

# Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

## Chapitre 2 : Application du second principe

### Introduction

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

- Si un système va ou non évoluer ?
- Quand va-t-il s'arrêter d'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	$S^{\circ}_m$ (298K) (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
Diamant	Solide	2,44
Argent	Solide	42,7
Eau	Liquide	69,9
Argon	Gaz	154,7
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 ou micro-états  $\Omega$  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  $\Omega$ .

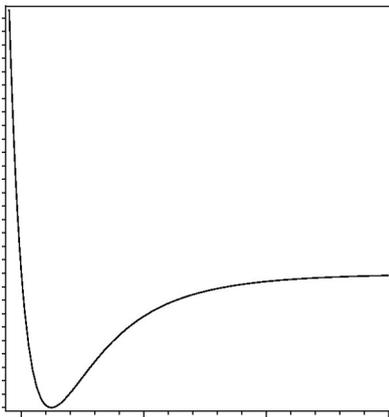
La relation de Boltzmann énonce que l'entropie est proportionnelle au nombre d'états microscopiques  $\Omega$  qui constituent un système:

$$S = k \cdot \ln(\Omega), \text{ avec } k = \text{constante de Boltzmann} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

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 :

**Différentielle de l'enthalpie libre G pour une transformation monotherme et monobare :**

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 **identité 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  $\mu$  :**

**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 :

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

### 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



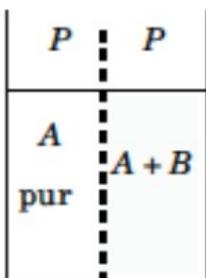
## 5) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre

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 :

## 6) 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  $\Pi$

## Expression de la pression osmotique

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

$$\Pi = \sum c_i \cdot R \cdot T$$

*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.