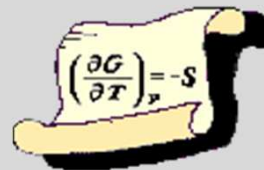


*Thermodynamique (UE1)*  
*Etats de la matière et leur caractérisation (UE3)*

---

## ***Deuxième principe***

*Potentiel chimique (UE3)*

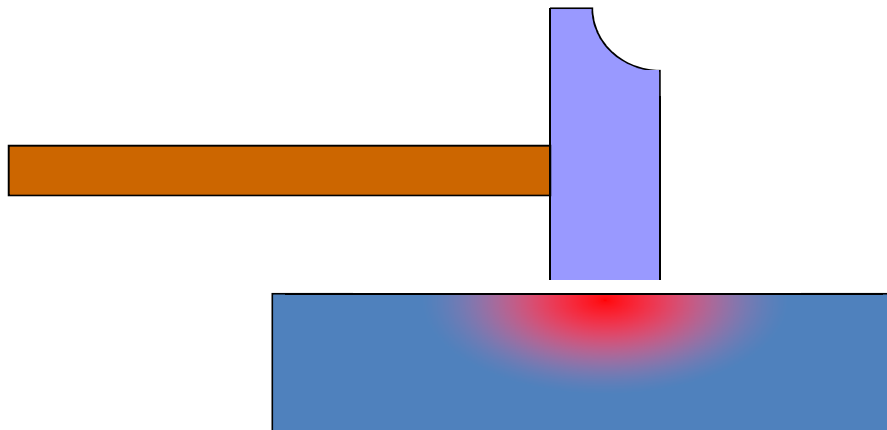


Eric Cavalli - septembre 2012

# 2<sup>ème</sup> Principe

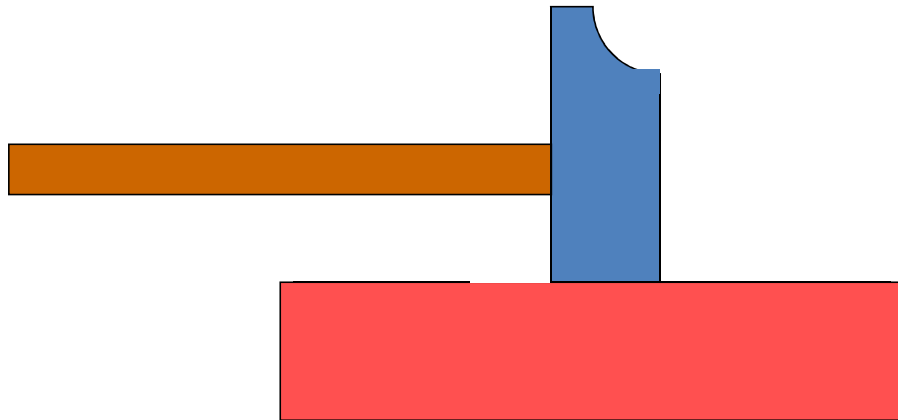
## I - Spontanéité

- Certains phénomènes sont spontanés...



# I - Spontanéité

... d'autres pas.



# I - Spontanéité

... Pourquoi ?

- Du point de vu du 1<sup>er</sup> principe, en partant de 2 litres d'eau à 30°C, je peux calculer que je peux en tirer 1 litre à 10°C et 1 litre à 50 °C.
- L'eau qui se serait refroidie aurait cédée de la chaleur à celle qui se réchauffe

Le 1<sup>er</sup> principe ne suffit pas

# 2<sup>ème</sup> Principe

## II - Entropie

- a - Définition (Clausius, 1854)

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

- Donc entre 2 états :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

- S est une fonction d'état

## a - Définition

L'entropie d'un système isolé augmente au cours d'une transformation spontanée

- $\Delta S \geq 0$
- 2 cas
  - Systèmes isolés :

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

- Systèmes ouvert ou fermé :

$$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$$

avec  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{système}} + \Delta S_{\text{extérieur}}$

## II - Entropie

b - Variation de l'entropie avec T

$$\begin{aligned}\Delta_{T_1 \rightarrow T_2} S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{rev}}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C \cdot dT}{T}\end{aligned}$$

- Isobare :  $C \Rightarrow C_p$
- Isochore :  $C \Rightarrow C_v$

## II - Entropie

- Si  $C$  est indépendant de  $T$

$$\begin{aligned}\Delta_{T_1 \rightarrow T_2} S &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{n \cdot C \cdot dT}{T} \\ &= n \cdot C \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \\ &= n \cdot C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}\end{aligned}$$



## II - Entropie

c - Changement d'état (transition de phase)

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

- T est constante
- $\delta q_{rev}$  est la chaleur latente de la transition
  - Isobare :  $\Delta_{trans} H$
  - Isochore :  $\Delta_{trans} U$

## II - Entropie

- Exemple : fusion isobare

$$\begin{aligned}\Delta_{fus} S &= \int_{solide}^{liquide} \frac{\delta q_{rev}}{T} \\ &= \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta_{fus} H (T_{fus})}{T}\end{aligned}$$

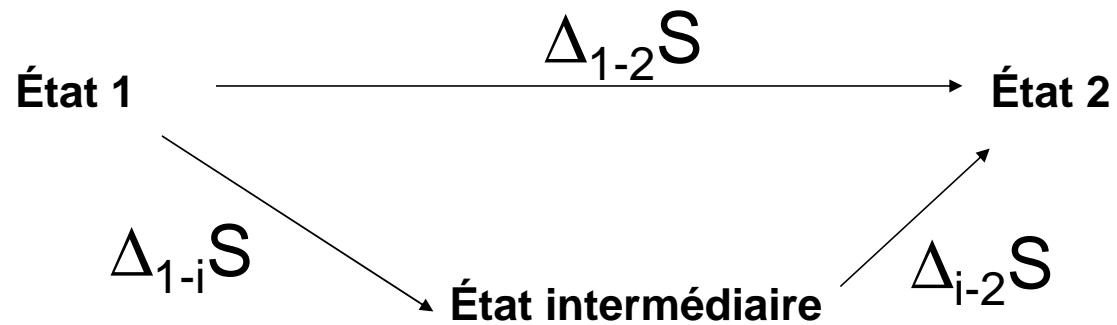
## II - Entropie

Comme pour l'enthalpie on définit des entropies:

- de référence :  $S^\circ$
- de réaction :  $\Delta_r S$
- de formation :  $\Delta_f S$
- ...

## II - Entropie

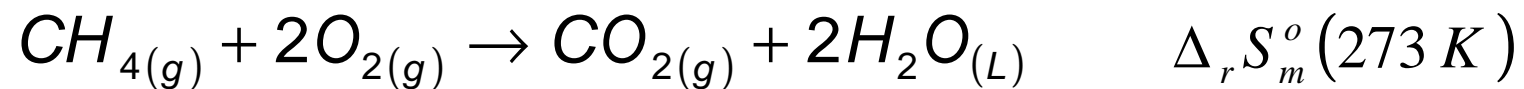
### d - Loi de Hess (S fonction d'état)



$$\Delta_{1-2}S = \Delta_{1-i}S + \Delta_{i-2}S$$

## II - Entropie

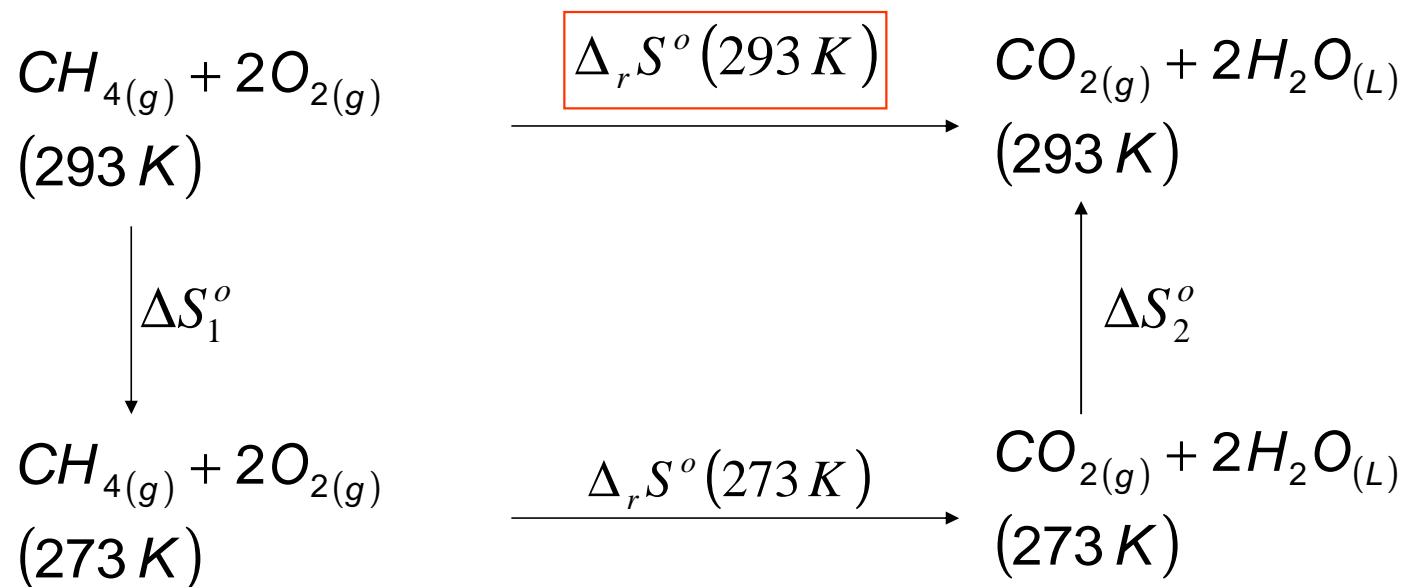
e- Influence de la température



Et à 293K ?

# Influence de la température

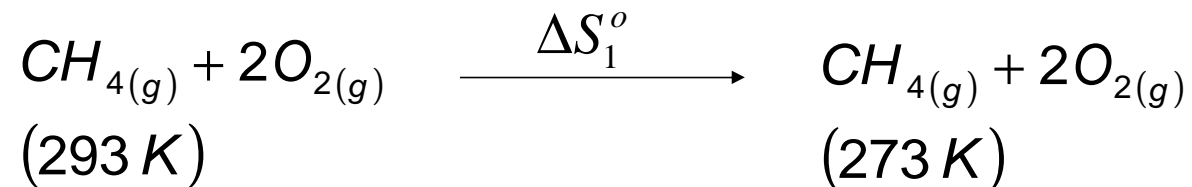
## 1- Cycle de Hess



$$\Delta_r S^\circ(293\text{ K}) = \Delta_r S^\circ(273\text{ K}) + \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ$$

# Influence de la température

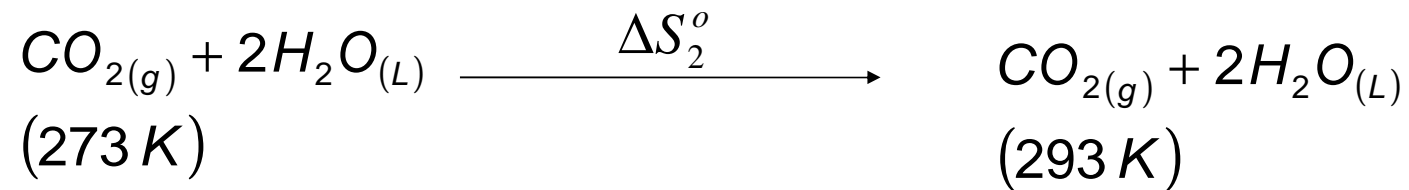
## 2- Relation de Kirchhoff



$$\Delta S_1^o = \int_{293}^{273} \frac{\partial q_{rev}}{T} = \int_{293}^{273} \frac{C_{syst} \cdot dT}{T}$$

$$\Delta S_1^o = \int_{293}^{273} \frac{(C_{m_{CH_4}} + 2C_{m_{O_2}})}{T} dT$$

## 2- Relation de Kirchhoff



$$\Delta S_2^o = \int_{273}^{293} \frac{(C_{m_{\text{CO}_2}} + 2C_{m_{\text{H}_2\text{O}}})}{T} dT$$



## 2- Relation de Kirchhoff

$$\Delta_r S^\circ(293 K) = \Delta_r S^\circ(273 K) + \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ$$

$$\Delta S_2^\circ = \int_{273}^{293} \frac{(C_{m_{CO_2}} + 2C_{m_{H_2O}})}{T} dT$$

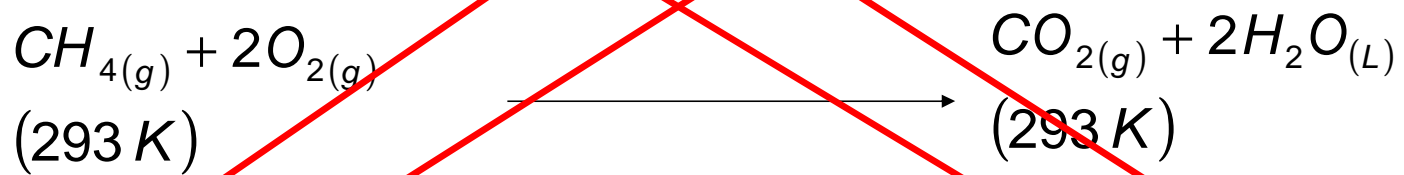
$$\Delta S_1^\circ = \int_{293}^{273} \frac{(C_{m_{CH_4}} + 2C_{m_{O_2}})}{T} dT = \int_{273}^{293} \frac{(-C_{m_{CH_4}} - 2C_{m_{O_2}})}{T} dT$$

$$\Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ = \int_{273}^{293} \frac{(C_{m_{CO_2}} + 2C_{m_{H_2O}})}{T} dT + \int_{273}^{293} \frac{(-C_{m_{CH_4}} - 2C_{m_{O_2}})}{T} dT$$

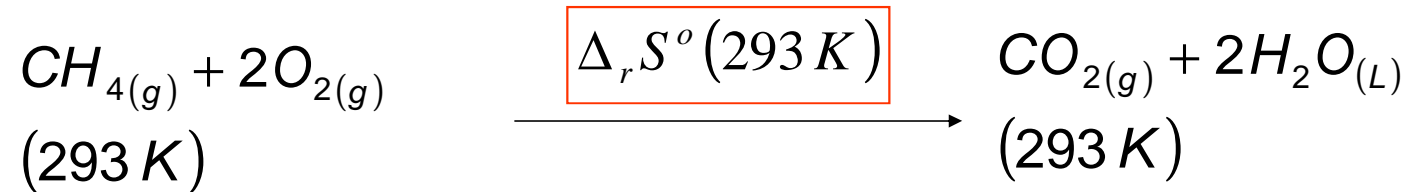
# 2- Relation de Kirchhoff

$$\Delta S_1^0 + \Delta S_2^0 = \int_{273}^{293} \frac{(C_{m_{CO_2}} + 2C_{m_{H_2O}})}{T} dT + \int_{273}^{293} \frac{(-C_{m_{CH_4}} - 2C_{m_{O_2}})}{T} dT$$

$$= \int_{273}^{293} \frac{(C_{m_{CO_2}} + 2C_{m_{H_2O}} - C_{m_{CH_4}} - 2C_{m_{O_2}})}{T} dT$$



## 2- Relation de Kirchhoff



$$\Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ = \int_{273}^{293} \frac{(C_{m\text{CO}_2} + 2C_{m\text{H}_2\text{O}} - C_{m\text{CH}_4} - 2C_{m\text{O}_2})}{T} dT$$

$$\Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\left( \sum_{i=1}^n \nu_i C_{m_i} \right)}{T} \cdot dT$$

## 2- Relation de Kirchhoff

$$\Delta_r S^\circ(293\text{ K}) = \Delta_r S^\circ(273\text{ K}) + \Delta S_1^\circ + \Delta S_2^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ(T_2) = \Delta_r S^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\left( \sum_{i=1}^n \nu_i C_{m_i} \right)}{T} \cdot dT$$

# 2<sup>ème</sup> Principe

## III - 3<sup>ème</sup> principe

- Théorème de Nernst
  - La variation d'entropie due à toutes transformations physique ou chimique tend vers 0 quand T tend vers 0K
- 3<sup>ème</sup> principe
  - Par convention, l'entropie de chaque élément dans son état le plus stable à 0K est nulle
    - NB : l'interprétation moléculaire et statistique de l'entropie implique aussi  $S(0K) = 0$

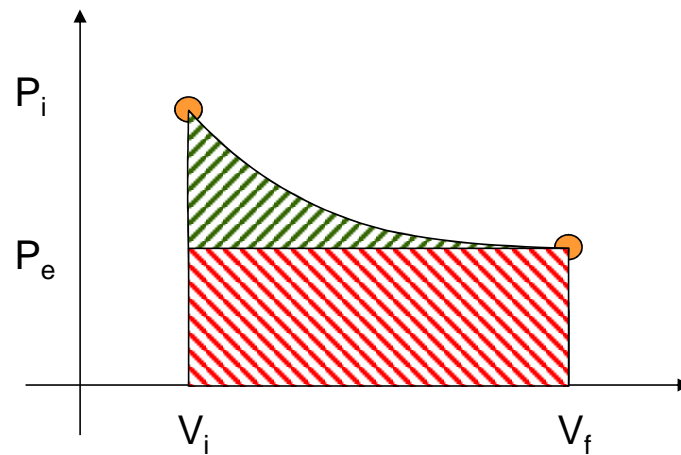
# 2<sup>ème</sup> Principe

## IV - Exemple

- a- Détente monotherme d'un GP

- $\Delta U_T = 0 = w + q$

$$q_{rev} = -w_{rev} = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} \quad q_{irrev} = -w_{irrev} = P_e \cdot (V_f - V_i)$$

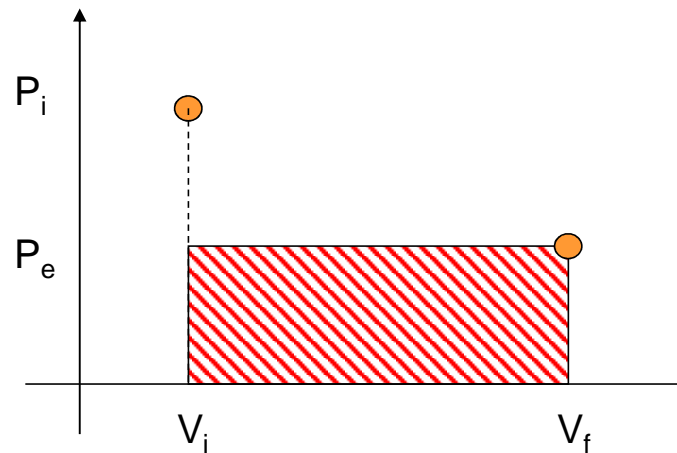
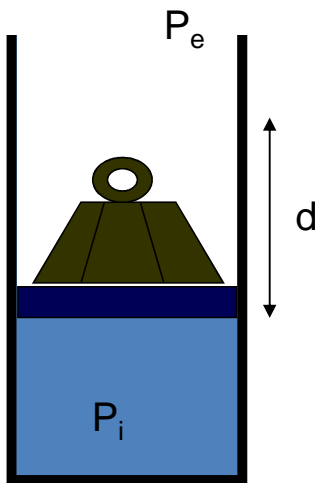


# Détente isotherme d'un GP

## 1 - Irréversible

$$W_{\text{exp}} = \int \delta W = \int_0^d -F \cdot dx = - \int_0^d P_e \cdot S \cdot dx$$

$$W_{\text{exp}} = -P_e \cdot \int_0^d S \cdot dx = -P_e \cdot \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_e \cdot (V_f - V_i)$$



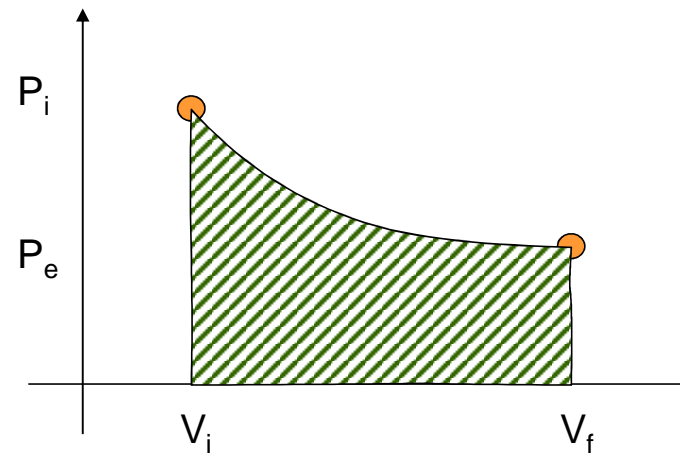
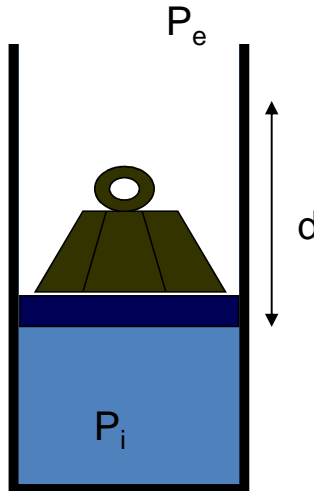
# Détente isotherme d'un GP

## 2 - Réversible

$$W_{\text{exp}} = \int \delta W = \int_0^d -F \cdot dx = - \int_0^d (P_e + P_M) \cdot S \cdot dx$$

$$W_{\text{exp}} = - \int_{V_i}^{V_f} P_i \cdot dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

$$W_{\text{exp}} = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$



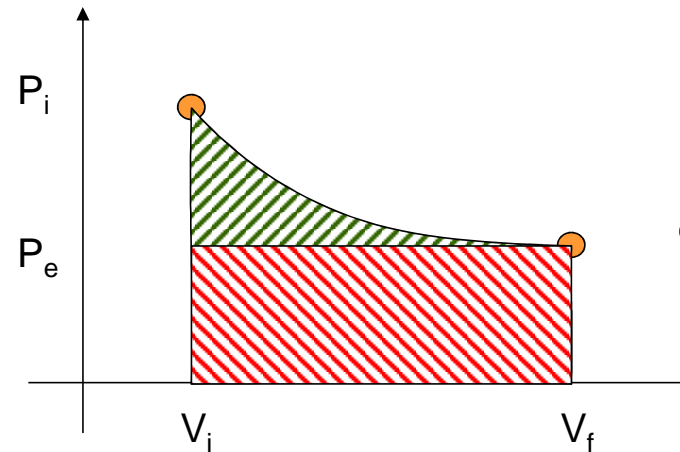


# Détente monotherme d'un GP

## Gaz parfait

$$\Delta U_T = 0 = w + q$$

$$q_{irrev} = -w_{irrev} = P_e \cdot (V_f - V_i) \quad q_{rev} = -w_{rev} = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

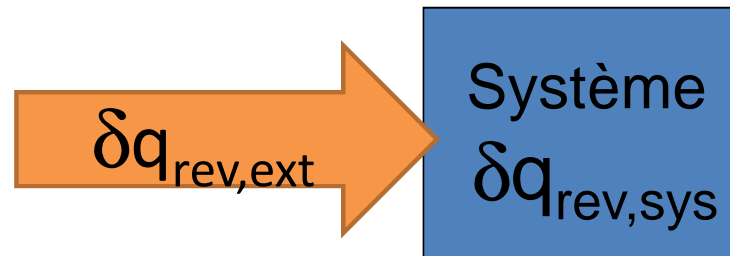


$$q_{irrev} < q_{rev}$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext}$$

# Détente monotherme d'un GP

- Réversible



$$\Delta S_{sys} = \int_i^f \frac{\delta q_{rev,sys}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta q_{rev,sys} = \frac{q_{rev,sys}}{T} = nR \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\Delta S_{ext} = \int_i^f \frac{\delta q_{rev,ext}}{T} = \int_i^f \frac{-\delta q_{rev,sys}}{T} = -\Delta S_{sys}$$

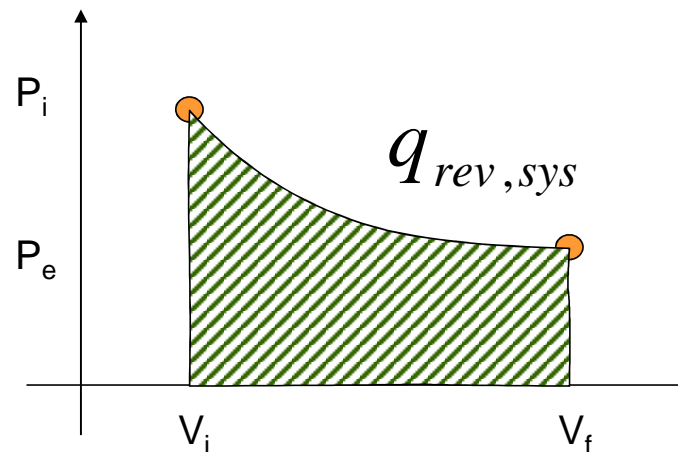
$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 0$$

# Détente monotherme d'un GP

- Irréversible

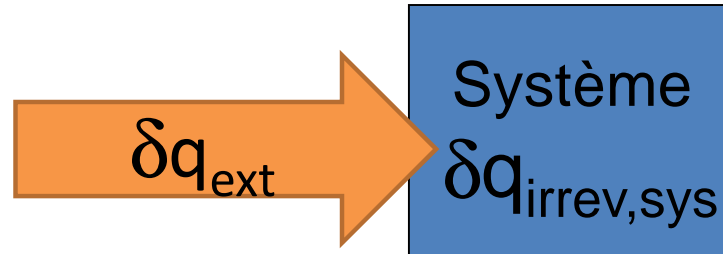
Système  
 $\delta q_{\text{irrev,sys}}$

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_i^f \frac{\delta q_{\text{rev,sys}}}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta q_{\text{rev,sys}} = \frac{q_{\text{rev,sys}}}{T} = nR \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$



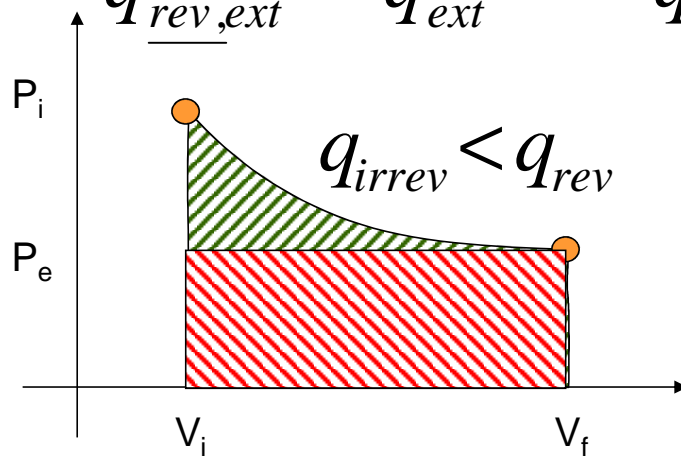
# Détente monotherme d'un GP

- Irréversible



$$\Delta S_{ext} = \int_i^f \frac{\delta q_{ext,rev}}{T} = \frac{q_{ext,rev}}{T}$$

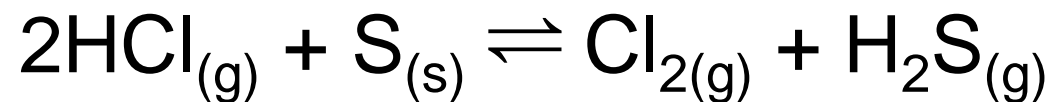
$$q_{rev,ext} = q_{ext} = -q_{irrev,sys} = -P_e \cdot (V_f - V_i)$$



$$\begin{aligned} \Delta S_{tot} &= \Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} \\ &= \frac{q_{rev,sys} - q_{irrev,sys}}{T} > 0 \end{aligned}$$

## IV - Exemples

### b - Thermochimie

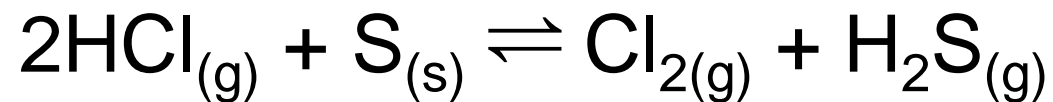


- $\Delta S^\circ$  à 298K ?

à 298 K	HCl	S	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
${}_f S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	30	12	27	32

$$\begin{aligned} \Delta_R S(298 K) &= {}_f S^\circ_{\text{Cl}_2} + {}_f S^\circ_{\text{H}_2\text{S}} - 2 \cdot {}_f S^\circ_{\text{HCl}} - {}_f S^\circ_{\text{S}} \\ &= -13 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

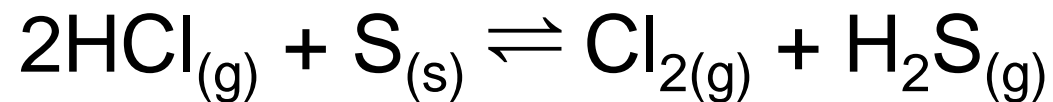
## b - Thermochimie



- et à 398K ?

$$\Delta_R S(398 \text{ K}) = \Delta_R S(298 \text{ K}) + \int_{298}^{398} \frac{\left( \sum_{i=1}^n \nu_i C_{m_i} \right)}{T} \cdot dT$$

## b - Thermochimie



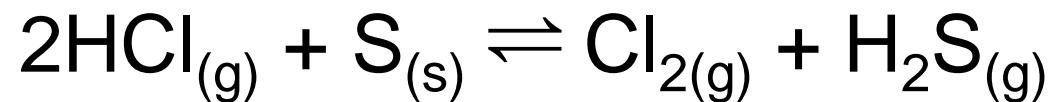
- et à 398K ?

à 298 K	HCl	S	Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
C (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	44	35	17	47

$$\sum_{i=1}^n \nu_i C_{m_i} = 1.C_{\text{Cl}_2} + 1.C_{\text{H}_2\text{S}} - 2.C_{\text{HCl}} - 1.C_{\text{S}}$$

$$= 17 + 47 - 2 * 44 - 35 = -59 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

## b - Thermochimie



- et à 398K ?

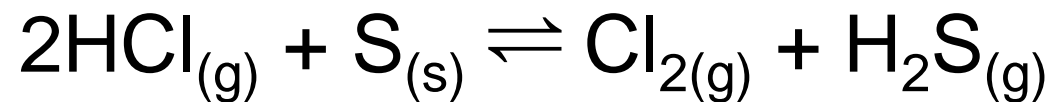
$$\int_{298}^{398} \frac{\left( \sum_{i=1}^n \nu_i C_{m_i} \right)}{T} \cdot dT = \int_{298}^{398} \frac{-59}{T} \cdot dT = -59 \cdot \int_{298}^{398} \frac{1}{T} \cdot dT$$

$$= -59 \cdot [\ln T]_{298}^{398} = -59 \cdot [\ln 398 - \ln 298]$$

$$= -59 \cdot \ln \frac{398}{298} = -17 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



## b - Thermochimie



- et à 398K ?

$$\Delta_R S(398 \text{ K}) = \Delta_R S(298 \text{ K}) + \int_{298}^{398} \frac{\left( \sum_{i=1}^n \nu_i C_{m_i} \right)}{T} \cdot dT$$

$$= -13 - 17 = -30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

## 2<sup>ème</sup> Principe

### V - Énergies de Gibbs et de Helmholtz

- On vient de voir que pour un système fermé **isotherme** irréversible la transformation est spontanée si :

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{ext} > 0$$

avec

$$dS_{ext} = \frac{\delta q_{ext,rev}}{T} = - \frac{\delta q_{sys,irrev}}{T}$$

## V - Énergies de Gibbs ...

a - Isobare :  $\delta q_{\text{sys},\text{irrev}} = dH_{T,P}$

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{ext}} > 0$$

$$dS_{\text{sys}} - \frac{dH}{T} > 0 \quad \Rightarrow \quad dH - TdS < 0$$

- Énergie de Gibbs (enthalpie libre)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

## V - Énergies de Gibbs ...

b - Isochore :  $\delta q_{\text{sys},\text{irrev}} = dU_{T,V}$

$$dS_{\text{sys}} - \frac{dU}{T} > 0 \quad \Rightarrow \quad dU - TdS < 0$$

- Énergie de Helmholtz (énergie libre)

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

# V - Énergies de Gibbs ...

## c - Spontanéité

- Isobare :

$$dG = dH - TdS < 0$$

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

- Isochore :

$$dA = dU - TdS < 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S < 0$$

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{ext} > 0$$

Transformation  
spontanée

## c - Spontanéité

$$dG > 0$$

$$dA > 0$$

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{ext} < 0$$

Transformation non-spontanée

$$dG = 0$$

$$dA = 0$$

$$dS_{tot} = dS_{sys} + dS_{ext} = 0$$

La transformation réversible  
= équilibre

# V - Énergies de Gibbs ...

d - Travail maximum

Pour toute transformation

$$dU = dq + dw$$

où  $dw$  peut être décomposé

$$dw = -PdV + dw_{ext}$$

donc

$$dU = dq - PdV + dw_{ext}$$

**Travail  
électrique,  
lumière....**

## d - Travail maximum

Si la transformation est isotherme et réversible,  
puisque

$$dS = dq_{\text{rev}} / T$$

et

$$dU = dq - PdV + dw_{\text{ext}}$$

donc

$$dU = TdS - PdV + dw_{\text{ext}}$$

*On notera également que le travail  $dw$  est maximum (réversible)*



## d - Travail maximum

Isochore

$$\blacksquare dU = TdS - PdV + dw_{\text{ext}}$$

donc

$$\blacksquare dw_{\text{ext}} = dU - TdS$$

• Comme  $A = U - TS$

$$\blacksquare dA_{T,V} = d(U - TS)_{T,V} = dU - TdS - SdT$$
$$= dw_{\text{ext}}$$

## d - Travail maximum

Isobare

$$\blacksquare dU = TdS - PdV + dw_{\text{ext}}$$

donc

$$\blacksquare dw_{\text{ext}} = dU - TdS + PdV$$

• Comme  $G = H - TS = U + PV - TS$

$$\begin{aligned} \blacksquare dG_{P,T} &= d(U + PV - TS)_{P,T} = \\ &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= dw_{\text{ext}} \end{aligned}$$

# V - Énergies de Gibbs ...

## e - Valeurs de références

- Comme pour l'enthalpie et l'entropie on définit des énergie de Gibbs :
  - de référence :  $G^\circ$ 
    - Par convention elle est nulle pour un élément chimique dans son état de référence
  - de réaction :  $\Delta_r G$
  - de formation :  $\Delta_f G$
  - ...

## V - Énergies de Gibbs ...

f - Variation de G avec la pression pour un GP (isotherme)

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - \cancel{SdT}$$

$$dG = d(U + PV) - TdS$$

$$dG = dU + pdV + VdP - TdS$$

$$dG = d(q + w) + pdV + VdP - TdS$$

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + VdP - \cancel{TdS}$$

$$dG = VdP$$

## f - Variation de G avec ...

$$dG = VdP$$

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

$$G_T = G_T^o + \int_{P^o}^P VdP = G_T^o + \int_{P^o}^P \frac{nRT}{P} dP$$

$$G_T = G_T^o + nRT \int_{P^o}^P \frac{dP}{P} = G_T^o + nRT \ln \frac{P}{P^o}$$

# V - Énergies de Gibbs ...

## g - Cas des mélanges

- Soit un mélange : A, B....
  - G n'est pas additif, mais est une fonction d'état

$$G = n_A \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B,n...} + n_B \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A,n...} + \dots$$

- Potentiel chimique

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B,n...}$$

# g - Cas des mélanges

$$G = n_A \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T,P,n_B,n...} + n_B \cdot \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A,n...} + \dots$$

$$G = \sum n_i \cdot \mu_i$$

# g - Cas des mélanges

## 1 - Mélanges idéaux

- Pas d'interaction entre les constituants

- Gaz parfait :  $P = P_A + P_B \dots$  où  $P_A = x_A \cdot P$

$$G_A = G_A^\circ + nRT \ln \frac{P_A}{P^\circ} = G_A^\circ + nRT \ln \frac{x_A \cdot P}{P^\circ}$$

$$\mu_A = \frac{G_A}{n} = G_{m,A}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln x_A$$

- Référence :  $P_A = P^\circ = 1 \text{ bars}$



# 1 - Mélanges idéaux

Solutions idéales (liquides ou solides)

$$\mu_A = G_{m,A}^{\circ} + RT \ln x_A$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_T}$$

- Référence :  $x_A = 1$  ; liquide ou solide purs

# g - Cas des mélanges

## 2 - Mélanges réels

- Gaz

$$\mu_A = G_{m,A}^{\circ} + RT \ln a_A$$

$$a_A = \frac{f_A}{P^{\circ}} = \frac{\gamma_A \cdot P_A}{P^{\circ}}$$

- Fugacité

NB : à faible pression  $\gamma_A \sim 1$

=> si  $P_A = 3 \text{ bars}$  alors  $a_A = 3$

si  $P_A = 45 \cdot 10^3 \text{ Pa}$  alors  $a_A = 0,45$

## 2 - Mélanges réels

### Solutions

$$\mu_A = G_{m,A}^0 + RT \ln a_A$$

▪ Solides ou solvants  $a_A = \gamma_A \cdot x_A$

NB : lorsque  $X_A \sim 1$  alors  $\gamma_A \sim 1$

=> solution très diluée :  $x_{\text{sol}} \sim 1$  donc  $a_{\text{sol}} \sim 1$

## 2 - Mélanges réels

### Solutions

$$\mu_A = G_{m,A}^{\circ} + RT \ln a_A$$

▪ Solutés  $a_A = \gamma_A \cdot \frac{c_A}{c^{\circ}}$

- Référence :  $c^{\circ} = 1 \text{ mol/L}$  (*état fictif où le soluté se comporte comme s'il était infiniment dilué*)

NB :  $\gamma_A \sim 1$  si  $c_A \rightarrow 0$

$\Rightarrow$  si  $c_A = 10^{-4} \text{ M}$  alors  $a_A = 10^{-4}$

## 2 - Mélanges réels

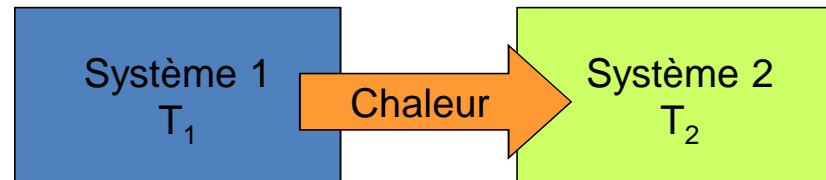
### Récapitulatif

État ou phase	Définition : $a_A$	Référence	Valeur substituée (sans l'unité)
<i>Gaz</i>	$\gamma_A \cdot P_A / P^\circ$	$P_A = P^\circ = 1 \text{ bar}$	$P_A$ en bars
<i>Solide</i>	$\gamma_A \cdot X_A$	$X_A = 1$ ; solide pur	1 (si pur)
<i>Solvant</i>	$\gamma_A \cdot X_A$	$X_A = 1$ ; solvant pur	1 (si très diluée)
<i>Soluté</i>	$\gamma_A \cdot c_A / c^\circ$	$c_A = c^\circ = 1 \text{ M}$	$c_A$ en mol/L

# VI – Principe 0

## a - Température

- Définition : propriété d'un système déterminant s'il y aura et dans quel sens transfert de chaleur avec un système voisin.

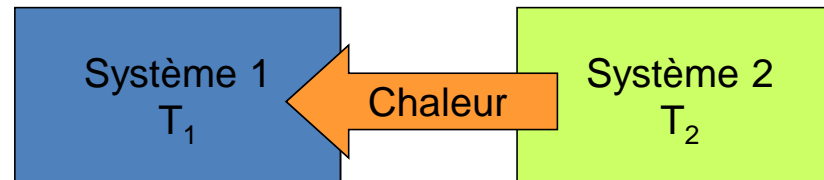


$$T_1 > T_2$$

## VI – Principe 0

### a - Température

- Définition : propriété d'un système déterminant s'il y aura et dans quel sens transfert de chaleur avec un système voisin.

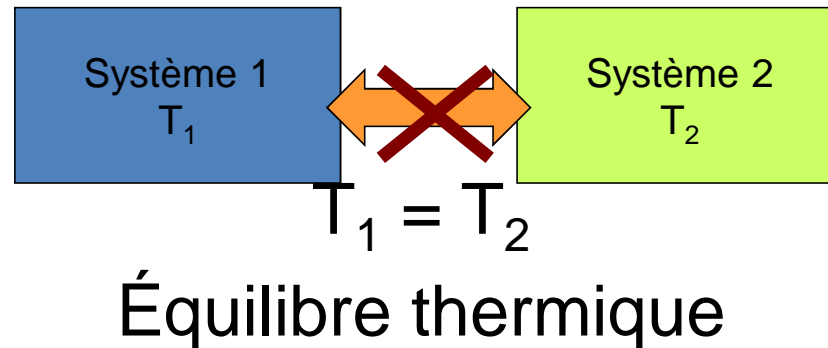


$$T_1 < T_2$$

## VI – Principe 0

### a - Température

- Définition : propriété d'un système déterminant s'il y aura et dans quel sens transfert de chaleur avec un système voisin.

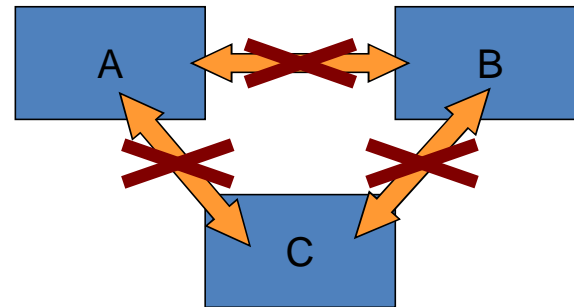




## VI – Principe 0

### b - Principe 0

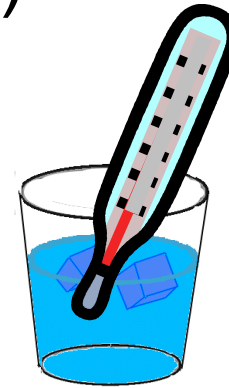
- Si les systèmes A et B sont à la même température
- si le système C est à la même température que B
- alors les systèmes A et C sont à la même température



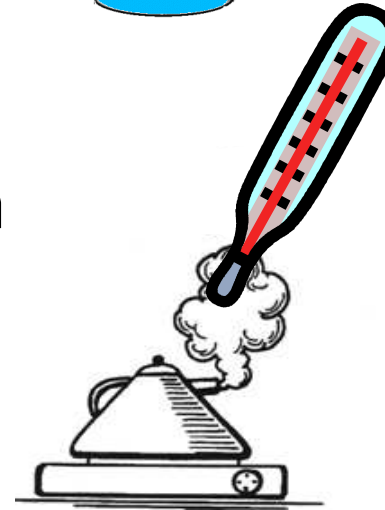
## VI – Principe 0

### c - Échelle de Celsius (milieu 19e)

- congélation de l'eau sous 1 atm  
 $0^{\circ}\text{C}$



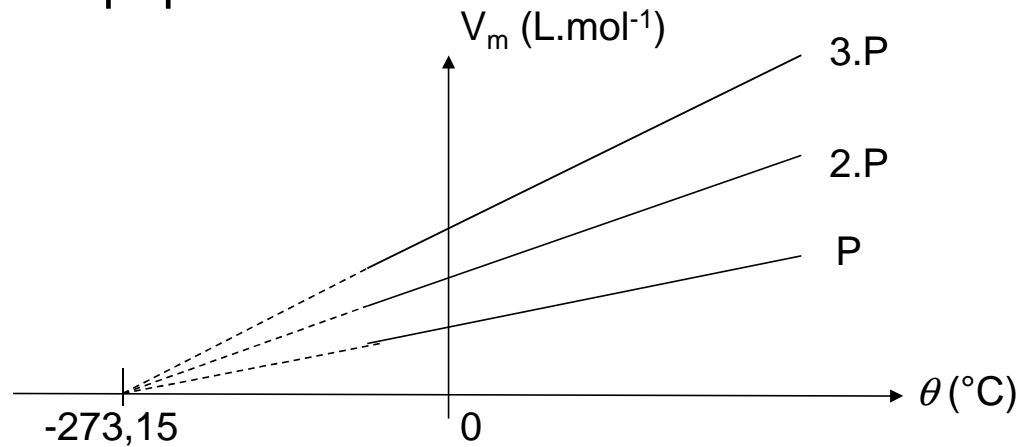
- évaporation de l'eau sous 1 atm  
 $100^{\circ}\text{C}$



# VI – Principe 0

## d - Échelle thermodynamique

- Macroscopique



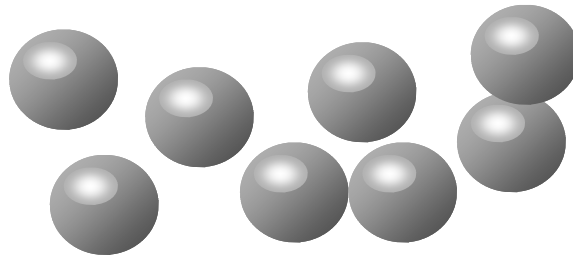
$$T = \theta + 273,15$$

- $25^{\circ}\text{C} \Rightarrow 298,15 \text{ K}$

## VI – Principe 0

### e - Échelle thermodynamique

- microscopique



$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

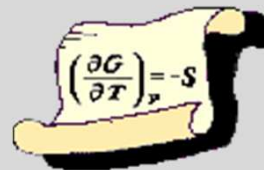
# UE 1 : Atomes - Biomolécules - Génome - Bioénergétiques - Métabolisme

*Thermodynamique*

---

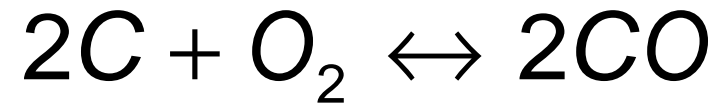
**Equilibre de dissociation**

*Equilibre chimique*



Eric Cavalli - septembre 2012

# A - Avancement de réaction



I - Coefficients stœchiométriques :  $\nu$

- $\nu_C = -2$
- $\nu_{O_2} = -1$
- $\nu_{CO_2} = +2$

II - Avancement :  $\xi$

$$\xi = \frac{n_f - n_i}{\nu}$$

## II - Avancement



Initial (mol)    3        1        2

Final            2        **0,5**        **3**

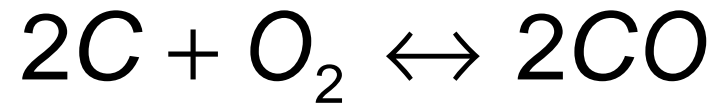
$$\xi = \frac{n_{f(C)} - n_{i(C)}}{\nu_{(C)}} = \frac{2 - 3}{-2} = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_{f(O_2)} = n_{i(O_2)} + \xi \cdot \nu_{(O_2)} = 1 - 1 * 0,5 = 0,5 \text{ mol}$$

$$n_{f(CO)} = n_{i(CO)} + \xi \cdot \nu_{(CO)} = 2 + 2 * 0,5 = 3 \text{ mol}$$

# A - Avancement de réaction

## III - Réactif limitant



Initial (mol)    3        1        2

Final

$$\xi_{\max} = \frac{n_{f(O_2)} - n_{i(O_2)}}{\nu_{(O_2)}} = \frac{0 - 1}{-1} = 1 \text{ mol}$$

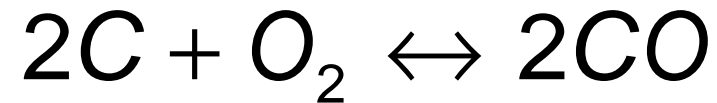
$$n_{f(C)} = n_{i(C)} + \xi \cdot \nu_{(C)} = 3 - 2 * 1 = 1 \text{ mol}$$

$$n_{f(CO)} = n_{i(CO)} + \xi \cdot \nu_{(CO)} = 2 + 1 * 2 = 4 \text{ mol}$$



# A - Avancement de réaction

## IV - Degré (taux) d'avancement

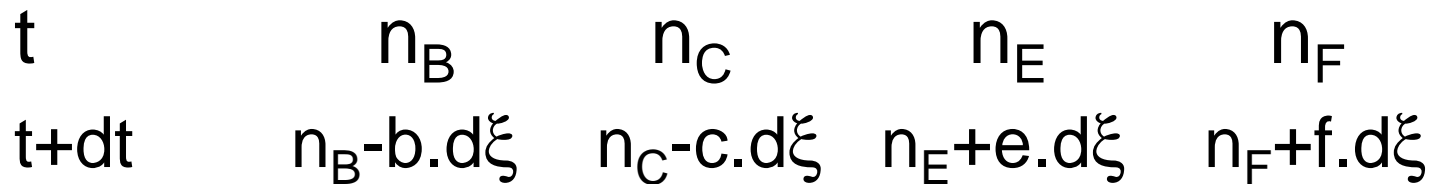
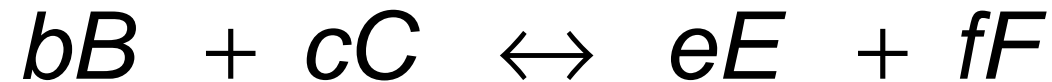


$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = - \frac{\nu_{(L)} \cdot \xi}{n_{i(L)}}$$

- $0 \leq \alpha \leq 1$

# B – Équilibres chimiques

## I - Enthalpie libre de réaction



$$G_{P,T}(t) = \sum n_i \cdot \mu_i$$

$$G_{P,T}(t + dt) = \sum (n_i + \nu_i \cdot d\xi) \cdot \mu_i$$

# I - Enthalpie libre de réaction

$$\begin{aligned}dG_{P,T} &= G_{P,T}(t + dt) - G_{P,T}(t) \\ &= \sum (n_i + \nu_i \cdot d\xi) \cdot \mu_i - \sum n_i \cdot \mu_i \\ &= \sum (\nu_i \cdot d\xi) \cdot \mu_i \\ &= d\xi \cdot \sum \nu_i \cdot \mu_i\end{aligned}$$

# I - Enthalpie libre de réaction

$$dG_{P,T} = d\xi \cdot \sum v_i \cdot \mu_i$$

a - Affinité chimique ou énergie de Gibbs molaire de réaction

$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G_{P,T}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum v_i \cdot \mu_i$$

# I - Enthalpie libre de réaction

b - Cas général

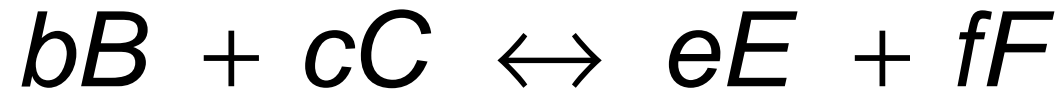
$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G_{P,T}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum \nu_i \cdot \mu_i$$

$$\mu_A = G_{m,A}^{\circ} + RT \ln a_A$$

$$\Delta_r G_m = \sum \nu_i \cdot G_{m,i}^{\circ} + \sum \nu_i \cdot RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\circ} + RT \sum \ln a_i^{\nu_i}$$

## b - Cas général

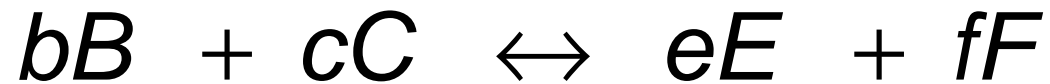


$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \sum \ln a_i^{v_i}$$

$$\Delta_r G_m^\circ = eG_{m,E}^\circ + fG_{m,F}^\circ - bG_{m,B}^\circ - cG_{m,C}^\circ$$

$$\Delta_r G_m^\circ = e\Delta_f G_{m,E}^\circ + f\Delta_f G_{m,F}^\circ - b\Delta_f G_{m,B}^\circ - c\Delta_f G_{m,C}^\circ$$

## b - Cas général

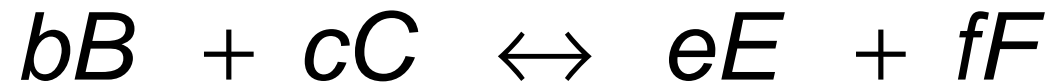


$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^o + RT \sum \ln a_i^{v_i}$$

$$RT \sum \ln a_i^{v_i} = RT \left( \ln a_E^e + \ln a_F^f + \ln a_B^{-b} + \ln a_C^{-c} \right)$$

$$RT \sum \ln a_i^{v_i} = RT \ln \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

## b - Cas général



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^o + RT \ln \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

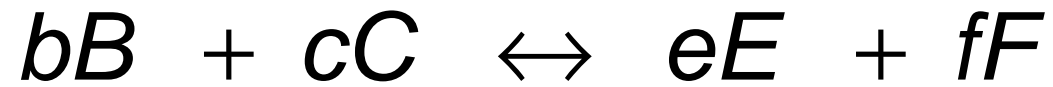
Si conditions de références

- $a_x = 1$
- $\ln(\dots) = 0$

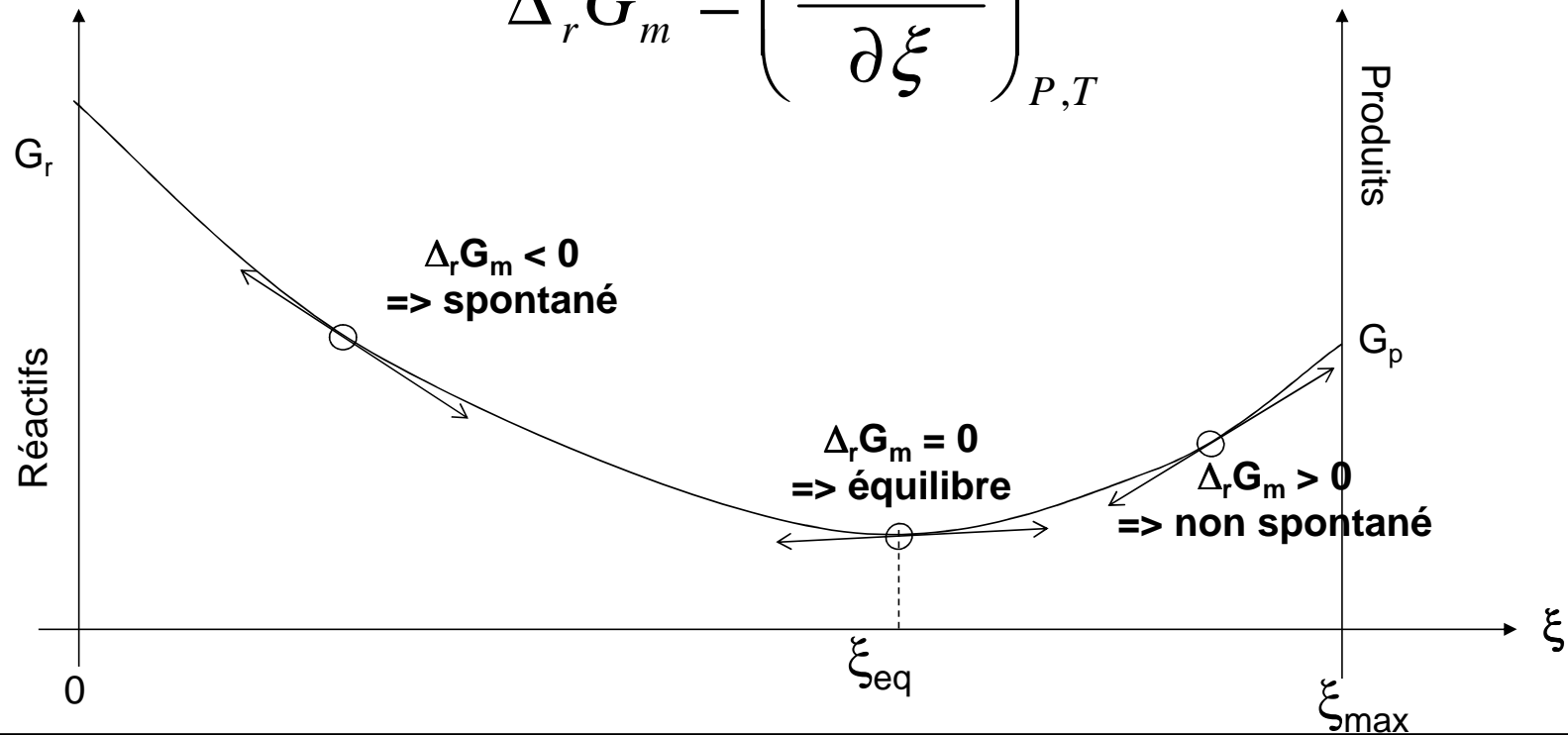
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^o$$



## b - Cas général



$$\Delta_r G_m = \left( \frac{\partial G_{P,T}}{\partial \xi} \right)_{P,T}$$



# I - Enthalpie libre de réaction

c - Constante d'équilibre (loi d'action de masse)

- 1 - Condition d'équilibre

$$\Delta_r G_m = 0 = \Delta_r G_m^o + RT \ln \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

donc

$$K = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^o}{RT}\right) = \text{constante}_{P,T}$$

$$\Delta_r G_m^o = -RT \cdot \ln K$$

# 1 - Condition d'équilibre

## $\alpha$ - Systèmes gazeux

$$\frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c} = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_B^b \cdot P_C^c} = K_p \quad (\text{si } P_i \text{ en bars})$$

Comme  $P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$

$$K_c = \frac{C_E^e \cdot C_F^f}{C_B^b \cdot C_C^c} = K_p (RT)^{-\Delta \nu}$$

$$\Delta \nu = \sum \nu_{i,\text{gaz}}$$

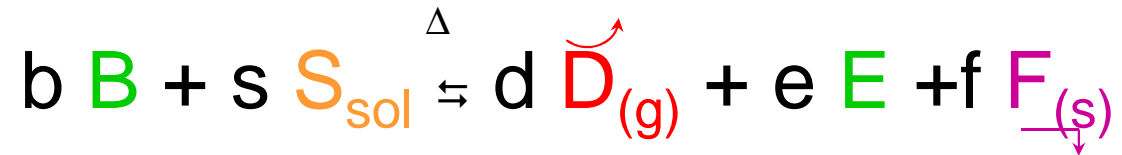
# 1 - Condition d'équilibre

## $\beta$ - Cas général

$$K = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c}$$

État ou phase	Définition : $a_A$	Valeur substituée (sans l'unité)
<i>Gaz</i>	$\gamma_A \cdot P_A / P^\circ$	$P_A$ en bars
<i>Solide</i>	$\gamma_A \cdot X_A$	1
<i>Solvant</i>	$\gamma_A \cdot X_A$	1
<i>Soluté</i>	$\gamma_A \cdot c_A / c^\circ$	$c_A$ en mol/L

# $\beta$ - Cas général



$$K = \frac{a_D^d \times a_E^e \times a_F^f}{a_B^b \times a_S^s}$$

solution diluée

:  $a_X = [X]$  (mol/L)

gaz

:  $a_X = P_X$  (bar)

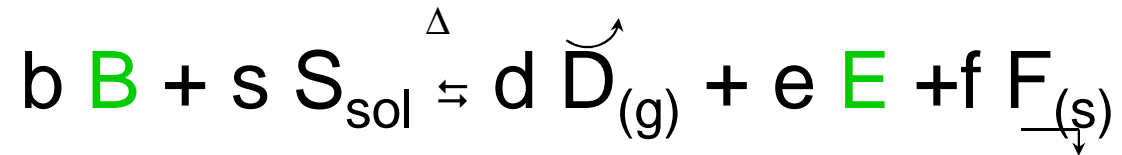
liquide ou solide pur

:  $a_X = 1$

solvant

:  $a_X = 1$

# $\beta$ - Cas général



$$K = \frac{a_D^d \times [\text{E}]^e \times a_F^f}{[\text{B}]^b \times a_S^s}$$

solution diluée

:  $a_x = [X]$

gaz

:  $a_x = P_x$

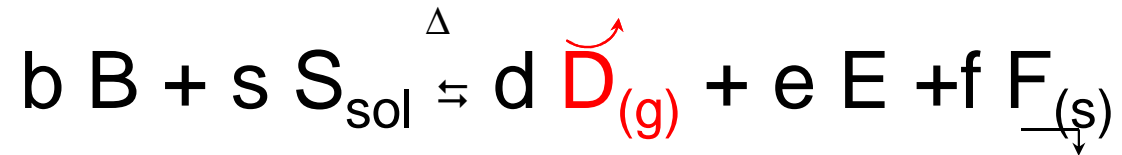
liquide ou solide pur

:  $a_x = 1$

solvant

:  $a_x = 1$

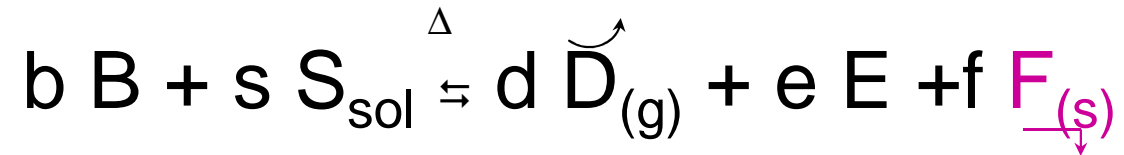
# $\beta$ - Cas général



$$K = \frac{P_D^d \times [E]^e \times a_F^f}{[B]^b \times a_S^s}$$

solution diluée	: $a_X = [X]$
gaz	: $a_X = P_X$
liquide ou solide pur	: $a_X = 1$
solvant	: $a_X = 1$

# $\beta$ - Cas général

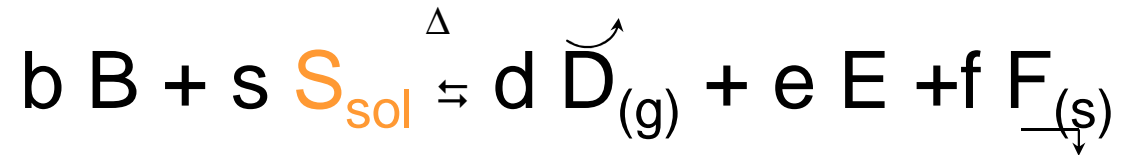


$$K = \frac{P_D^d \times [E]^e \times 1}{[B]^b \times a_S^s}$$

solution diluée	: $a_X = [X]$
gaz	: $a_X = P_X$
liquide ou solide pur	: $a_X = 1$
solvant	: $a_X = 1$



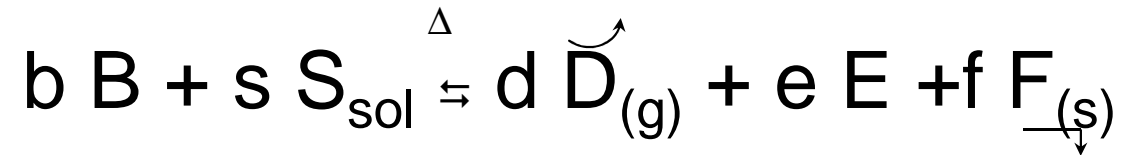
# $\beta$ - Cas général



$$K = \frac{P_D^d \times [E]^e}{[B]^{b \times 1}}$$

solution diluée	: $a_x = [X]$
gaz	: $a_x = P_x$
liquide ou solide pur	: $a_x = 1$
solvant	: $a_x = 1$

# $\beta$ - Cas général



$$K = \frac{P_D^d \cdot [E]^e}{[B]^b}$$

solution diluée	: $a_x = [X]$
gaz	: $a_x = P_x$
liquide ou solide pur	: $a_x = 1$
solvant	: $a_x = 1$

## c - Constante d'équilibre

### 2 - Évolution de la réaction

$$\Pi = \frac{a_E^e \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_C^c} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^o}{RT}\right)$$

- Si  $\Delta G^o < 0$ 
  - $\Rightarrow$  réaction spontanée
  - $\Rightarrow \Pi > 1$
  - $\Rightarrow a_{\text{produits}} > a_{\text{réactif}}$
  - $\Rightarrow$  La réaction évolue dans le sens de lecture

## c - Constante d'équilibre

### 3 - Influence de la température

- Équation de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

- Si  $\Delta H^\circ$  constant

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + cste$$

- donc si on connaît  $K_1$  à  $T_1$

$$\ln K_2 = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) + \ln K_1$$

# B – Équilibres chimiques

## d - Déplacement des équilibres



- Principe de Le Chatelier (1885)

*La position d'un équilibre évolue toujours dans la direction qui s'oppose à la contrainte appliquée au système*

- Augmentation de la température  
sens → : la réaction absorbe de la chaleur

## d - Déplacement des équilibres



- Augmentation [B]

sens  $\rightarrow$  : consommation de B

- Augmentation de la masse de F

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_S^s}$$

- Aucun effet

## d - Déplacement des équilibres



□ Augmentation [S]

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_S^s}$$

□  $a_S = 1$  inchangé mais  $a_B$  ([B]) diminue  
 sens  $\leftarrow$  : production de B

## d - Déplacement des équilibres



□ Augmentation de la pression (V diminue)

=> les pressions partielles varient

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_F^f}{a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_S^s}$$

- Si  $d > e$  alors sens ←
- Si  $d < e$  alors sens →
- Si  $d = e$  alors aucun effet



## d - Déplacement des équilibres



□ Ajout d'un gaz inerte

1<sup>er</sup> cas : à pression constante, les pressions partielles diminuent => effet inverse du cas précédent

2<sup>ème</sup> cas : à volume constant, les pressions partielles ne varient pas => aucun effet

## B – Équilibres chimiques

### e - Application

- Équilibres acido-basique
- Solubilité
- Équilibres de complexation...
- ...réactions d'oxydoréduction