Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

Chapitre 2 : Application du second principe

Savoir	Savoir faire
Entropie S	Déterminer les différentielles des fonctions thermodynamiques selon les conditions opératoires
Second principe de la thermodynamique	
Enthalpie libre G	
Identités thermodynamiques pour U, H et G	
Définitions thermodynamiques de S et V	
Théorème d'Euler	
Potentiel chimique	Etudier la variation du potentiel chimique : évolution et équilibre. Cas de la pression osmotique

Introduction

La thermodynamique, grâce à l'utilisation du second principe, peut devenir un outil puissant pour prévoir

- Si un système va ou non évoluer ?
- Quelle sera la composition du système à l'issue de cette évolution ?

I) Second principe

1) Principe d'évolution

Soit un système fermé mécaniquement au repos subissant une transformation monotherme.

On définit alors l'entropie S dont la variation s'écrit :

Définition de la variation d'entropie S pour un système en contact avec un thermostat T_0 :

Entropie molaire :

Corps pur	Etat	S°m (298K) (J.K-1.mol-1)
Diamant	Solide	2,44
Eau	Liquide	69,9
Dioxyde de carbone	Gaz	213,6

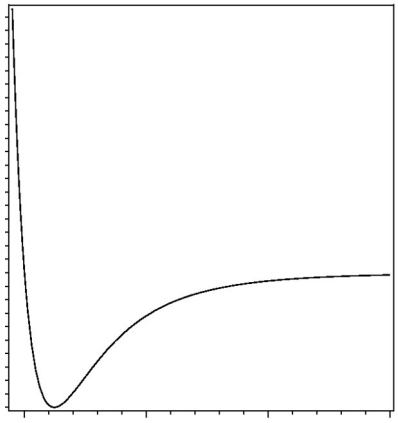
2) Interprétation statistique de l'entropie

Un état macroscopique défini par les variables (P, T, n) correspond à un très grand nombre d'états microscopiques Ω dans chacun desquels les molécules ont des positions et des vitesses bien déterminées. Un système isolé évolue vers l'état macroscopique qui réalise le plus grand nombre d'états microscopiques accessibles Ω. La relation de Boltzmann énonce que l'entropie est proportionnelle au nombre d'états microscopiques Ω qui constituent un système:

$$S = k.\ln(\Omega), \text{ avec } k = \text{constante de Boltzmann} = 1{,}38.10^{-23}\ J.K^{-1}$$

L'entropie d'un système est alors une mesure du nombre d'états microscopiques dans lequel le système peut se trouver : on dit que l'**entropie est une mesure du désordre de la matière**.

3) **Objectif : trouver un analogue de l'énergie potentielle Mécanique** :



Etude de la variation d'entropie d'un système thermodynamiquement isolé :

Un potentiel thermodynamique est une grandeur énergétique qui atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique du système.

3) **Enthalpie libre G**

Par définition, l'enthalpie libre G est définie par la relation :

Définition de l'enthalpie libre G :

Soit une transformation monotherme et monobare sans autre travail que celui des forces de pression. On va déterminer l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre G :

<u>Différentielle de l'enthalpie libre G pour une transformation monotherme et monobare</u> :

L'enthalpie libre G est un **potentiel thermodynamique** pour un système fermé, évoluant à T et P constantes, soumis exclusivement au travail des forces pressantes.

II) Identités thermodynamiques

1) Rappel pour l'énergie interne

Une i**dentité thermodynamique** est l'expression de la différentielle de la fonction d'état étudiée.

Identité thermodynamique de l'énergie interne U :

2) Autres identités thermodynamiques

Identité thermodynamique de l'enthalpie H :

Identité thermodynamique de l'enthalpie libre G :

3) Expressions thermodynamiques du volume et de l'entropie

L'identité thermodynamique associée à la fonction d'état G permet de définir S et V :

Expressions thermodynamiques de S et V :

4) Dérivées croisées

Théorème de Schwarz : Soient E et F deux espaces vectoriels normés, U un ouvert de E, et $f : U \rightarrow F$ une application deux fois dérivable en un point a de U. Alors, l'application bilinéaire $d^2f_a : E \times E \rightarrow F$ est symétrique.

Application du théorème de Schwarz à G(T,P) :

III) Prise en compte des modifications de composition

1) Modification de l'identité thermodynamique

Si le système subit des variations de composition, alors la quantité de matière n_i de chaque constituant i varie. Cela modifie l'expression des identités thermodynamiques. Etudions le cas de celle de l'enthalpie libre G :

Expression de la différentielle de $G(T,P,n_i)$:

2) Potentiel chimique

Définition du potentiel chimique μ :

Théorème d'Euler :

IV) Expressions du potentiel chimique

1) Forme générale du potentiel chimique

Expression générale du potentiel chimique :

2) Cas du gaz parfait

- Expression du volume molaire à l'aide de la loi des GP :

- Expression du volume molaire à l'aide de la définition thermodynamique du volume :

- Utilisation des deux expressions précédentes :

3) Cas du liquide ou du solide pur

Pour une phase condensée, le volume molaire est quasiment constant.

Exemple : Calcul de l'influence de la pression pour l'eau liquide :

$\mu°(T) = -237$ kJ.mol^{-1} et $V_m* = 18$ cm^3.mol^{-1}

4) Cas des mélanges idéaux

Un mélange de molécules A et B est **idéal** si les interactions mutuelles AB sont de même intensité que les intensités propres AA et BB.

Exemple : Mélange heptane/hexane

Espèces condensées en mélange idéal

Solution diluée idéale

- **Solvant**

- **Soluté**

5) Equilibres de changement d'état du corps pur

Soit un corps pur évoluant en système fermé entre deux phases a et b, à T et P constantes. La différentielle de l'enthalpie libre $G(T,P,n_i)$ s'écrit alors :

L'évolution se produit donc dans le **sens des potentiels chimiques décroissants**.

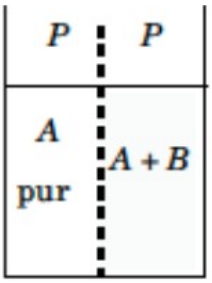
6) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre

Soit un corps pur évoluant en système fermé entre deux phases a et b, à T et P constantes. La différentielle de l'enthalpie libre $G(T,P,n_i)$ s'écrit alors :

Le système étant fermé on peut écrire la relation suivante entre dn_a et dn_b :

On en déduit l'expression de dG à l'équilibre :

7) Osmose



Considérons le système ci-contre contenant deux compartiments : l'un contenant un solvant A et l'autre le solvant A ainsi qu'un soluté B.

Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi perméable, qui laisse passer uniquement les molécules du solvant A. La même pression P règne au-dessus des deux compartiments.

Expression du potentiel chimique A dans les deux compartiments

La différence de pression entre les deux compartiments est appelée **pression osmotique** et est notée Π

Expression de la pression osmotique

La loi de Van't Hoff relative à l'osmose relie la pression osmotique aux concentrations des solutés i :

$$\boxed{\Pi = \sum c_i . R . T}$$

Exemple : Calculer la pression osmotique à 20°C d'une solution de glucose $C_6H_{12}O_6$ à 5 % en masse dans l'eau.