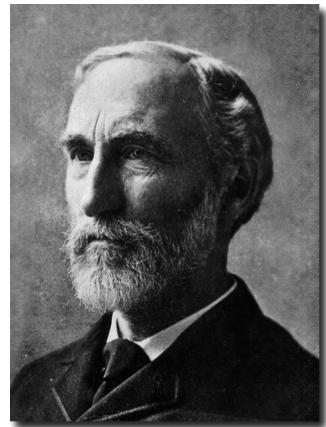


# Chapitre 8

## Chimie et électrochimie



Josiah Willard Gibbs, 1839-1903

**EPFL**

## 8.1 Potentiel chimique et réaction chimique

### 8.1.1 Potentiels chimique et électrochimique

## 8.2 Réactions chimiques

### 8.2.1 Coefficients stœchiométriques

### 8.2.2 Avancement d'une réaction

### 8.2.3 Vitesse de réaction

### 8.2.4 Réactions chimiques couplées

### 8.2.5 Equilibre chimique

### 8.2.6 Energie libre de Gibbs de la réaction et affinité

### 8.2.7 Analogie entre force et affinité

### 8.2.8 Entropie de la réaction

### 8.2.9 Enthalpie de la réaction

## 8.3 Bilan de matière et dissipation chimique

### 8.3.1 Bilan de matière

### 8.3.2 Dissipation chimique

## 8.4 Volume, entropie et enthalpie molaires

- 8.4.1 Volume molaire
- 8.4.2 Entropie molaire
- 8.4.3 Enthalpie molaire
- 8.4.4 Enthalpie de réaction et de formation

## 8.5 Mélange de gaz parfaits

- 8.5.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur
- 8.5.2 Potentiel chimique d'un mélange de gaz parfaits
- 8.5.3 Entropie molaire d'un mélange de gaz parfaits
- 8.5.4 Enthalpie molaire d'un mélange de gaz parfaits
- 8.5.5 Loi d'action de masse
- 8.5.6 Règle des phases avec des réactions chimiques

## 8.6 Osmose

- 8.6.1 Système osmotique
- 8.6.2 Osmose de l'eau salée
- 8.6.3 Pression osmotique et loi de van't Hoff
- 8.6.4 Pression osmotique d'un mélange idéal

## 8.7 Electrochimie

- 8.7.1 Potentiel électrochimique
- 8.7.2 Oxydation et réduction
- 8.7.3 Potentiel de Nernst
- 8.7.4 Pile électrique

## 8.8 Applications

- 8.8.1 Cellule osmotique
- 8.8.2 Cellule thermoélectrochimique
- 8.8.3 Cellule thermique
- 8.8.4 Cellule chimique
- 8.8.5 Cellule thermoélectrique

## 8.1 Potentiel chimique et réaction chimique

### 8.1.1 Potentiels chimique et électrochimique

① **Potentiel chimique** :  $\mu_A$  substance électriquement neutre  $A$

- **Sans réaction chimique** : la variation du nombre de moles  $N_A$  d'une substance électriquement neutre  $A$  dans un système ouvert est due à un transfert de matière décrit par le courant énergétique de matière  $I_C$ .
- **Avec réaction chimique** : les réactions chimiques permettent de faire varier le nombre de moles  $N_A$  de substance électriquement neutre  $A$  dans un système ouvert ou fermé.

② **Potentiel électrochimique** :  $\bar{\mu}_A$  substance électriquement chargée  $A$

- **Généralisation** : le potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_A$  généralise le potentiel chimique  $\mu_A$  pour tenir compte de l'énergie électrostatique de la substance électriquement chargée  $A$ .
- **Sans réaction électrochimique** : la variation du nombre de moles  $N_A$  d'une substance électriquement chargée  $A$  dans un système ouvert est due à un transfert de matière décrit par le courant énergétique de matière  $I_C$ .
- **Avec réaction électrochimique** : les réactions électrochimiques permettent de faire varier le nombre de moles  $N_A$  de substance électriquement chargée  $A$  dans un système ouvert ou fermé.

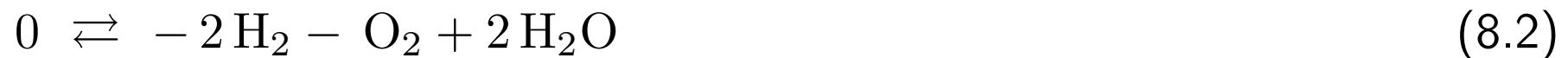
## 8.2 Réactions chimiques

- 8.2.1 Coefficients stœchiométriques
- 8.2.2 Avancement d'une réaction
- 8.2.3 Vitesse de réaction
- 8.2.4 Réactions chimiques couplées
- 8.2.5 Equilibre chimique
- 8.2.6 Energie libre de Gibbs de la réaction et affinité
- 8.2.7 Analogie entre force et affinité
- 8.2.8 Entropie de la réaction
- 8.2.9 Enthalpie de la réaction

- **Réaction chimique** : une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les substances chimiques sont modifiées. Les substances chimiques initiales sont appelées les réactifs et les substances finales sont les produits.
- **Réaction chimique de recombinaison (ou dissociation)** :



- **Réaction chimique** : (8.1) remise en forme



- **Symboles chimiques** : des substances chimiques

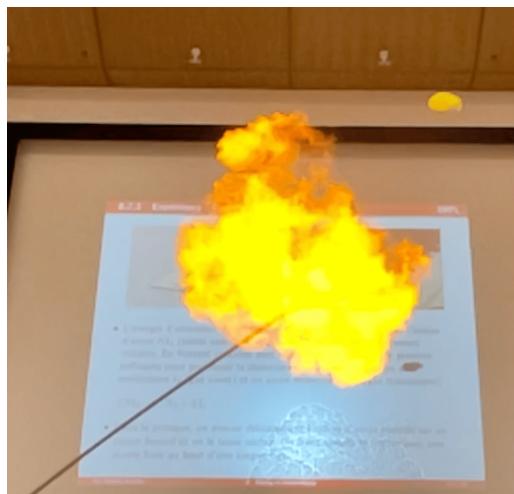
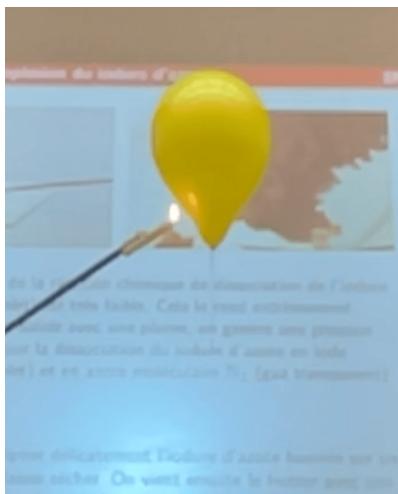
$$(X_1, X_2, X_3) = (\text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O})$$

- **Coefficients stœchiométriques** : réaction chimique  $a$

$$(\nu_{a1}, \nu_{a2}, \nu_{a3}) = (-2, -1, 2)$$

- **Réaction chimique** :





- On fait fondre la membrane en plastique d'un ballon contenant de l'hydrogène moléculaire à l'aide d'une bougie fixée au bout d'une perche. Lorsque que la membrane est percée, la chaleur de la flamme fournit l'énergie d'activation de la réaction chimique de recombinaison de l'hydrogène moléculaire  $H_2$  et de l'oxygène moléculaire  $O_2$  présent dans l'air et produit de l'eau  $H_2O$ ,



Cette réaction chimique est extrêmement exothermique. L'explosion qui en résulte génère une boule de feu et un courant radial de chaleur. L'onde de chaleur qui accompagne ce courant est mise en évidence en regardant l'air vibrer.

- **Système fermé** :  $r$  substances chimiques  $A$
- **Variables d'état** :  $\{N_1, \dots, N_r\}$
- **Avancement infinitésimal** : de la réaction chimique  $a$  qui lie les différentielles du nombre de moles  $dN_A$  de chaque substance chimique  $A$  selon des proportions déterminées par les coefficients stœchiométriques.

$$d\xi_a = \frac{dN_1}{\nu_{a1}} = \frac{dN_2}{\nu_{a2}} = \dots = \frac{dN_r}{\nu_{ar}} \quad (\text{système fermé}) \quad (8.4)$$

- ①  $d\xi_a > 0$  : si la réaction a lieu de gauche à droite
- ②  $d\xi_a < 0$  : si la réaction a lieu de droite à gauche
- ③  $d\xi_a = 0$  : à l'équilibre
- **Déifferentielles des quantités de substance** : remise en forme de (8.4)
- **Quantité de substance** : intégration de (8.5) par rapport au temps

$$\int_{N_A(0)}^{N_A(t)} dN'_A(t') = \nu_{aA} \int_{\xi_a(0)}^{\xi_a(t)} d\xi'_a(t') \quad (\text{système fermé}) \quad (8.6)$$

- **Quantité de substance** : résultat de l'intégrale (8.6) où  $\xi_a(0) = 0$

$$N_A(t) = N_A(0) + \nu_{aA} \xi_a(t) \quad (\text{système fermé}) \quad (8.7)$$

- **Dérivée temporelle de quantité de substance** :

$$\dot{N}_A = \nu_{aA} \dot{\xi}_a \quad (\text{système fermé})$$

- **Vitesse de réaction** : chimique  $a$

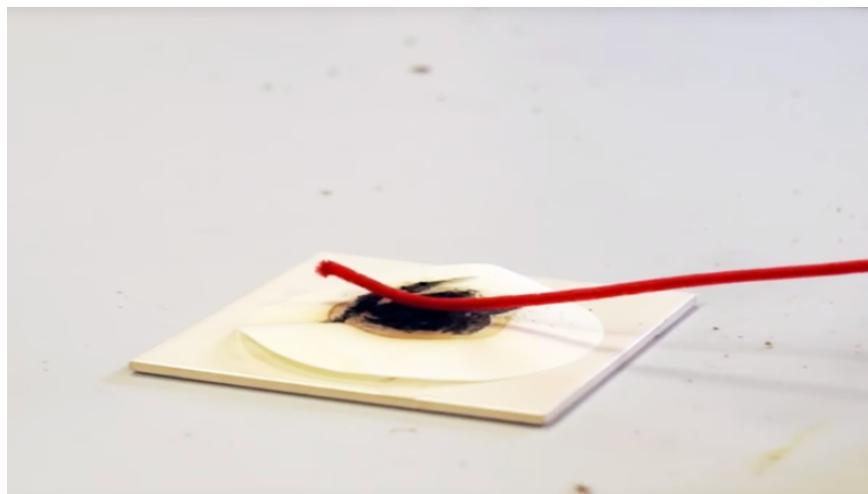
$$\Omega_a = \dot{\xi}_a \quad (8.8)$$

- **Evolution de la quantité de substance** :

$$\dot{N}_A = \nu_{aA} \Omega_a \quad (\text{système fermé}) \quad (8.9)$$

- **Analogie** : l'avancement  $\xi_a$  de la réaction chimique  $a$  est l'analogie en chimie de la position  $r$  en mécanique et la vitesse de réaction chimique  $\Omega_a$  est l'analogie de la vitesse  $v$ .
- **Source de substance** : système fermé :  $\dot{N}_A = \Sigma_A$  car  $I_A = 0$  (2.22)

$$\Sigma_A = \nu_{aA} \Omega_a \quad (8.10)$$



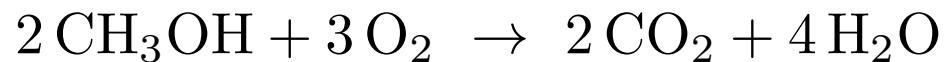
- L'énergie d'activation de la réaction chimique de dissociation de l'iodure d'azote  $\text{NI}_3$  (solide violet) est très faible. Cela le rend extrêmement instable. En frottant ce solide avec une plume, on génère une pression suffisante pour provoquer la dissociation du iodure d'azote en iodé moléculaire  $\text{I}_2$  (gaz violet) et en azote moléculaire  $\text{N}_2$  (gaz transparent)



- Dans la pratique, on dépose délicatement l'iodure d'azote humide sur un papier buvard et on le laisse sécher. On vient ensuite le frotter avec une plume fixée au bout d'une longue tige.



- On met une petite quantité de méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  dans une bouteille fermée. On ferme le bouchon et on attend quelques minutes que les molécules volatiles de méthanol se mélangent aux molécules d'oxygène  $\text{O}_2$ . A l'aide d'un piézoélectrique, on fournit l'énergie d'activation nécessaire à provoquer la combustion du méthanol,



- Les moteurs à combustion de méthanol sont utilisés pour propulser des dragsters. Le dragster est un sport mécanique où il s'agit de franchir le plus rapidement possible une distance de 1 000 pieds (305 mètres) en départ arrêté.

- **Système fermé** :  $r$  substances  $A$  avec  $n$  réactions chimiques  $a$
- **Variables d'état** :  $\{N_1, \dots, N_r\}$
- **Définition des quantités de substance** : généralisation de (8.5)

$$dN_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} d\xi_a \quad (\text{système fermé}) \quad (8.12)$$

- **Quantité de substance** : intégration de (8.12) où  $\xi_a(0) = 0$

$$N_A(t) = N_A(0) + \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \xi_a(t) \quad (\text{système fermé}) \quad (8.14)$$

- **Evolution de la quantité de substance** : généralisation de (8.9)

$$\dot{N}_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \Omega_a \quad (\text{système fermé}) \quad (8.15)$$

- **Source de substance** : système fermé : généralisation de (8.10)

$$\Sigma_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \Omega_a \quad (8.16)$$

- **Réservoir de chaleur et de travail** : les réactions chimiques ont souvent lieu dans un environnement où la température  $T$  et la pression  $p$  sont constantes.
- **Définition de l'énergie libre de Gibbs** : (8.12) dans (4.40)

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{a=1}^n \left( \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \right) d\xi_a \quad (8.17)$$

où  $dG(T, p, \{N_A\})$  et les sommes sur les réactions chimiques  $a$  et les substances  $A$  commutent.

- **Equilibre chimique** : à température  $T$  et pression  $p$  constantes

$$\frac{\partial G}{\partial \xi_a} = 0 \quad \forall a = 1, \dots, n \quad (\text{équilibre chimique}) \quad (8.18)$$

- **Equilibre chimique** : à température  $T$  et pression  $p$  constantes

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} = 0 \quad \forall a = 1, \dots, n \quad (\text{équilibre chimique}) \quad (8.19)$$

- **Réservoir de chaleur et de travail** : les réactions chimiques ont souvent lieu dans un environnement où la température  $T$  et la pression  $p$  sont constantes.
- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : chimique  $a$  (8.17)

$$\Delta_a G \equiv \frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad (8.20)$$

- **Evolution** : (4.70)  $dG < 0$  à température  $T$  et pression  $p$  constantes
- **Équilibre** : (4.70)  $dG = 0$
- ①  $\Delta_a G < 0$  : réaction  $a$  spontanée de gauche à droite ( $d\xi_a > 0$ )
- ②  $\Delta_a G = 0$  : système à l'équilibre chimique ( $d\xi_a = 0$ )
- ③  $\Delta_a G > 0$  : réaction  $a$  spontanée de droite à gauche ( $d\xi_a < 0$ )
- **Affinité** : de la réaction chimique  $a$

$$\mathcal{A}_a = - \frac{\partial G}{\partial \xi_a} \quad (8.21)$$

- **Affinité** : de la réaction chimique  $a$

$$\mathcal{A}_a = - \frac{\partial G}{\partial \xi_a} \quad (\text{système chimique}) \quad (8.21)$$

- **Affinité** : de la réaction chimique  $a$  (8.17) dans (8.21)

$$\mathcal{A}_a = - \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad (\text{système chimique}) \quad (8.22)$$

- **Force conservative** : exercée sur un point matériel

$$\mathbf{F} = - \nabla U \equiv - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{système mécanique}) \quad (8.23)$$

- **Analogie** : la notion chimique d'affinité  $\mathcal{A}_a$  est analogue à la notion mécanique de force conservative  $\mathbf{F}$ .

- ① Avancement de la réaction  $\xi_a \leftrightarrow$  Position  $\mathbf{r}$
- ② Vitesse de réaction  $\Omega_a \leftrightarrow$  Vitesse  $\mathbf{v}$
- ③ Energie libre de Gibbs  $G \leftrightarrow$  Energie potentielle  $U$
- ④ Affinité  $\mathcal{A}_a \leftrightarrow$  Force  $\mathbf{F}$

- **Entropie** : l'entropie  $S$  peut être exprimée en termes des variables d'état  $T$  et  $p$  où les nombres de moles  $N_A$  de substances  $A$  sont des fonctions de l'avancement  $\xi_a$  de la réaction chimique  $a$ .

$$S(T, p, \{N_A\}) \equiv S(T, p, \{N_A(\xi_a)\})$$

- **Entropie de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a S \equiv \frac{\partial S}{\partial \xi_a} = \sum_{A=1}^r \frac{\partial S}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} = \sum_{A=1}^r \frac{\partial S}{\partial N_A} \nu_{aA} \quad (8.25)$$

- **Théorème de Schwarz** : énergie interne  $G(T, p, \{N_A\})$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial N_A} \right) = \frac{\partial}{\partial N_A} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) \quad (8.26)$$

- **Relation de Maxwell** : (8.26)

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial N_A} \quad (8.27)$$

- **Entropie de la réaction** : chimique  $a$  : (8.27) dans (8.25)

$$\Delta_a S = - \sum_{A=1}^r \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \nu_{aA} = - \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \right) = - \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} \quad (8.28)$$

- **Réservoir de travail** : les réactions chimiques peuvent aussi avoir lieu dans un environnement où la température  $T$  varie et la pression  $p$  est constante.
- **Enthalpie** : l'enthalpie  $H$  peut être exprimée en termes des variables d'état  $T$  et  $p$  où les nombres de moles  $N_A$  de substances  $A$  sont des fonctions de l'avancement  $\xi_a$  de la réaction chimique  $a$ .

$$H(S, p, \{N_A\}) \equiv H(S(T, p, \{N_A(\xi_a)\}), p, \{N_A(\xi_a)\})$$

- **Enthalpie de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a H \equiv \frac{dH}{d\xi_a} = \sum_{A=1}^r \left( \frac{\partial H}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} + \frac{\partial H}{\partial N_A} \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} \right) \quad (8.30)$$

- **Température et potentiel chimique** : (4.33), (4.35) et (8.27)

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \quad \text{et} \quad \mu_A = \frac{\partial H}{\partial N_A} \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial N_A} = - \frac{\partial \mu_A}{\partial T}$$

- **Coefficients stœchiométriques** :

$$\nu_{aA} = \frac{\partial N_A}{\partial \xi_a} \quad (8.5)$$

- **Enthalpie de la réaction** : (4.33), (4.35), (8.5) et (8.27) dans (8.30)

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \right) + \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad (8.31)$$

- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a G = \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad (8.20)$$

- **Enthalpie de la réaction** : chimique  $a$  (8.20) dans (8.31)

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} + \Delta_a G \quad (8.32)$$

- **Entropie de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a S = - \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} \quad (8.28)$$

- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : chimique  $a$  (8.28) dans (8.31)

$$\Delta_a G = \Delta_a H - T \Delta_a S \quad (8.33)$$

- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a G = \Delta_a H - T \Delta_a S \quad (8.33)$$

Le sens de la réaction chimique  $a$  à température  $T$  et pression  $p$  constante est déterminé par le signe de l'énergie libre de Gibbs de la réaction chimique  $\Delta_a G$ .

- **Signes opposés** : l'enthalpie de réaction  $\Delta_a H$  et l'entropie de réaction  $\Delta_a S$  sont de signes opposés :

- ①  $\Delta_a H < 0$  et  $\Delta_a S > 0$  alors  $\Delta_a G < 0$  : réaction chimique  $a$  spontanée de gauche à droite
- ②  $\Delta_a H > 0$  et  $\Delta_a S < 0$  alors  $\Delta_a G > 0$  : réaction chimique  $a$  spontanée de droite à gauche

- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : chimique *a*

$$\Delta_a G = \Delta_a H - T \Delta_a S \quad (8.33)$$

- **Température** : d'inversion chimique

$$T_a = \frac{\Delta_a H}{\Delta_a S} \quad (8.34)$$

- **Même signe** : l'enthalpie de réaction  $\Delta_a H$  et l'entropie de réaction  $\Delta_a S$  sont de même signe :

- ①  $T > T_a$  pour  $\Delta_a H > 0$  et  $\Delta_a S > 0$  alors  $\Delta_a G < \Delta_a H - T_a \Delta_a S = 0$  : réaction chimique *a* spontanée de gauche à droite
- ②  $T < T_a$  pour  $\Delta_a H < 0$  et  $\Delta_a S < 0$  alors  $\Delta_a G < \Delta_a H - T_a \Delta_a S = 0$  : réaction chimique *a* spontanée de gauche à droite
- ③  $T = T_a$  alors  $\Delta_a G = \Delta_a H - T_a \Delta_a S = 0$  : réaction chimique *a* à l'équilibre
- ④  $T > T_a$  pour  $\Delta_a H < 0$  et  $\Delta_a S < 0$  alors  $\Delta_a G > \Delta_a H - T_a \Delta_a S = 0$  : réaction chimique *a* spontanée de droite à gauche
- ⑤  $T < T_a$  pour  $\Delta_a H > 0$  et  $\Delta_a S > 0$  alors  $\Delta_a G > \Delta_a H - T_a \Delta_a S = 0$  : réaction chimique *a* spontanée de droite à gauche

- **Enthalpie de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} + \Delta_a G \quad (8.31)$$

- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : chimique  $a$

$$\Delta_a G = 0 \quad (\text{équilibre chimique}) \quad (8.20)$$

- **Enthalpie de la réaction** : approximation

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} = T \Delta_a S \quad (\text{voisinage de l'équilibre}) \quad (8.35)$$

- **Chaleur** : échangée durant la réaction chimique  $a$

$$Q_a \equiv \frac{\delta Q}{d\xi_a} = \frac{T dS}{d\xi_a} = T \frac{\partial S}{\partial \xi_a} = T \Delta_a S \quad (8.36)$$

- **Chaleur et enthalpie de réaction** : (8.35) et (8.36)

$$Q_a = \Delta_a H \quad (\text{voisinage de l'équilibre}) \quad (8.37)$$

① **Réaction endothermique** :  $Q_a = \Delta_a H > 0$

② **Réaction exothermique** :  $Q_a = \Delta_a H < 0$

### 8.3 Bilan de matière et dissipation chimique

#### 8.3.1 Bilan de matière

#### 8.3.2 Dissipation chimique

- **Bilan énergétique de matière** : où  $I_C = \sum_{A=1}^r \mu_A I_A$

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = I_C + \sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A \quad (\text{système ouvert}) \quad (2.33)$$

- **Source de substance** :

$$\Sigma_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \Omega_a \quad (8.16)$$

- **Affinité** : de la réaction chimique  $a$

$$\mathcal{A}_a = - \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad (8.22)$$

- **Bilan énergétique de matière** : (8.16) et (8.22) dans (2.33)

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = I_C - \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \quad (\text{système ouvert}) \quad (8.38)$$

- ① Le courant énergétique de matière  $I_C$  décrit le transfert réversible de substances  $A$  entre le système et l'environnement.
- ② Le deuxième terme décrit la production ou la destruction irréversible de substances  $A$  due aux réactions chimiques  $a$  dans le système.

- **Bilan énégétique de matière :** (8.38) : système fermé :  $I_C = 0$

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = - \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \quad (\text{système fermé}) \quad (8.39)$$

Dans un système fermé, les seules causes de la variation des quantités de substances sont les réactions chimiques dans le système.

- **Source de substance :**

$$\Sigma_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \Omega_a \quad (8.16)$$

- **Source d'entropie :** système simple : (8.16) dans (2.25)

$$\Sigma_S = - \frac{1}{T} \left( \sum_{A=1}^r \mu_A \Sigma_A \right) = \frac{1}{T} \sum_{a=1}^n \Omega_a \left( - \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \right) \geqslant 0 \quad (8.40)$$

- **Source d'entropie :**

$$\Sigma_S = \frac{1}{T} \sum_{a=1}^n \Omega_a \left( - \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \right) \geqslant 0 \quad (8.40)$$

- **Affinité :** de la réaction chimique  $a$

$$\mathcal{A}_a = - \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad (8.22)$$

- **Dissipation chimique :** (8.22) dans (8.40)

$$\Sigma_S = \frac{1}{T} \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \geqslant 0 \quad (8.41)$$

Par analogie avec la mécanique, on constate que la puissance  $\mathcal{A}_a \Omega_a$  dissipée par la réaction chimique  $a$  est le produit de la “force chimique”  $\mathcal{A}_a$  et de la vitesse de réaction chimique  $\Omega_a$ .

### 8.4 Volume, entropie et enthalpie molaires

8.4.1 Volume molaire

8.4.2 Entropie molaire

8.4.3 Enthalpie molaire

8.4.4 Enthalpie de réaction et de formation

- **Système** : constitué de  $\lambda$  sous-systèmes identiques à température  $T$  et pression  $p$  contenant  $r$  substances chimiques  $A$ .
- **Variables d'état** :  $T, p, \{N_A\}$
- **Extensivité du volume** :

$$\lambda V(T, p, \{N_A\}) = V(T, p, \{\lambda N_A\}) \quad (8.42)$$

- **Dérivée** : (8.42) par rapport à  $\lambda$  évalué en  $\lambda = 1$

$$V(T, p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r \frac{\partial V}{\partial N_A} N_A \quad (8.43)$$

- **Volume molaire** : substance  $A$

$$v_A(T, p, N_A) = \frac{\partial V(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad (8.44)$$

- **Nombre total de moles** : de l'ensemble des substances

$$N = \sum_{A=1}^r N_A \quad (8.45)$$

- **Volume molaire** : substance unique (8.44) et (8.45)

$$v(T, p, N) = \frac{\partial V(T, p, N)}{\partial N} = \frac{V(T, p, N)}{N} \quad (8.46)$$

- **Intensité du volume molaire** : grandeur densitaire

$$v_A(T, p, N_A) = v_A(T, p, \lambda N_A) \quad (8.47)$$

- **Concentration molaire** : de substance  $A$

$$c_A = \frac{N_A}{N} = \frac{N_A}{\sum_{B=1}^r N_B} \quad (8.48)$$

- **Volume molaire** : (8.48) dans (8.47) avec  $\lambda = 1/N$

$$v_A(T, p, N_A) = v_A(T, p, c_A) \quad (8.50)$$

- **Volume** : (8.44) et (8.50) dans (8.43)

$$V(T, p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r v_A(T, p, c_A) N_A \quad (8.51)$$

- **Système** : constitué de  $\lambda$  sous-systèmes identiques à température  $T$  et pression  $p$  contenant  $r$  substances chimiques  $A$ .
- **Variables d'état** :  $T, p, \{N_A\}$
- **Extensivité de l'entropie** :

$$\lambda S(T, p, \{N_A\}) = S(T, p, \{\lambda N_A\}) \quad (8.52)$$

- **Dérivée** : (8.52) par rapport à  $\lambda$  évalué en  $\lambda = 1$

$$S(T, p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r \frac{\partial S}{\partial N_A} N_A \quad (8.53)$$

- **Entropie molaire** : substance  $A$

$$s_A(T, p, N_A) = \frac{\partial S(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad (8.54)$$

- **Entropie molaire** : substance unique (8.54) et (8.45)

$$s(T, p, N) = \frac{\partial S(T, p, N)}{\partial N} = \frac{S(T, p, N)}{N} \quad (8.55)$$

- **Intensité de l'entropie molaire** : grandeur densitaire

$$s_A(T, p, N_A) = s_A(T, p, \lambda N_A) \quad (8.56)$$

- **Concentration** : de substance  $A$

$$c_A = \frac{N_A}{N} \quad (8.48)$$

- **Entropie molaire** : (8.48) dans (8.56) avec  $\lambda = 1/N$

$$s_A(T, p, \{N_A\}) = s_A(T, p, \{c_A\}) \quad (8.57)$$

- **Entropie** : (8.54) et (8.57) dans (8.53)

$$S(T, p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r s_A(T, p, c_A) N_A \quad (8.58)$$

- **Système** : constitué de  $\lambda$  sous-systèmes identiques à température  $T$  et pression  $p$  contenant  $r$  substances chimiques  $A$ .
- **Variables d'état** :  $T, p, \{N_A\}$
- **Extensivité de l'enthalpie** : (8.59)

$$\lambda H \left( S(T, p, \{N_A\}), p, \{N_A\} \right) = H \left( S(T, p, \{\lambda N_A\}), p, \{\lambda N_A\} \right)$$

- **Dérivée** : (8.44) par rapport à  $\lambda$  évalué en  $\lambda = 1$

$$H \left( S(T, p, \{N_A\}), p, \{N_A\} \right) = \sum_{A=1}^r \frac{dH}{dN_A} N_A \quad (8.60)$$

- **Dérivée totale de l'enthalpie** :

$$\frac{dH}{dN_A} = \frac{\partial H}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial N_A} + \frac{\partial H}{\partial N_A} \quad (8.61)$$

- **Enthalpie molaire** : (8.62)

$$h_A \left( s_A(T, p, N_A), p, N_A \right) = \frac{dH \left( S(T, p, \{N_A\}), p, \{N_A\} \right)}{dN_A}$$

- **Enthalpie molaire** : substance unique (8.62) et (8.45) donne (8.63)

$$h(s(T, p, N), p, N) = \frac{dH(S(T, p, N), p, N)}{dN} = \frac{H(S(T, p, N), p, N)}{N}$$

- **Intensivité de l'enthalpie molaire** : grandeur densitaire

$$h_A(s_A(T, p, N_A), p, N_A) = h_A(s_A(T, p, \lambda N_A), p, \lambda N_A) \quad (8.64)$$

- **Concentration** : de substance  $A$

$$c_A = \frac{N_A}{N} \quad (8.48)$$

- **Enthalpie molaire** : (8.48) dans (8.64) avec  $\lambda = 1/N$

$$h_A(s_A(T, p, N_A), p, N_A) = h_A(s_A(T, p, c_A), p, c_A) \quad (8.65)$$

- **Enthalpie** : (8.62) et (8.65) dans (8.60) donne (8.66)

$$H(S(T, p, \{N_A\}), p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r h_A(s_A(T, p, c_A), p, c_A) N_A$$

- **Dérivée totale de l'enthalpie :**

$$\frac{dH}{dN_A} = \frac{\partial H}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial N_A} + \frac{\partial H}{\partial N_A} \quad (8.61)$$

- **Enthalpie molaire :**

$$h_A = \frac{dH}{dN_A} \quad (8.62)$$

- **Entropie molaire :**

$$s_A = \frac{\partial S}{\partial N_A} \quad (8.54)$$

- **Température et potentiel chimique :** (4.33) et (4.35)

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \quad \text{et} \quad \mu_A = \frac{\partial H}{\partial N_A}$$

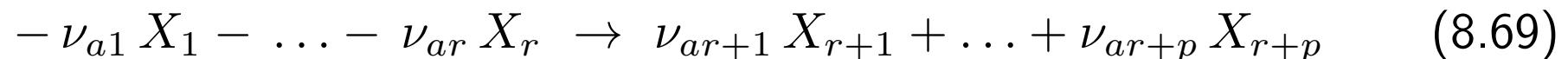
- **Potentiel chimique :** (4.33), (4.35), (8.54) et (8.62) dans (8.61)

$$h_A = T s_A + \mu_A \quad (8.67)$$

- **Potentiel chimique :** (8.68)

$$\mu_A = h_A - T s_A \quad (8.68)$$

- **Réaction chimique** :  $a$  entre  $r$  réactifs et  $p$  produits



où  $\nu_{a1}, \dots, \nu_{ar} < 0$  pour les  $r$  réactifs et  $\nu_{ar+1}, \dots, \nu_{ar+p} > 0$  pour les  $p$  produits.

- **Enthalpie de réaction** : où  $H(S(T, p, \{N_A(\xi_a)\}), p, \{N_A(\xi_a)\})$

$$\Delta_a H = \frac{dH}{d\xi_a} = \sum_{A=1}^{r+p} \frac{dH}{dN_A} \frac{dN_A}{d\xi_a} = \sum_{A=1}^{r+p} \nu_{aA} h_A \quad (8.71)$$

- **Enthalpie de réaction** : on peut calculer l'enthalpie d'une réaction en la décomposant en une séquence de réactions intermédiaires. L'enthalpie de la réaction globale est alors la somme des enthalpies des réactions considérées.
- **Loi de Hess** : l'enthalpie d'une réaction chimique globale est indépendante de l'existence de réactions chimiques intermédiaires. Cette loi est une conséquence du fait que l'enthalpie est une fonction d'état.

- **Réaction chimique** :  $f$  entre  $r$  réactifs et un produit  $C$



où  $\nu_{f1}, \dots, \nu_{fr} < 0$  pour les  $r$  réactifs et  $\nu_{fr+1} = 1$  pour le produit  $C$ .

- **Enthalpie de formation** : où  $H(S(T, p, \{N_A(\xi_f)\}), p, \{N_A(\xi_f)\})$

$$\Delta_f H = \sum_{A=1}^{r+1} \nu_{fA} h_A = h_C + \sum_{A=1}^r \nu_{fA} h_A \quad (8.73)$$

- **Enthalpie de formation** : on peut calculer l'enthalpie de formation d'un composé  $C$  en décomposant la réaction chimique qui le produit en une séquence de réactions intermédiaires.

## 8.5 Mélange de gaz parfaits

- 8.5.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur
- 8.5.2 Potentiel chimique d'un mélange de gaz parfaits
- 8.5.3 Entropie molaire d'un mélange de gaz parfaits
- 8.5.4 Enthalpie molaire d'un mélange de gaz parfaits
- 8.5.5 Loi d'action de masse
- 8.5.6 Règle des phases avec des réactions chimiques

- **Théorème de Schwarz** : énergie libre de Gibbs  $G(T, p, N)$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) \quad (8.74)$$

- **Relation de Maxwell** : (4.42) et (4.43) dans (8.74)

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial N} \quad (8.75)$$

- **Gaz parfait** : équation d'état (5.66)

$$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{NRT}{p} \right) = \frac{RT}{p} \quad (8.76)$$

- **Relation intégrale** : (8.75) et (8.76) de  $p_0$  à  $p$  à  $T = \text{cste}$

$$\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial p} = \frac{RT}{p} \quad \text{ainsi} \quad \int_{\mu(T, p_0)}^{\mu(T, p)} d\mu'(T, p') = RT \int_{p_0}^p \frac{dp'}{p'} \quad (8.79)$$

- **Potentiel chimique** : (8.59) gaz parfait pur

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (8.80)$$

- **Pression partielle** : gaz parfait  $A$

$$p_A = \frac{N_A R T}{V} \quad (8.81)$$

- **Pression** : du mélange  $r$  de gaz parfaits

$$p = \sum_{A=1}^r p_A = \left( \sum_{A=1}^r N_A \right) \frac{R T}{V} = \frac{N R T}{V} \quad (8.82)$$

- **Théorème de Schwarz** : énergie libre de Gibbs  $G(T, p, \{N_A\})$

$$\frac{\partial}{\partial p_A} \left( \frac{\partial G}{\partial N_A} \right) = \frac{\partial}{\partial N_A} \left( \frac{\partial G}{\partial p_A} \right) \quad (8.83)$$

- **Dérivée partielle** : (8.83)

$$\frac{\partial G}{\partial p_A} = \frac{\partial G}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial p_A} = \frac{\partial G}{\partial p} \quad (8.84)$$

- **Relation de Maxwell** : (4.42) et (4.43) dans (8.83)

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial p_A} = \frac{\partial V}{\partial N_A} \quad \text{où} \quad V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial G}{\partial p_A} \quad (8.85)$$

- **Gaz parfait** : équation d'état (5.66)

$$\frac{\partial V}{\partial N_A} = \frac{\partial}{\partial N_A} \left( \frac{N_A R T}{p_A} \right) = \frac{R T}{p_A} \quad (8.86)$$

- **Relation intégrale** : (8.85) et (8.86) de  $p$  à  $p_A$  à  $T = \text{cste}$  (8.89)

$$\frac{\partial \mu_A (T, p_A)}{\partial p_A} = \frac{R T}{p_A} \quad \text{ainsi} \quad \int_{\mu_A (T, p)}^{\mu_A (T, p_A)} d\mu'_A (T', p'_A) = R T \int_p^{p_A} \frac{dp'_A}{p'_A}$$

- **Potentiel chimique** : gaz parfait  $A$

$$\mu_A (T, p_A) = \mu_A (T, p) + R T \ln \left( \frac{p_A}{p} \right) \quad (8.90)$$

- **Concentration molaire** :

$$\frac{p_A}{p} = \frac{N_A R T}{V} \frac{V}{N R T} = \frac{N_A}{N} = c_A \quad (8.91)$$

- **Potentiel chimique** : gaz parfait  $A$

$$\mu_A(T, p_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln \left( \frac{p_A}{p} \right) \quad \text{où} \quad \frac{p_A}{p} = c_A \quad (8.90)$$

La pression partielle  $p_A(p, c_A)$  du gaz parfait  $A$  dans le mélange est une fonction de sa concentration  $c_A$  et de la pression  $p$  du mélange (8.90).

- **Potentiel chimique** : mélange de gaz parfaits

$$\mu_A(T, p, c_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \quad (8.92)$$

① **Gaz parfait pur** :  $\mu_A(T, p) \equiv \mu_A(T, p, 1)$  où  $c_A = 1$

② **Mélange de gaz parfaits** :  $\mu_A(T, p, c_A)$  où  $0 < c_A < 1$

- **Mélange idéal** : de nombreux mélanges de substances peuvent être décrits en première approximation en faisant l'hypothèse drastique selon laquelle chaque constituant du mélange se comporte comme un gaz parfait. On définit le mélange idéal comme étant celui où le potentiel chimique de chaque constituant satisfait l'équation (8.92).

- **Relation de Maxwell** : théorème de Schwarz appliqué à  $G(T, p, \{N_A\})$

$$\frac{\partial S}{\partial N_A} = - \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \quad (8.27)$$

- **Entropie molaire** : mélange de gaz parfaits

$$s_A(T, p, c_A) = - \frac{\partial \mu_A(T, p, c_A)}{\partial T} \quad (8.93)$$

- **Entropie molaire** : gaz parfait pur

$$s_A(T, p) = - \frac{\partial \mu_A(T, p)}{\partial T} \quad (8.93)$$

- **Potentiel chimique** : mélange de gaz parfaits

$$\mu_A(T, p, c_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \quad (8.92)$$

- **Dérivée thermique** : potentiel chimique (8.92)

$$\frac{\partial}{\partial T} \mu_A(T, p, c_A) = \frac{\partial}{\partial T} \mu_A(T, p) + R \ln(c_A) \quad (8.94)$$

- **Entropie molaire** : mélange de gaz parfaits (8.93) dans (8.94)

$$s_A(T, p, c_A) = s_A(T, p) - R \ln(c_A) \quad (8.95)$$

- ① **Gaz parfait pur** :  $s_A(T, p) \equiv s_A(T, p, 1)$  où  $c_A = 1$
- ② **Mélange de gaz parfaits** :  $s_A(T, p, c_A)$  où  $0 < c_A < 1$
- **Entropie** : où  $c_A = N_A/N$

$$S(T, p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r s_A(T, p, c_A) N_A = N \sum_{A=1}^r c_A s_A(T, p, c_A) \quad (8.58)$$

- **Entropie molaire totale** : ensemble des gaz parfaits (8.58)

$$s(T, p, \{c_A\}) = \frac{S(T, p, \{N_A\})}{N} = \sum_{A=1}^r c_A s_A(T, p, c_A) \quad (8.96)$$

- **Entropie molaire totale** : (9.58) dans (8.96)

$$s(T, p, \{c_A\}) = \sum_{A=1}^r c_A s_A(T, p) - R \sum_{A=1}^r c_A \ln(c_A) \quad (8.97)$$

- **Entropie molaire totale** : (9.58) dans (8.96)

$$s(T, p, \{c_A\}) = \sum_{A=1}^r c_A s_A(T, p) - R \sum_{A=1}^r c_A \ln(c_A) \quad (8.97)$$

- ① **Premier terme** : somme des entropies molaires des gaz parfaits en absence de mélange
- ② **Deuxième terme** : entropie molaire de mélange
- **Entropie molaire de mélange** : (8.98)

$$\Delta s(\{c_A\}) = \sum_{A=1}^r c_A \left( s_A(T, p, c_A) - s_A(T, p) \right) = -R \sum_{A=1}^r c_A \ln(c_A) \geq 0$$

- **Propriété émergeante** : une propriété émergeante est une propriété qui provient du mélange mais est indépendante de la nature des constituants du mélange.
  - **Entropie molaire de mélange** :  $\Delta s(\{c_A\})$

- **Enthalpie molaire** : (8.67) mélange de gaz parfaits

$$h_A \left( s_A (T, p, c_A), p, c_A \right) = \mu_A (T, p, c_A) + T s_A (T, p, c_A) \quad (8.99)$$

- **Enthalpie molaire** : (8.67) gaz parfait pur

$$h_A \left( s_A (T, p), p \right) = \mu_A (T, p) + T s_A (T, p) \quad (8.99)$$

- **Potentiel chimique** : mélange de gaz parfaits

$$\mu_A (T, p, c_A) = \mu_A (T, p) + R T \ln (c_A) \quad (8.92)$$

- **Entropie molaire** : mélange de gaz parfaits

$$s_A (T, p, c_A) = s_A (T, p) - R \ln (c_A) \quad (8.95)$$

- **Enthalpie molaire** : (8.92) et (8.95) dans (8.99)

$$h_A \left( s_A (T, p, c_A), p, c_A \right) = h_A \left( s_A (T, p), p \right) \quad (8.100)$$

L'enthalpie molaire est indépendante de la concentration de gaz parfait.

- **Système** : mélange idéal de  $r$  substances  $A$  participant à une réaction  $a$
- **Energie libre de Gibbs** : (8.92) dans (4.38) donne (8.101)

$$G(T, p, \{N_A\}) = \sum_{A=1}^r N_A \mu_A(T, p, c_A) = \sum_{A=1}^r N_A \left( \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \right)$$

- **Energie libre de Gibbs de la réaction** : (8.20) où  $N_A(\xi_a)$  et  $c_A(\xi_a)$

$$\begin{aligned} \Delta_a G = \frac{\partial G}{\partial \xi_a} &= \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \mu_A(T, p) + RT \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \ln(c_A) \\ &+ RT \sum_{A=1}^r N_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} \ln \left( \frac{N_A}{N} \right) \end{aligned} \quad (8.102)$$

- ② **Deuxième terme** : du membre de droite (8.102)

$$RT \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \ln(c_A) = RT \sum_{A=1}^r \ln(c_A^{\nu_{aA}}) = RT \ln \left( \prod_{A=1}^r c_A^{\nu_{aA}} \right) \quad (8.103)$$

- **Energie libre de Gibbs de la réaction :** (8.103) dans (8.102)

$$\Delta_a G = \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \mu_A (T, p) + RT \ln \left( \prod_{A=1}^r c_A^{\nu_{aA}} \right)$$

$$+ RT \sum_{A=1}^r N_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} \ln \left( \frac{N_A}{N} \right)$$

③ **Troisième terme** : du membre de droite (8.102) avec  $\frac{dN_A}{d\xi_a} = \nu_{aA}$

$$RT \sum_{A=1}^r N_A \frac{\partial}{\partial \xi_a} \left( \ln (N_A) - \ln \left( \sum_{B=1}^r N_B \right) \right) \quad (8.104)$$

$$= RT \sum_{A=1}^r N_A \left( \frac{\nu_{aA}}{N_A} - \frac{\sum_{C=1}^r \nu_{aC}}{\sum_{B=1}^r N_B} \right) = RT \left( \sum_{A=1}^r \nu_{aA} - \sum_{C=1}^r \nu_{aC} \right) = 0$$

- **Equilibre chimique** : (8.104) dans (8.103) avec (8.20)

$$\Delta_a G = \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \mu_A (T, p) + RT \ln \left( \prod_{A=1}^r c_A^{\nu_{aA}} \right) = 0 \quad (8.105)$$

- **Constante d'équilibre** : de la réaction chimique  $a$  à température  $T$  et pression  $p$  constantes

$$K_a = \exp \left( - \frac{1}{RT} \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \mu_A (T, p) \right) \quad (8.106)$$

- **Loi d'action de masse** : loi de Guldberg et Waage (8.106) dans (8.105)

$$K_a = \prod_{A=1}^r c_A^{\nu_{aA}} \quad (\text{équilibre chimique}) \quad (8.107)$$

Cette loi peut être utilisée pour estimer l'énergie libre de Gibbs d'un mélange à l'aide de mesures des concentrations molaires de ses constituants à l'équilibre chimique.

- **Système** : constitué de  $r$  substances chimiques réparties dans  $m$  phases interagissant à l'aide de  $n$  réactions chimiques entre les substances.
- **Équilibre** : entre les phases
  - ① **Équilibre thermique** : à température  $T$
  - ② **Équilibre mécanique** : à pression  $p$
  - ③ **Équilibre chimique** : pour les substances  $A$  dans chaque phase  $\alpha$
- **Contraintes** :  $n$  réactions chimiques  $a$  lient les concentrations molaires  $c_A^\alpha$  des  $r$  substances  $A$  dans les  $m$  phases  $\alpha$ .
- **Loi d'action de masse** : pour chaque réaction chimique  $a$  entre les substances  $A$  dans les phases  $\alpha$  : généralisation de (8.107)

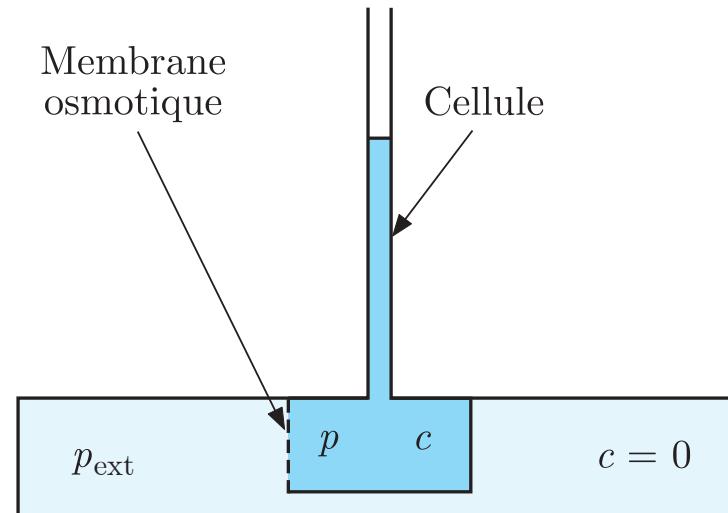
$$K_a = \prod_{\alpha=1}^m \prod_{A=1}^r (c_A^\alpha)^{\nu_a^\alpha} \quad (8.108)$$

- **Règle des phases** : degrés de liberté (variance) : généralisation (6.96)

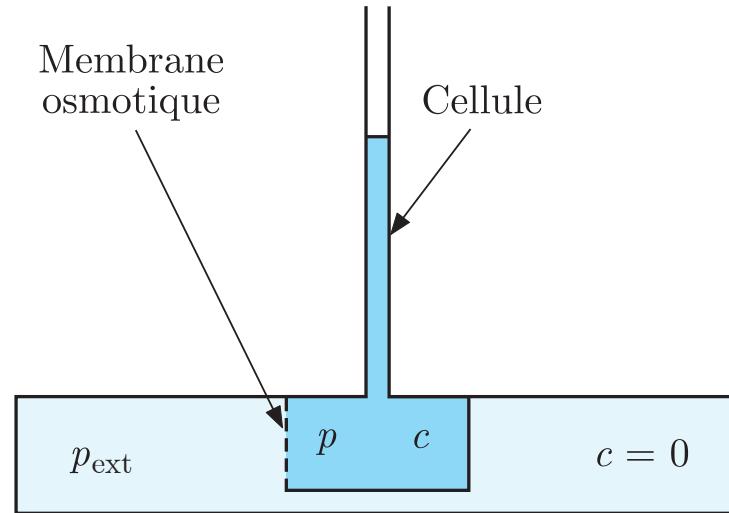
$$f = r - m - n + 2 \quad (8.109)$$

## 8.6 Osmose

- 8.6.1 Système osmotique
- 8.6.2 Osmose de l'eau salée
- 8.6.3 Pression osmotique et loi de van't Hoff
- 8.6.4 Pression osmotique d'un mélange idéal



- **Système** : constitué de deux sous-systèmes simples séparés par une paroi semi-perméable immobile.
  - ① **Cellule** : petit sous-système contenant la solution qui est un mélange idéal d'un solvant de concentration  $1 - c$  et d'un soluté de concentration  $c$ .
  - ② **Récipient** : grand sous-système contenant le solvant uniquement.
  - ③ **Membrane osmotique** : paroi semi-perméable immobile qui laisse passer uniquement le solvant.
- **Equilibre thermique** : le récipient se comporte comme un réservoir de chaleur à température  $T$ . La solution à pression finale  $p_f$  dans la cellule est à l'équilibre thermique avec le solvant dans le récipient à pression  $p_{\text{ext}}$ . Le système n'est pas à l'équilibre chimique ou mécanique.



- **Osmose** : transfert à travers la membrane osmotique de l'eau pure (solvant) du récipient qui contient uniquement de l'eau pure vers la cellule osmotique qui contient l'eau salée (solution). L'augmentation de la pression  $p$  dans la cellule fait monter la solution d'eau salée dans le tube fixé sur la cellule.
- **Déséquilibre chimique initial** : l'osmose est due à un potentiel chimique de l'eau  $\mu(T, p_{\text{ext}}) = \text{cste}$  dans le récipient plus élevé que le potentiel chimique de l'eau  $\mu_i(T, p_i, 1 - c)$  dans la cellule où  $p_{\text{ext}} = p_i$ .
- **Équilibre chimique final** : l'osmose s'arrête lorsque l'eau a atteint un état d'équilibre chimique entre le récipient et la cellule. Le système n'est alors pas à l'équilibre mécanique. La différence finale de pression entre la cellule et le récipient  $p_f - p_{\text{ext}}$  s'appelle la pression osmotique.

- **Equilibre chimique final** : de l'eau entre le récipient et la cellule

$$\mu(T, p_{\text{ext}}) = \mu_f(T, p_f, 1 - c) \quad (\text{équilibre chimique}) \quad (8.110)$$

- **Mélange idéal final** : solution (8.92)

$$\mu_f(T, p_f, 1 - c) = \mu_f(T, p_f) + RT \ln(1 - c) \quad (8.111)$$

- **Concentration de sel** : faible :  $c \ll 1$  (au premier ordre)

$$\ln(1 - c) = -c + \mathcal{O}(c^2) \quad (8.112)$$

- **Mélange idéal final** : (8.112) dans (8.111)

$$\mu_f(T, p_f, 1 - c) = \mu_f(T, p_f) - cRT \quad (8.113)$$

- **Déférence de potentiel chimique** : (8.113) dans (8.110)

$$\mu_f(T, p_f) - \mu(T, p_{\text{ext}}) = cRT \quad (8.114)$$

- Relation de Maxwell et volume molaire :  $G(T, p, N)$

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right) \quad \text{ainsi} \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial N} = v \quad (8.115)$$

- Différence de potentiel chimique : (8.115) donne (8.117)

$$\mu_f(T, p_f) - \mu(T, p_{\text{ext}}) = \int_{p_{\text{ext}}}^{p_f} \frac{\partial \mu}{\partial p} dp = v \int_{p_{\text{ext}}}^{p_f} dp = v(p_f - p_{\text{ext}})$$

- Différence de potentiel chimique :

$$\mu_f(T, p_f) - \mu(T, p_{\text{ext}}) = c R T \quad (8.114)$$

- Loi de van't Hoff : (8.114) et (8.117)

$$(p_f - p_{\text{ext}}) v = c R T \quad (\text{équilibre chimique final}) \quad (8.118)$$

où  $p_f - p_{\text{ext}}$  est la pression osmotique.

- Prix Nobel : van't Hoff a reçu le premier prix Nobel de chimie en 1901 pour sa découverte de la loi qui détermine la pression osmotique.

- **Mélange idéal** : la solution d'eau salée est un mélange idéal de  $N_e$  moles d'eau et de  $N_s$  moles de sel.
- **Concentration de sel** : faible :  $c \ll 1$

$$c = \frac{N_s}{N_e + N_s} \simeq \frac{N_s}{N_e} \quad (8.119)$$

- **Volume molaire** : eau pure (volume molaire de sel négligé)

$$v = \frac{V}{N_e} \quad (8.120)$$

- **Pression osmotique** : mélange idéal (8.119) et (8.120) dans (8.118)

$$p_f - p_{\text{ext}} = \frac{N_s R T}{V} \quad (8.121)$$

La pression osmotique  $p_f - p_{\text{ext}}$  se comporte comme la pression partielle d'un gaz parfait (8.59) de  $N_s$  moles de sel dans le volume  $V$  de la cellule.

- L'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la cellule et dans le récipient implique l'égalité de la pression partielle de l'eau  $p_f - N_s R T/V$  dans la cellule et de la pression de l'eau  $p_{\text{ext}}$  dans le récipient.



- De l'eau salée est versée dans une cellule osmotique immergée dans un récipient rempli d'eau pure. La cellule osmotique est surmontée d'un long tube fin et séparée du récipient par une membrane osmotique qui laisse passer uniquement les molécules d'eau pure.
- Par osmose, l'eau pure du récipient traverse la membrane osmotique. L'augmentation de la pression dans la cellule fait monter le niveau de l'eau dans le tube. A l'état d'équilibre chimique final, la pression au bas de la colonne d'eau salée de masse volumique  $\rho$  et de hauteur  $h$  dans le tube est égale à la pression osmotique dans la cellule,

$$p_f - p_{\text{ext}} = \rho g h \quad (\text{loi de l'hydrostatique})$$

## 8.7 Electrochimie

- 8.7.1 Potentiel électrochimique
- 8.7.2 Oxydation et réduction
- 8.7.3 Potentiel de Nernst
- 8.7.4 Pile électrique

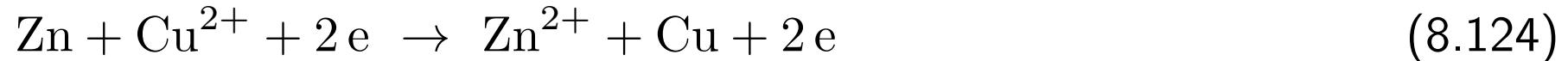
- **Potentiel électrochimique** :  $\bar{\mu}_A$  qui généralise le potentiel chimique  $\mu_A$  pour tenir compte de l'énergie électrostatique de la substance électriquement chargée  $A$ .
- **Constante de Faraday** : valeur absolue de la charge électrique  $Q$  d'une mole d'électrons de charge électrique  $e < 0$ .

$$F_F = -\mathcal{N}_A e = 96487 \text{ C mol}^{-1} \quad (8.123)$$

- **Nombre d'électrovalence** :  $z \in \mathbb{Z}$  nombre d'électrons à donner ( $z > 0$ ) ou à retirer ( $z < 0$ ) à chaque ion pour rendre électriquement neutre la substance de charge électrique molaire  $q$ .
  - ① **Cation** : ion de charge électrique positive :  $z > 0$
  - ② **Anion** : ion de charge électrique négative :  $z < 0$
  - ③ **Atome** : charge électrique neutre :  $z = 0$
- **Potentiel électrochimique** :

$$\bar{\mu} = \mu + q \varphi = \mu + z F_F \varphi \quad (8.122)$$

- **Réaction électrochimique** : réaction qui transforme des substances neutres (atomes) en substances chargées (ions) et vice versa.
- **Oxydoréduction** : réaction électrochimique : cuivre et zinc



- **Oxydation** : réaction électrochimique



- **Réduction** : réaction électrochimique



- **Electrodes** : conducteurs électriques (métaux)

① **Anode** : électrode où a lieu l'oxydation (zinc)

② **Cathode** : électrode où a lieu la réduction (cuivre)

- **Substances électrochimiques** : pour analyser l'équilibre électrochimique d'une oxydation ou d'une réduction, il faut considérer que les atomes, ions et électrons forment des substances "électrochimiques" différentes.

- **Equilibre électrochimique** : la condition d'équilibre électrochimique est obtenue en remplaçant le potentiel chimique  $\mu_A$  de la substance  $A$  par le potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_A$  de la substance  $A$  dans la condition d'équilibre chimique (8.15) entre  $r$  substances.

$$\sum_{A=1}^r \nu_{aA} \bar{\mu}_A = 0 \quad (\text{équilibre électrochimique}) \quad (8.127)$$

- ① **Oxydation** : du zinc ( $a = o$ )



**Equilibre électrochimique** :  $\nu_{o\text{Zn}} = -1$  et  $\nu_{o\text{Zn}^{2+}} = 1$  et  $\nu_{oe} = 2$

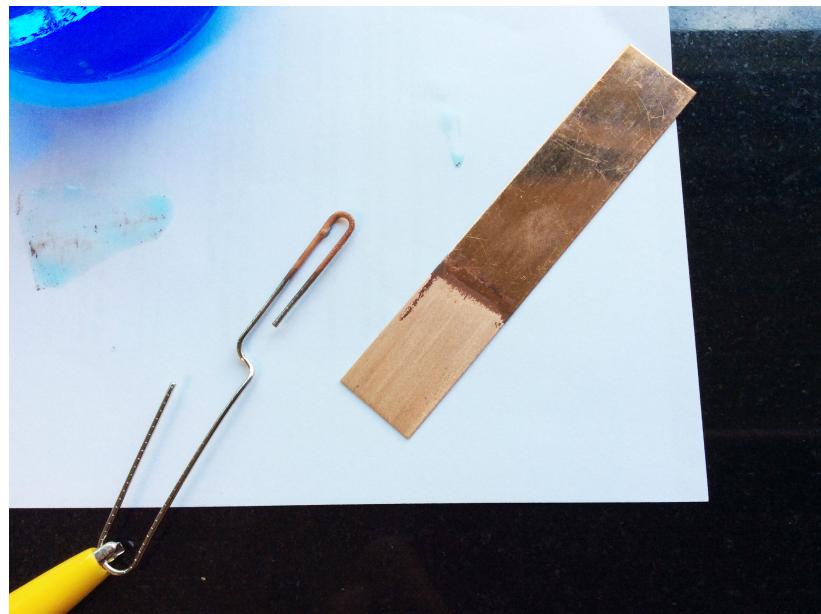
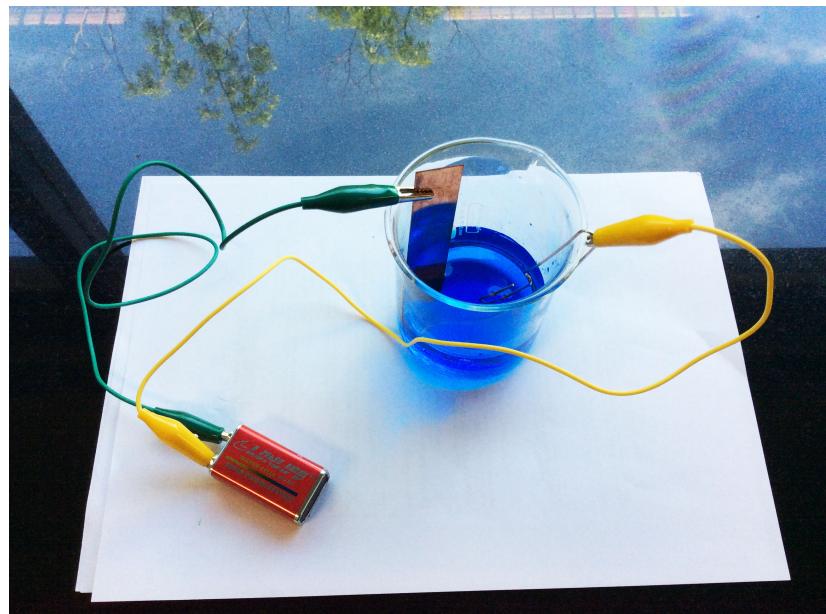
$$-\bar{\mu}_{\text{Zn}} + \bar{\mu}_{\text{Zn}^{2+}} + 2\bar{\mu}_{\text{e}} = 0 \quad (8.132)$$

- ② **Réduction** : du cuivre ( $a = r$ )

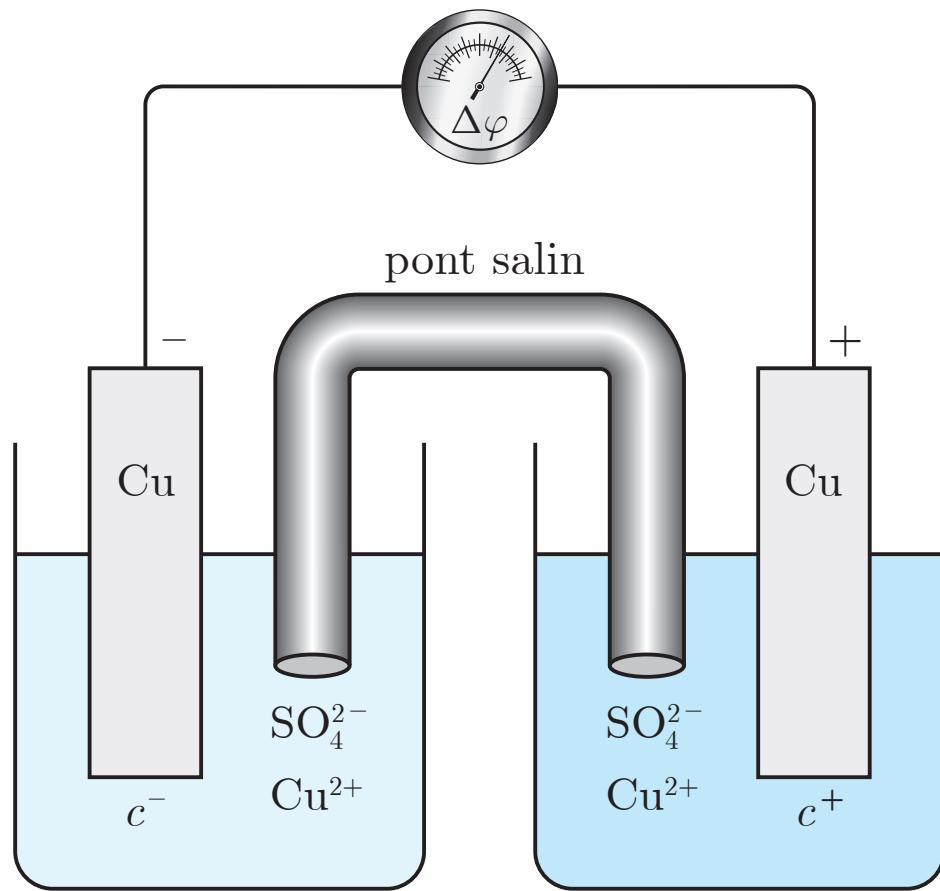


**Equilibre électrochimique** :  $\nu_{r\text{Cu}^{2+}} = -1$  et  $\nu_{re} = -2$  et  $\nu_{r\text{Cu}} = 1$

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}} - \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}} - 2\bar{\mu}_{\text{e}} = 0 \quad (8.133)$$



- Une électrode métallique est plongée dans une solution contenant des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . L'électrode est reliée à un circuit électrique contenant une pile électrique.
- Le courant électrique qui circule à travers le circuit donne lieu à une réduction à l'électrode qui transforme des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en atomes de Cu qui se déposent sur l'électrode.
- Cette méthode de revêtement d'un conducteur par du cuivre est une électrodéposition appelée le cuivrage, qui a été inventé par Faraday.



- **Système** : constitué de deux cellules (bains électrolytiques), reliées par un pont salin, contenant un mélange idéal de ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  en solution. Deux électrodes de cuivre sont plongées dans les cellules.
  - ① **Cellule** : (–) concentration  $c^-$  de ions  $\text{Cu}^{2+}$
  - ② **Cellule** : (+) concentration  $c^+$  de ions  $\text{Cu}^{2+}$  où  $c^+ > c^-$

- **Equilibre électrochimique** : cellule (+) (8.133)

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}}^{(+)} - \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} - 2 \bar{\mu}_{\text{e}}^{(+)} = 0 \quad (8.134)$$

- **Equilibre électrochimique** : cellule (-) (8.133)

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}}^{(-)} - \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} - 2 \bar{\mu}_{\text{e}}^{(-)} = 0 \quad (8.134)$$

- **Potentiel électrochimique** : (8.122) atomes de cuivre avec  $z = 0$

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}}^{(+)} = \mu_{\text{Cu}} \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_{\text{Cu}}^{(-)} = \mu_{\text{Cu}} \quad (8.135)$$

- **Potentiel électrochimique** : (8.122) ions de cuivre avec  $z = 2$

$$\bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} + 2 F_F \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} + 2 F_F \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} \quad (8.136)$$

- **Potentiel électrochimique** : (8.122) électrons avec  $z = -1$

$$\bar{\mu}_{\text{e}}^{(+)} = \mu_{\text{e}} - F_F \varphi_{\text{e}}^{(+)} \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_{\text{e}}^{(-)} = \mu_{\text{e}} - F_F \varphi_{\text{e}}^{(-)} \quad (8.137)$$

- **Equilibre électrochimique** : (8.135), (8.136) et (8.137) dans (8.134)

$$\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} - 2\mu_e + 2F_F \left( \varphi_e^{(+)} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} \right) = 0 \quad (8.138)$$

- **Equilibre électrochimique** : (8.135), (8.136) et (8.137) dans (8.134)

$$\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} - 2\mu_e + 2F_F \left( \varphi_e^{(-)} - \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} \right) = 0 \quad (8.138)$$

- **Ecrantage électrostatique** : les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les bains électrolytiques neutralisent en grande partie les champs électrostatiques générés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  autour des électrodes.

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} \ll \varphi_e^{(+)} \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} \ll \varphi_e^{(-)} \quad (8.139)$$

- **Potentiel chimique** : ions cuivre cellule (+)

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} = \mu_{\text{Cu}^{2+}} + RT \ln (c^+) \quad (8.140)$$

- **Potentiel chimique** : ions cuivre cellule (-)

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{(-)} = \mu_{\text{Cu}^{2+}} + RT \ln (c^-) \quad (8.140)$$

- **Equilibre électrochimique** : (8.139) et (8.140) dans (8.138)

$$\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}} - RT \ln(c^+) - 2\mu_e + 2F_F \varphi_e^{(+)} = 0 \quad (8.141)$$

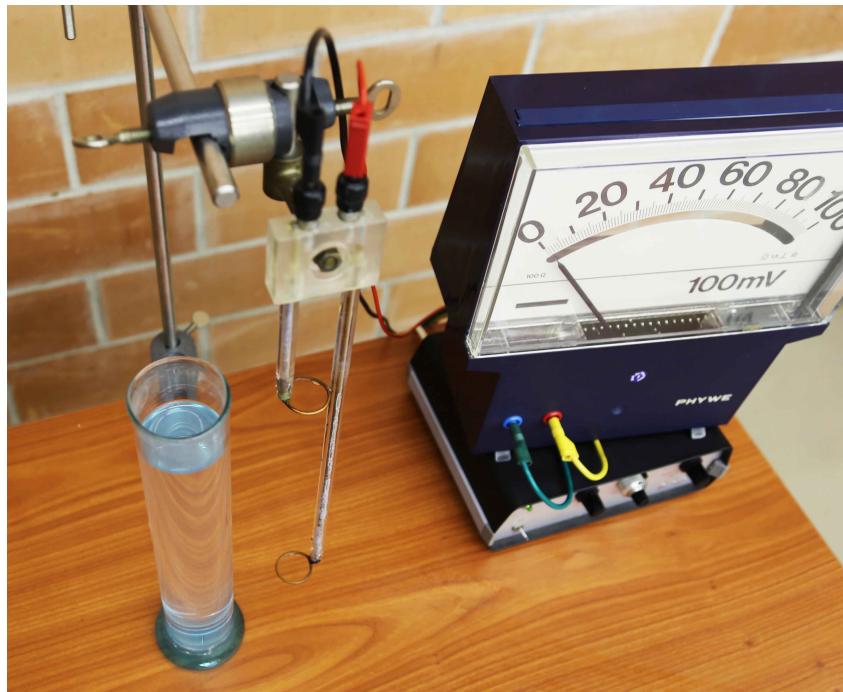
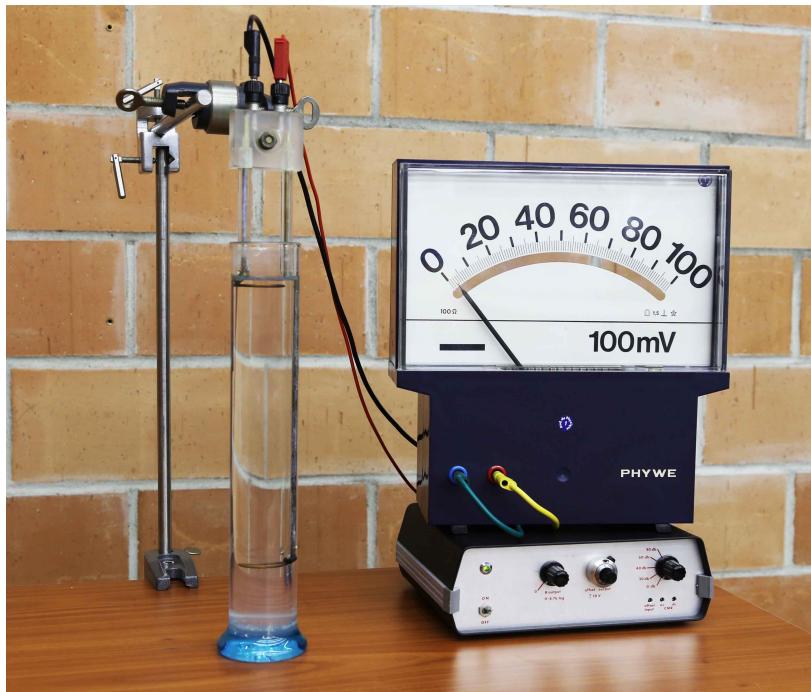
- **Equilibre électrochimique** : (8.139) et (8.140) dans (8.138)

$$\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}} - RT \ln(c^-) - 2\mu_e + 2F_F \varphi_e^{(-)} = 0 \quad (8.141)$$

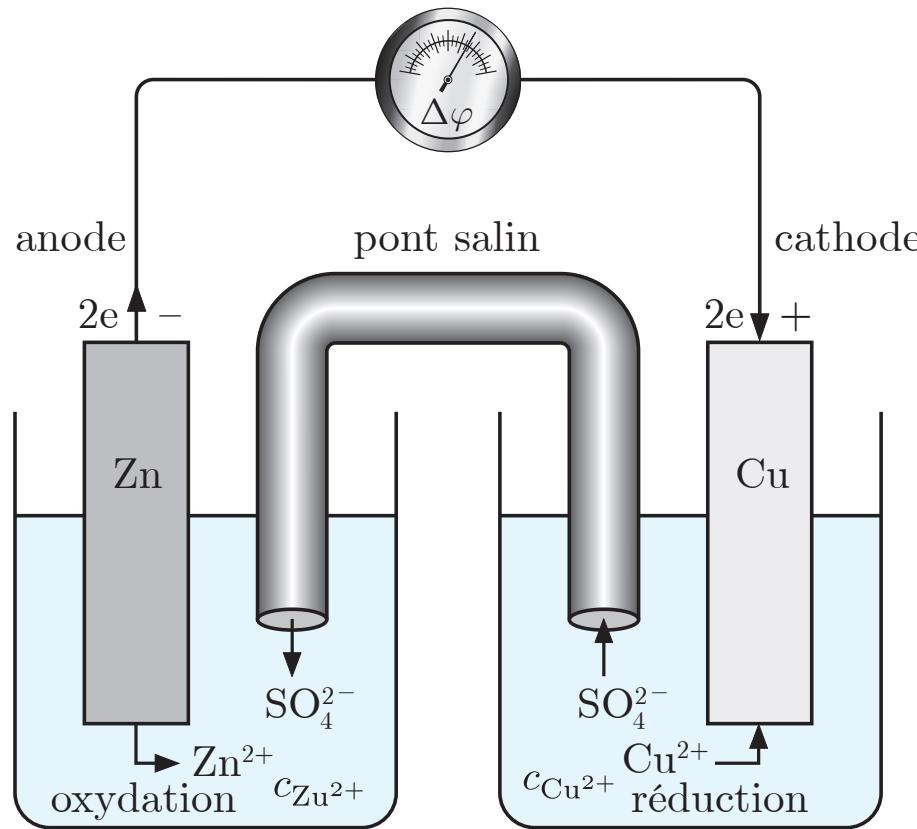
- **Potentiel de Nernst** : tension électrostatique (8.141)

$$U \equiv \Delta\varphi = \varphi_e^{(+)} - \varphi_e^{(-)} = \frac{RT}{2F_F} \ln \left( \frac{c^+}{c^-} \right) > 0 \quad (8.142)$$

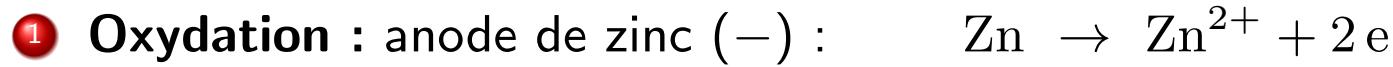
- **Potentiel de Nernst** : dans la cellule (+) contenant la concentration  $c^+$  d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  la plus élevée, la réduction est plus importante que dans la cellule (-) contenant la concentration  $c^-$  d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  la plus faible. Cette asymétrie génère le potentiel de Nernst.



- Deux électrodes métalliques sont plongées dans une solution inhomogène contenant des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les extrémités des deux électrodes se trouvent à des profondeurs différentes.
- Comme la solution est inhomogène, la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est différente pour les deux électrodes. Le bain électrolytique fait office de pont salin.
- On mesure une tension électrostatique  $\Delta\varphi$  entre les électrodes appelée le potentiel de Nernst.



- **Pile Daniell :** constitué de deux cellules reliées par un pont salin et un fil conducteur. Une cellule contient une anode de zinc immergée dans un mélange idéal de ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  de concentration  $c_{\text{Zn}^{2+}}$  en solution. L'autre cellule contient une cathode de cuivre immergée dans un mélange idéal de ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration  $c_{\text{Cu}^{2+}}$  en solution.



- **Analogie** : le système de la pile Daniell est analogue à celui du potentiel de Nernst où le cuivre a été remplacé par le zinc dans la première cellule.
- **Ecrantage électrostatique** : les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les bains électrolytiques neutralisent en grande partie les champs électrostatiques générés par les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  autour des électrodes.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}}^{(-)} \ll \varphi_{\text{e}}^{(-)} \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}}^{(+)} \ll \varphi_{\text{e}}^{(+)} \quad (8.139)$$

- **Choix de jauge** : référence d'énergie chimique

$$\mu_{\text{e}} = 0$$

- **Equilibre électrochimique** : cathode de cuivre

$$\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}^{2+}} - RT \ln(c_{\text{Cu}^{2+}}) + 2 F_F \varphi_{\text{e}}^{(+)} = 0 \quad (8.141)$$

- **Equilibre électrochimique** : anode de zinc

$$\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}} - RT \ln(c_{\text{Zn}^{2+}}) + 2 F_F \varphi_{\text{e}}^{(-)} = 0 \quad (8.141)$$

- **Déférence de potentiel électrostatique** : électrodes

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{e}}^{(+)} - \varphi_{\text{e}}^{(-)} > 0$$

- **Potentiel électrostatique** : cathode de cuivre : équilibre (8.141)

$$\varphi_e^{(+)} = \frac{1}{2F_F} (\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}}) + \frac{RT}{2F_F} \ln (c_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (8.144)$$

- **Potentiel électrostatique** : anode de zinc : équilibre (8.141)

$$\varphi_e^{(-)} = \frac{1}{2F_F} (\mu_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{Zn}}) + \frac{RT}{2F_F} \ln (c_{\text{Zn}^{2+}}) \quad (8.143)$$

- **Potentiel électrostatique standard** : état standard : (8.145)

- **Concentration** :  $c_{\text{Zn}^{2+}} = c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1 \text{ mol/l}$

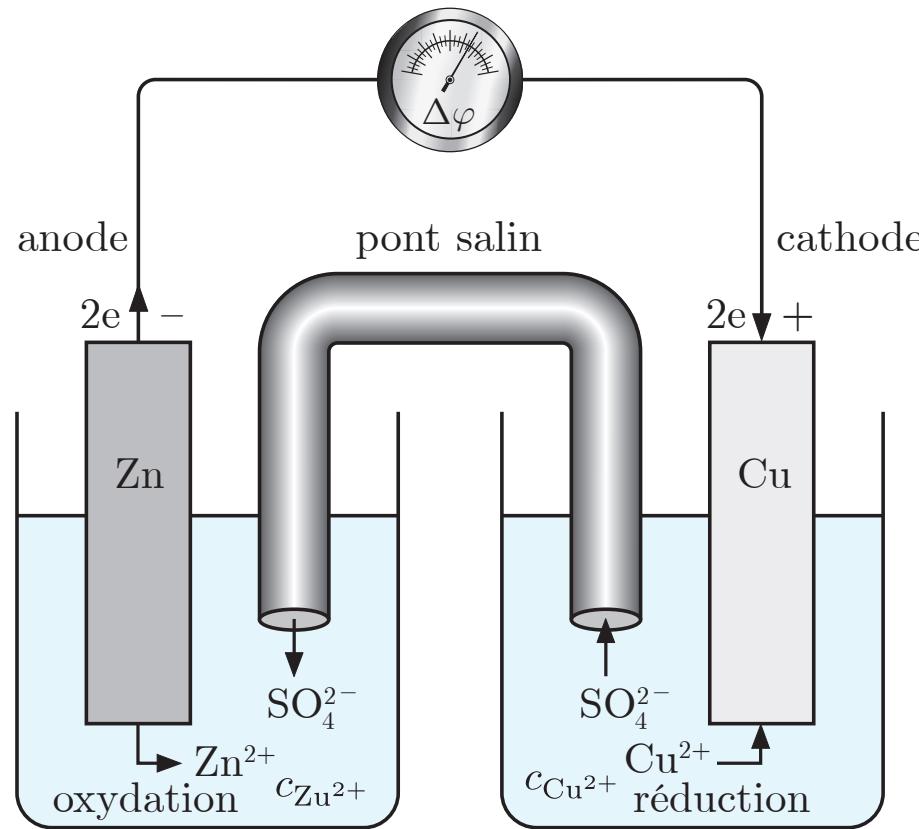
- **Température** :  $T = 298 \text{ K}$

- ① **Anode de zinc** :  $\varphi_e^{(-)} = -0.76 \text{ V}$

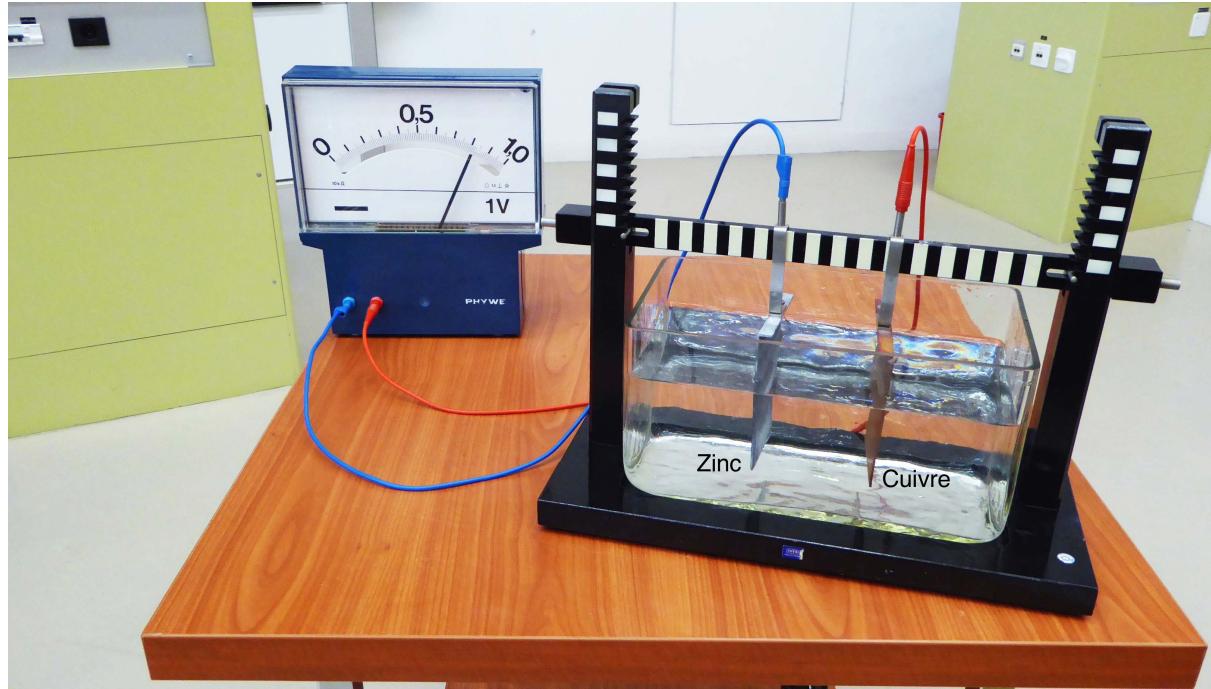
- ② **Cathode de cuivre** :  $\varphi_e^{(+)} = 0.34 \text{ V}$

- **Tension électrostatique** : initiale (état standard)

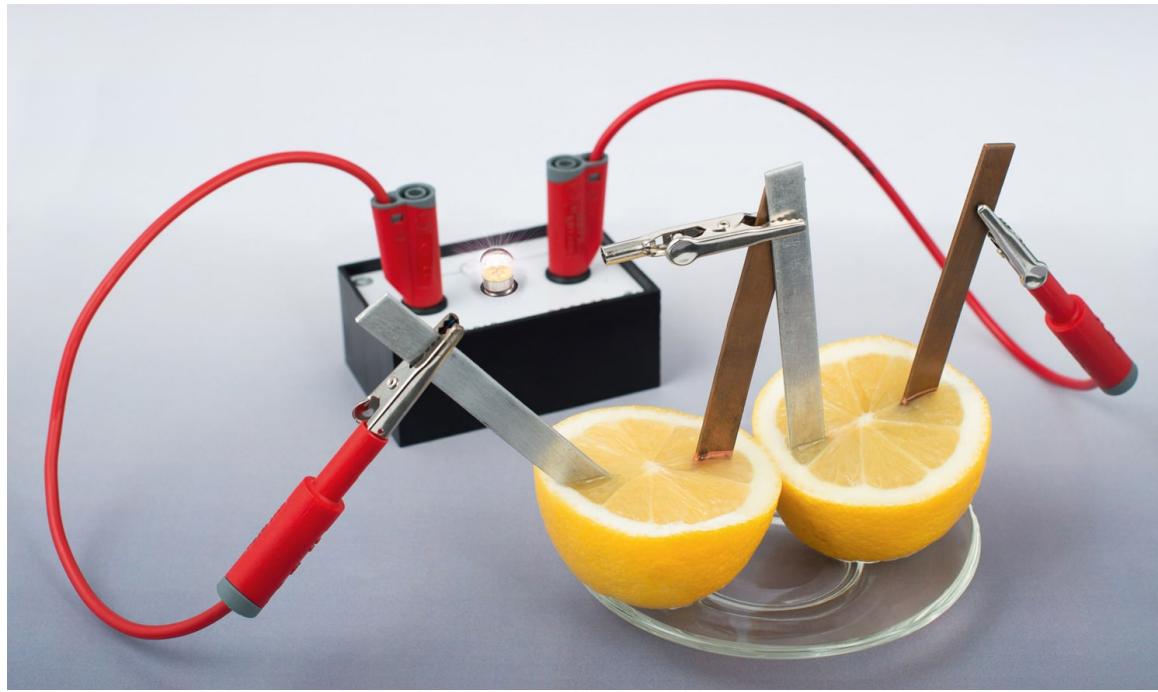
$$U = \Delta\varphi = \varphi_e^{(+)} - \varphi_e^{(-)} = 1.1 \text{ V} \quad (8.146)$$



- **Courant électrique** : lorsque l'on ferme le circuit électrique extérieur à la pile, les électrons de charge électrique négative  $e$  se déplacent dans ce circuit de l'anode ( $-$ ) vers la cathode ( $+$ ) et le courant électrique s'établit dans le sens opposé au déplacement des électrons.
- **Courant ionique** : pour que le circuit soit fermé, un courant d'ions de charge électrique négative  $SO_4^{2-}$  s'établit à travers le pont salin entre les bains électrolytiques de la cathode ( $+$ ) vers l'anode ( $-$ ).



- Une anode de zinc et une cathode de cuivre sont plongées dans une solution saline contenant des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ .
- Le bain électrolytique fait office de pont salin.
- Le potentiel électrostatique standard à l'électrode de cuivre est  $\varphi_e^{(+)} = 0.34 \text{ V}$  et celui à l'électrode de zinc est  $\varphi_e^{(-)} = -0.76 \text{ V}$ .
- On mesure une tension électrostatique standard initiale  $U = \Delta\varphi = \varphi_e^{(+)} - \varphi_e^{(-)} = 1.1 \text{ V}$  entre les électrodes.

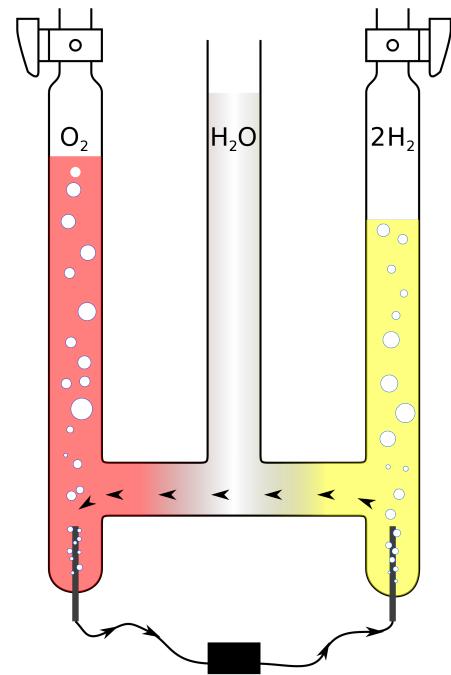
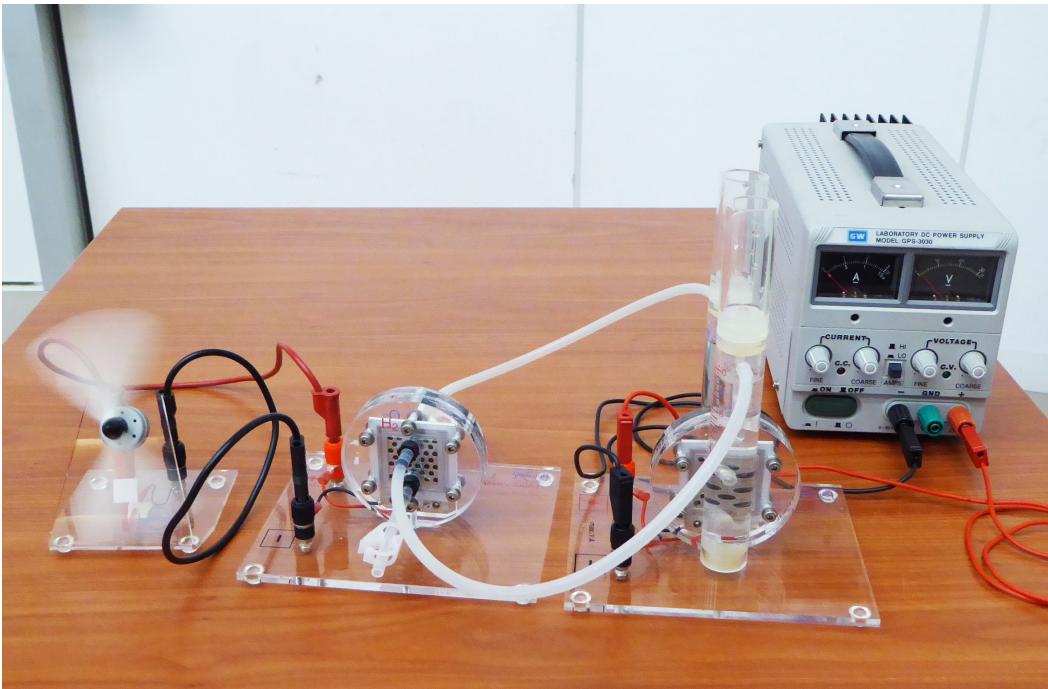


- Une anode de zinc et une cathode de cuivre sont plongées dans un citron (acide) contenant des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- **Oxydation** : (anode) et **Réduction** : (cathode)



- **Oxydoréduction** : somme des deux réactions électrochimiques

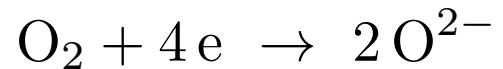




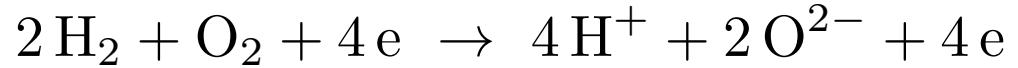
- **Oxydation** : (anode)



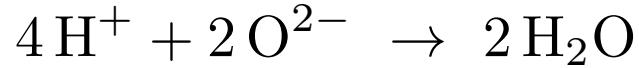
- **Réduction** : (cathode)



- **Oxydoréduction** : somme des deux réactions électrochimiques



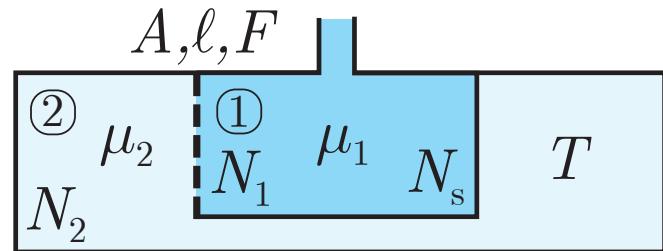
- **Recombinaison** : des ions oxygène et hydrogène et courant électrique



### 8.8 Applications

- 8.8.1 Cellule osmotique
- 8.8.2 Cellule thermoélectrochimique
- 8.8.3 Cellule thermique
- 8.8.4 Cellule chimique
- 8.8.5 Cellule thermoélectrique

- **Osmose** : on modélise l'évolution d'une cellule osmotique constituée d'eau salée dans un récipient d'eau pure en déterminant la quantité d'eau pure dans la cellule comme fonction du temps.



- **Système** : constitué deux sous-systèmes simples : une cellule osmotique 1 et un récipient 2 séparés par une membrane osmotique. La cellule et le récipient sont à l'équilibre thermique à température  $T$ .

- ① **Cellule** : eau salée :  $N_1$  moles d'eau et  $N_s$  moles de sel
  - ② **Récipient** :  $N_2$  moles d'eau
  - ③ **Membrane osmotique** : paroi semi-perméable laissant passer uniquement l'eau : aire  $A$ , épaisseur  $\ell$ , coefficient de diffusion d'eau  $F$
- **Concentrations** : d'eau et de sel dans la cellule
    - ① **Sel** : faible :  $c \ll 1$
    - ② **Eau** : élevée :  $1 - c$

- **Quantité de sel** : constante dans la cellule osmotique 1

$$N_s = \text{cste} \quad (8.147)$$

- **Diffusion irréversible** : de l'eau à travers la membrane osmotique :  
loi de Fick discrète (3.75)

$$\dot{N}_1 = I^{2 \rightarrow 1} = F \frac{A}{\ell} (\mu_2 - \mu_1) \quad (8.148)$$

- **Potentiels chimiques** : (8.111) de l'eau : cellule 1 et récipient 2

$$\mu_1 = \mu_2 + RT \ln (1 - c) \quad (8.149)$$

- **Concentration de sel** : faible :  $c \ll 1$  (au premier ordre)

$$\ln (1 - c) = -c + \mathcal{O} (c^2) \quad (8.150)$$

- **Déférence de potentiels chimiques** : (8.150) dans (8.149)

$$\mu_2 - \mu_1 = RT c \quad (8.151)$$

- **Evolution** : de l'eau dans la cellule (8.151) dans (8.148)

$$\dot{N}_1 = \frac{F A R T}{\ell} c$$

- **Concentration** : de sel avec  $N_s \ll N_1$

$$c = \frac{N_s}{N_1 + N_s} \simeq \frac{N_s}{N_1} \quad (8.152)$$

- **Temps caractéristique** : de l'osmose

$$\tau = \frac{\ell}{F A R T N_s} = \text{cste} \quad (8.154)$$

- **Evolution** : de l'eau dans la cellule (8.152) et (8.154)

$$\dot{N}_1(t) = \frac{1}{N_1(t) \tau} \quad (8.153)$$

- **Intégration** : (8.153) entre 0 et  $t$

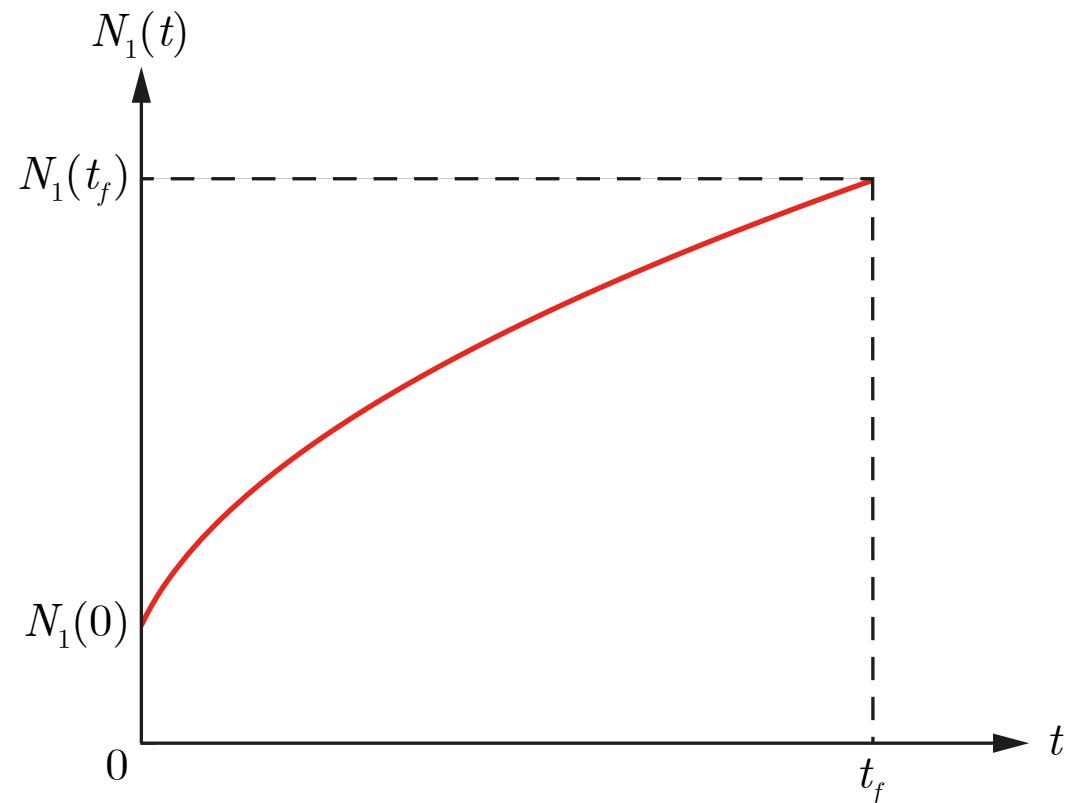
$$\int_{N_1(0)}^{N_1(t)} N'_1(t') dN'_1(t') = \frac{1}{\tau} \int_0^t dt' \quad (8.155)$$

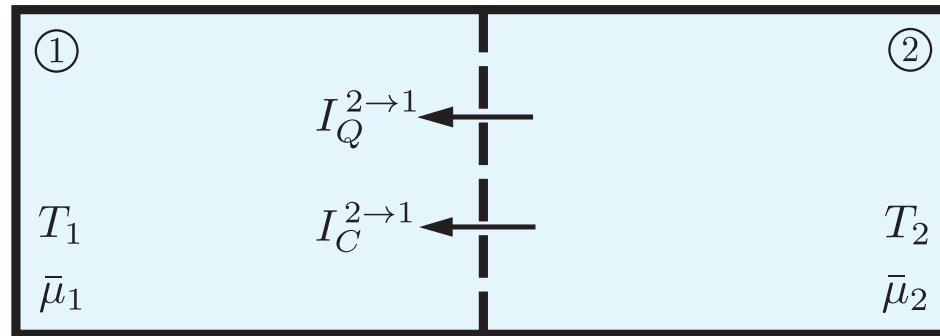
- **Evolution** : de l'eau dans la cellule (8.155)

$$\frac{1}{2} \left( N_1(t)^2 - N_1(0)^2 \right) = \frac{t}{\tau} \quad (8.156)$$

- **Quantité d'eau** : dans la cellule (8.156)

$$N_1(t) = \sqrt{N_1(0)^2 + \frac{2t}{\tau}} \quad \text{où} \quad 0 \leq t \leq t_f \quad (8.157)$$





- **Système** : isolé constitué deux sous-systèmes simples 1 et 2, contenant une seule substance électriquement chargée, séparés par une paroi rigide et perméable.
- **Paroi** : rigide et perméable

$$\dot{V}_1 = 0 \quad \text{ainsi} \quad P_W^{2 \rightarrow 1} = -p_1 \dot{V}_1 = 0 \quad (3.38)$$

- **Premier principe** : sous-système 1

$$\dot{U}_1 = I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1} \quad (3.59)$$

- **Potentiel électrochimique** : comme la substance est électriquement chargée, il faut remplacer le potentiel chimique  $\mu$  par le potentiel électrochimique  $\bar{\mu}$  dans les équations thermodynamiques.

- **Démarche** : on va d'abord déterminer les propriétés générales d'une cellule thermoélectrochimique, grâce à l'algèbre linéaire, et ensuite on établira des lois et effets phénoménologiques particuliers.
- **Source d'entropie** : (3.133)  $\mu_1 \rightarrow \bar{\mu}_1$  et  $\mu_2 \rightarrow \bar{\mu}_2$

$$\Sigma_S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) (I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1}) + \left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) I^{2 \rightarrow 1} > 0 \quad (8.158)$$

- **Source d'entropie** : (8.158) produit scalaire (vecteurs)

$$\Sigma_S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) \begin{pmatrix} I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1} \\ I^{2 \rightarrow 1} \end{pmatrix} > 0 \quad (8.159)$$

- **Relation phénoménologique linéaire** : la condition de positivité (8.159) requiert que la source d'entropie soit une forme quadratique définie positive : (8.160)

$$\Sigma_S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) \begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \end{pmatrix} > 0$$

- **Source d'entropie** : (8.159) et (8.160) imposent une relation linéaire matricielle contenant des lois (e.g. Fourier et Fick) et des effets.

$$\begin{pmatrix} I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1} \\ I^{2 \rightarrow 1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ \bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1 \end{pmatrix} \quad (8.161)$$

- **Vecteur et matrice** : définitions

$$x = \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ \bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad L = \begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} \quad (8.162)$$

- **Source d'entropie** : (8.162) dans (8.161) forme quadratique définie positive

$$\Sigma_S = x^T L x > 0 \quad (8.163)$$

- **Matrice définie positive** : L

$$L = M^T M \quad \text{où} \quad M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (8.164)$$

- **Source d'entropie** : (8.164) dans (8.163) forme quadratique définie positive

$$\Sigma_S = \mathbf{x}^T \mathbf{L} \mathbf{x} = \mathbf{x}^T \mathbf{M}^T \mathbf{M} \mathbf{x} = (\mathbf{M} \mathbf{x})^T \cdot (\mathbf{M} \mathbf{x}) = \|\mathbf{M} \mathbf{x}\|^2 > 0 \quad (8.165)$$

- **Déterminant** : matrice définie positive

$$\det(\mathbf{L}) = \det(\mathbf{M}^T \mathbf{M}) = \det(\mathbf{M}^T) \det(\mathbf{M}) = \det(\mathbf{M})^2 > 0 \quad (8.166)$$

- **Matrice définie positive** : (8.166) en composantes : (8.167)

$$\begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11}^2 + M_{21}^2 & M_{11} M_{12} + M_{21} M_{22} \\ M_{11} M_{12} + M_{21} M_{22} & M_{12}^2 + M_{22}^2 \end{pmatrix}$$

- **Coefficients phénoménologiques** : matrice  $\mathbf{L}$  (8.167)

$$\begin{aligned} L_{SS} &= M_{11}^2 + M_{21}^2 > 0 \\ L_{AA} &= M_{12}^2 + M_{22}^2 > 0 \\ L_{SA} &= L_{AS} = M_{11} M_{12} + M_{21} M_{22} \end{aligned} \quad (8.168)$$

- **Trace** : matrice définie positive (8.168)

$$\text{tr}(\mathbf{L}) = L_{SS} + L_{AA} > 0 \quad (8.169)$$

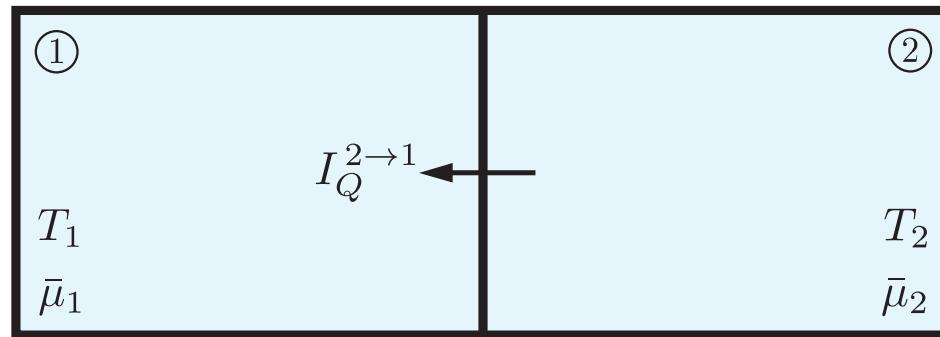
- **Déterminant** : matrice définie positive

$$\det(\mathbf{L}) = L_{SS} L_{AA} - L_{SA} L_{AS} > 0 \quad (8.166)$$

- **Lois et effets** : cas particuliers

- ① **Cellule thermique** : loi de Fourier
- ② **Cellule chimique** : loi de Fick
- ③ **Cellule thermoélectrique** : effet Seebeck





- **Système** : isolé constitué deux sous-systèmes simples 1 et 2, contenant une seule substance électriquement chargée, séparés par une paroi rigide et imperméable.
- **Paroi** : imperméable

$$I_C^{2 \rightarrow 1} = 0 \quad \text{et} \quad I^{2 \rightarrow 1} = 0$$

- **Relation phénomélogique linéaire** : (8.161)

$$\begin{pmatrix} I_Q^{2 \rightarrow 1} \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \end{pmatrix}$$

- **Relations phénoménologiques linéaires** : (8.161) système d'équations

$$\begin{aligned} I_Q^{2 \rightarrow 1} &= L_{SS} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L_{SA} \left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) \\ 0 &= L_{AS} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L_{AA} \left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (8.170)$$

- **Relation phénoménologique linéaire** : deuxième équation (8.170) remise en forme

$$\left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) = - \frac{L_{AS}}{L_{AA}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.171)$$

- **Courant de chaleur** : (8.171) dans (8.1170)

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = \frac{L_{SS} L_{AA} - L_{SA} L_{AS}}{L_{AA}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.172)$$

- **Loi de Fourier** : discrète (3.22)

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = \kappa \frac{A}{\ell} (T_2 - T_1) \quad (8.173)$$

- **Courant de chaleur :**

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = \frac{L_{SS} L_{AA} - L_{SA} L_{AS}}{L_{AA}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.172)$$

- **Loi de Fourier :** discrète

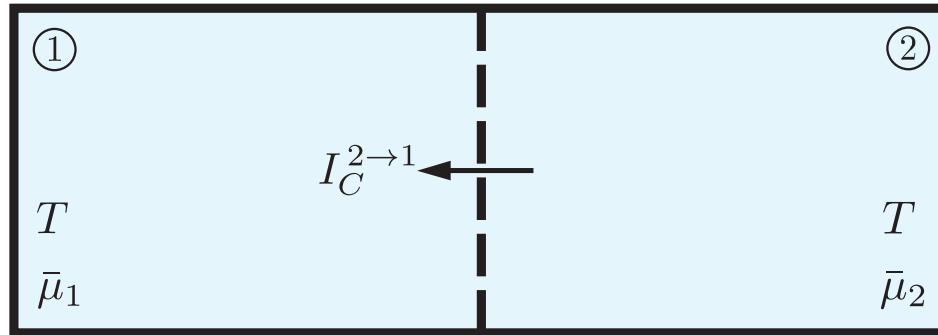
$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = \kappa \frac{A}{\ell} T_1 T_2 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (8.173)$$

- **Déterminant :** matrice  $L$

$$\det(L) = L_{SS} L_{AA} - L_{SA} L_{AS} > 0 \quad (8.166)$$

- **Coefficient de conductivité thermique :** (8.172), (8.173) et (8.166)

$$\kappa = \frac{\ell}{A} \left( \frac{L_{SS} L_{AA} - L_{SA} L_{AS}}{T_1 T_2 L_{AA}} \right) = \frac{\ell}{A} \frac{\det(L)}{T_1 T_2 L_{AA}} > 0 \quad (8.174)$$



- **Système** : isolé constitué deux sous-systèmes simples 1 et 2 à l'équilibre thermique, contenant une seule substance électriquement neutre, séparés par une paroi rigide et perméable.

- **Équilibre thermique** : à température  $T$

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = 0 \quad \text{et} \quad T_1 = T_2 = T$$

- **Substance électriquement neutre** : à température  $T$

$$\bar{\mu}_1 = \mu_1 \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_2 = \mu_2$$

- **Relation phénoménologique linéaire** : (8.161)

$$\begin{pmatrix} I_C^{2 \rightarrow 1} \\ I^{2 \rightarrow 1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} \end{pmatrix}$$

- Relations phénoménologiques linéaires : (8.161) système d'équations

$$\begin{aligned} I_C^{2 \rightarrow 1} &= \frac{L_{SA}}{T} (\mu_2 - \mu_1) \\ I^{2 \rightarrow 1} &= \frac{L_{AA}}{T} (\mu_2 - \mu_1) \end{aligned} \tag{8.175}$$

- Loi de Fick : discrète (3.75)

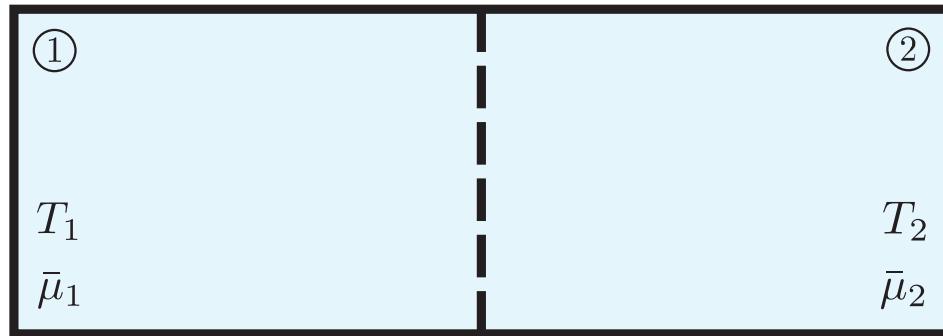
$$I^{2 \rightarrow 1} = F \frac{A}{\ell} (\mu_2 - \mu_1) \tag{8.176}$$

- Coefficient : de la matrice L

$$L_{AA} > 0$$

- Coefficient de diffusion chimique : (8.175) et (8.176)

$$F = \frac{\ell}{A} \frac{L_{AA}}{T} > 0 \tag{8.177}$$



- **Système** : constitué deux sous-systèmes simples 1 et 2 (métaux) en régime stationnaire, contenant des électrons de conduction, séparés par une paroi rigide et perméable et maintenus à températures constantes par deux réservoirs de chaleur.
- **Régime stationnaire** :

$$I_Q^{2 \rightarrow 1} = I_C^{2 \rightarrow 1} = 0 \quad \text{et} \quad I^{2 \rightarrow 1} = 0$$

- **Relation phénoménologique linéaire** : (8.161)

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{SS} & L_{SA} \\ L_{AS} & L_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \\ \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \end{pmatrix}$$

- Relations phénoménologiques linéaires : (8.161) système d'équations

$$0 = L_{SS} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L_{SA} \left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right)$$

$$0 = L_{AS} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + L_{AA} \left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right)$$

- Relation phénoménologique linéaire : remis en forme

$$\frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} = - \frac{L_{AS}}{L_{AA}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- Réservoirs de chaleur : les sous-systèmes 1 et 2 sont maintenus à températures constantes  $T_1$  et  $T_2$  par des réservoirs de chaleur.

$$T_1 = T - \frac{\Delta T}{2} \quad \text{et} \quad T_2 = T + \frac{\Delta T}{2} \quad \text{où} \quad \Delta T \ll T$$

- Développement limité : en  $\Delta T/T$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{\Delta T}{2T} \right)^{-1} = \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{\Delta T}{2T} \right) + \mathcal{O} \left( \frac{\Delta T^2}{T^2} \right) \quad (8.178)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{\Delta T}{2T} \right)^{-1} = \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{\Delta T}{2T} \right) + \mathcal{O} \left( \frac{\Delta T^2}{T^2} \right)$$

- **Développement limité** : au 1<sup>er</sup> ordre en  $\Delta T/T$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{\Delta T}{T^2}$$

- **Potentiels électrochimiques** : (8.122) la substance est formée d'électrons de conduction :  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_e$ . On les considère indépendants de la température. On choisit la référence de potentiel électrostatique tel que  $\varphi_2 = -\varphi_1$  et  $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ .

$$\bar{\mu}_1 = \mu_e + q_e \varphi_1 = \mu_e - q_e \frac{\Delta\varphi}{2} \quad \text{où} \quad \varphi_1 = -\frac{\Delta\varphi}{2}$$

$$\bar{\mu}_2 = \mu_e + q_e \varphi_2 = \mu_e + q_e \frac{\Delta\varphi}{2} \quad \text{où} \quad \varphi_2 = \frac{\Delta\varphi}{2}$$

- **Développement limité** : au 1<sup>er</sup> ordre en  $\Delta T/T$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} &= \left( \mu_e + q_e \frac{\Delta\varphi}{2} \right) \frac{1}{T} \left( 1 - \frac{\Delta T}{2T} \right) \\ &\quad - \left( \mu_e - q_e \frac{\Delta\varphi}{2} \right) \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{\Delta T}{2T} \right) = -\mu_e \frac{\Delta T}{T^2} + q_e \frac{\Delta\varphi}{T} \end{aligned} \quad (8.179)$$

- **Relation phénoménologique linéaire :**

$$\left( \frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} \right) = - \frac{L_{AS}}{L_{AA}} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- **Développement limité :** au 1<sup>er</sup> ordre en  $\Delta T/T$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{\Delta T}{T^2}$$

- **Développement limité :** au 1<sup>er</sup> ordre en  $\Delta T/T$

$$\frac{\bar{\mu}_2}{T_2} - \frac{\bar{\mu}_1}{T_1} = - \mu_e \frac{\Delta T}{T^2} + q_e \frac{\Delta \varphi}{T} \quad (8.179)$$

- **Relation phénoménologique linéaire :**

$$- \mu_e \frac{\Delta T}{T} + q_e \Delta \varphi = - \frac{L_{AS}}{L_{AA}} \frac{\Delta T}{T} \quad (8.180)$$

- **Thermotension :** (8.180) remis en forme

$$\Delta \varphi = - \frac{1}{q_e T} \left( \frac{L_{AS}}{L_{AA}} - \mu_e \right) \Delta T \quad (8.181)$$

- **Effet Seebeck :**

$$\Delta\varphi = -\varepsilon \Delta T \quad (8.181)$$

- **Coefficient de Seebeck :** coefficient thermoélectrique

$$\varepsilon = \frac{1}{q_e T} \left( \frac{L_{AS}}{L_{AA}} - \mu_e \right) \quad (8.182)$$

- **Coefficients phénoménologiques :** contrairement au coefficient de conductivité thermique  $\kappa$  (8.174) et au coefficient de diffusion chimique  $F$  (8.177), le coefficient de Seebeck  $\varepsilon$  (8.182) n'est pas défini positif, son signe dépend du conducteur considéré.