané

pour point ξ

$$\Delta G = G(\text{eq}) - G(\xi)$$

au point d'équilibre

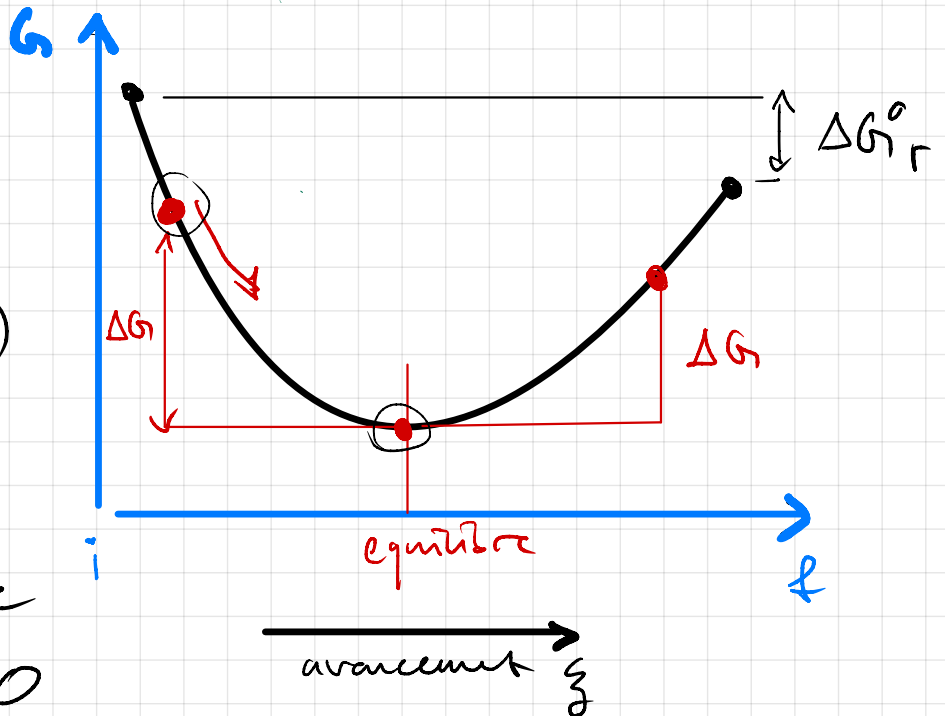
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

on peut définir

T_{eq}

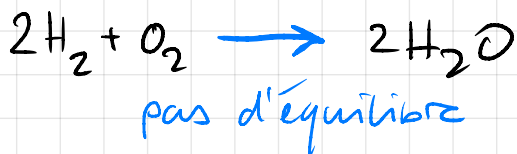
p.ex. fusion : T_{fus}

$$T_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta S_{fus}}$$

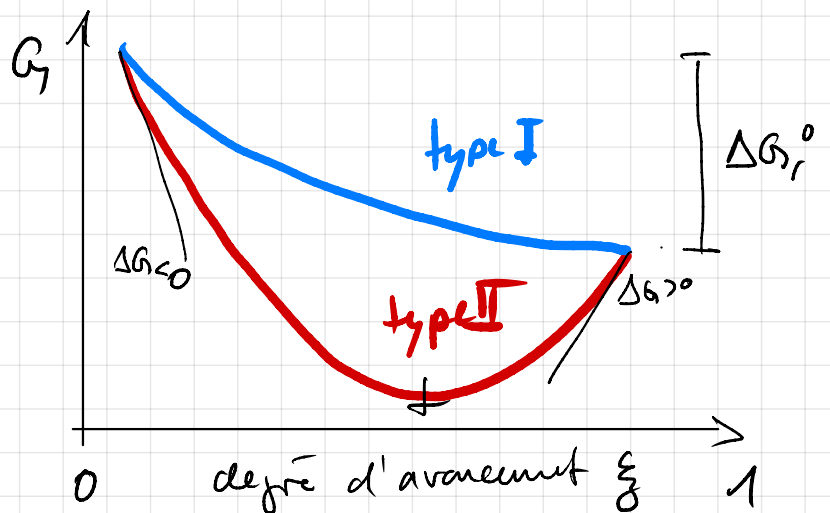
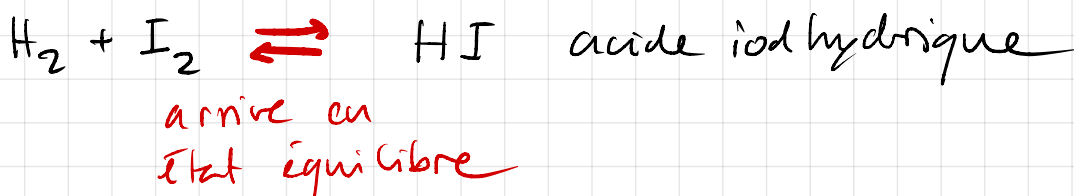


Equilibre chimique

Type I : sans minimum
réaction totale



Type II : avec minimum



→ la réaction est réversible
l'équilibre est dynamique

Enthalpie libre dans un mélange

jusqu'à maintenant : conditions standard $p = 1 \text{ bar}$
composés purs.

$\Rightarrow$ mélange de gaz
pressions partielles différents ?

Enthalpie libre $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

pour variation infinitésimal

$$\Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \quad [f(x) = u \cdot v]$$

pour $T = \text{const}$, $dT = 0$

$$(1) \quad \underline{dG = dH - TdS}$$

Enthalpie

$$\Delta H = U + PV$$

forme différentielle

$$(2) \quad \underline{dH = dU + PdV + VdP}$$

1er principe $(3) \quad \underline{dU = dq + dw}$

Entropie $(4) \quad \underline{dq_{\text{rev}} = TdS}$

seul travail

$\hookrightarrow$ volume

$$(5) \quad \underline{dw = -PdV}$$

$$(3-5) \rightarrow (2) \quad dH = TdS - \cancel{PdV}^{ga \text{ tombe!}} + \cancel{PdV} + VdP \\ = TdS + VdP \rightarrow (1) \quad \underline{dG = VdP}$$

gaz parfait : $V = nRT/P$ si pression passe de P_i à P_f

$$(6) \quad \Delta G = \int_{P_i}^{P_f} VdP = nRT \int_{P_i}^{P_f} \frac{1}{P} dP = nRT [\ln P_f - \ln P_i] = \underline{\underline{nRT \ln \frac{P_f}{P_i}}}$$

$\int \frac{1}{x} dx = \ln x$

Transfer virtuel : 1 mol de gaz ($n=1$)

état pur $\rightarrow$ mélange

$$P_i = P^\circ$$

press. standard
1 bar

$$P_f = P_m$$

pression partielle
dans mélange

$$\Delta G = G_m - G^\circ \quad \text{avec (6)}$$

$$\Rightarrow G_m = G^\circ + RT \ln \frac{P_m}{P^\circ} = G^\circ + RT \ln a_m$$

a_m : activité d'un composant dans une mélange

$$a_m = P_m / P^\circ \quad [\text{adimensionnel}] !$$

$\rightarrow$ important pour p.ex pH

G_m : enthalpie libre partielle

(pour 1 composant)

ou potentiel chimique μ_m

pour un mélange :

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{avec} \quad \mu_m = \mu^\circ + RT \ln a_m$$

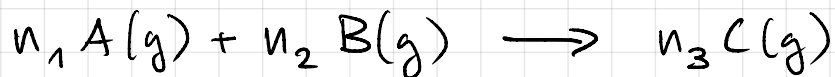
μ° : potentiel chimique standard.

pour une réaction :



nous sommes
où sur la courbe ? $\Rightarrow$ quotient réactionnel

considérons



à stade intermédiaire $\Rightarrow$ mélange de A, B, C
activités a_A, a_B, a_C

Enthalpie libre : $\Delta G = n_3 G_m(C) - \{n_1 G_m(A) + n_2 G_m(B)\}$
 $\Rightarrow$ pas standard!

avec $G_m = G^\circ + RT \ln a_m$

$$= n_3 [G^\circ(C) + RT \ln a_C] - \{n_1 [G^\circ(A) + RT \ln a_A] + n_2 [G^\circ(B) + RT \ln a_B]\}$$

séparer coefficients d'activités

$$= n_3 G^\circ(C) - \{n_1 G^\circ(A) + n_2 G^\circ(B)\} + RT \{n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B\}$$

Enthalpie libre standard de la réaction : $\Delta G_r^\circ = n_3 G^\circ(C) - \{n_1 G^\circ(A) + n_2 G^\circ(B)\}$

$$RT \{n_3 \ln a_C - n_1 \ln a_A - n_2 \ln a_B\}$$

$$= RT \ln \frac{a_C^{n_3}}{a_A^{n_1} \cdot a_B^{n_2}} = RT \ln Q$$

$x \ln y = \ln y^x$

Q : quotient réactionnel

$$\Rightarrow \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \frac{\prod_j a_j^{n_j} (\text{produits})}{\prod_i a_i^{n_i} (\text{réactifs})}$$

général

pourquoi a_i ?

pour substances purs (liquides, solides)

$$a = 1 \Rightarrow G = G^\circ$$

$\Rightarrow$ pour mélanges non-ideaux

$a_m \sim c$ c : concentration molaire

$$a_m = \gamma \left(\frac{c}{c^\circ} \right)$$

c° : concentr. standard $c^\circ = 1 \text{ mol } \ell^{-1} = 1 \text{ M}$

γ : coefficient d'activité [adimensionnel]

$\Rightarrow$ pour solution diluée $\gamma \approx 1$

[comme gaz idéal]

$\Rightarrow$ pour solutions réel

interactions entre molécules:

p. ex int. attractives $\Delta G < 0$

ça diminue l'enthalpie libre du solution

$$\gamma < 1$$

si c est très bas

$\rightarrow$ interactions sont faibles, $\gamma \sim 1$

alors:

- gaz pur, $p = 1 \text{ bar}$, ou liquide pur $a = 1$
cond. standard

- mélange gaz idéal : $a_i = x_i \frac{p}{p^\circ}$

- mélange liquide idéal : $a_i = x_i$ x : fraction molaire

- soluté : $a_i = \gamma c_i / c^\circ$

- solide / alliage : $a_i = x_i$

- l'eau dans une solution : $a_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1$ si pas trop concentré
ou d'un solvant