

Version commentée à relire en 1er.

2<sup>e</sup> Principe :

Principe d'ÉVOLUTION  
L'entropie totale ne diminue pas

Concept d'entropie : Grec = transformation

Inventé par Rudolf Clausius 1850

"La chaleur ne passe jamais d'un corps froid vers un corps chaud"

La variation d'entropie se note  $\Delta S$

L'entropie globale de l'univers  $\Delta S_{\text{univers}} \geq 0$

Avant : Carnot (1824) cycle pas parfait limite d'efficacité

Pendant : Kelvin travail en 11.

Après : Boltzmann (1877) donne le sens micro ou statistique de l'entropie :  $S = k_B \ln \Omega$ .

Clausius propose que  $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$

S: réaction/transformation réversible  $S_{\text{créée}} = 0$

Concernant l'entropie échangée il faut relier la variation d'énergie interne sous forme de chaleur ( $\delta Q$ ) avec la variation d'entropie échangée ( $ds$ ).

L'entropie échangée c'est la variation de chaleur d'un système par degré de température

$$dS_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$\uparrow$   $\downarrow$   $\downarrow$   
 $J \cdot K^{-1}$   $K$   $J$

# I Enthalpie libre de Gibbs

## I. 1 Etablissement de l'enthalpie libre de Gibbs

$$dS_{\text{tot}} = \boxed{dS_{\text{échange}}} + dS_{\text{créé}} \Rightarrow \boxed{\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}} + dS_{\text{créé}}$$

$$\delta Q = T dS_{\text{tot}} - T dS_{\text{créé}}$$

$$dU - \delta W = T dS_{\text{tot}} - T dS_{\text{créé}}$$

$$dU + p dV - T dS_{\text{tot}} = -T dS_{\text{créé}}$$

$$d(\boxed{U + PV - TS}) = -T dS_{\text{créé}}$$

**G**

Que s'appelle-t-elle l'enthalpie libre de Gibbs.

$$U + PV - TS$$

$$H - TS$$

on voit l'enthalpie **H**

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

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

On fait apparaître  $\delta Q$   
 car on pourra relier au  
 1<sup>er</sup> Principe!

$$\Delta U = W + Q$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$\Rightarrow \delta Q = dU - \delta W$$

Rappel  $\delta W = -p dV + V dP$

A  $P_{\text{ext}} = \text{cte}$   $V dP = 0$

$dTS = S dT + T dS$  avec  $T_{\text{ext}} = \text{cte}$

$dTS = T dS$   $S dT = 0$

$\delta$  car  
 veut dire  
 non  $\delta$   $P$   
 $\neq d$

$$\boxed{dG = -T dS_{\text{créé}}}$$

Si réversible  $T = 0$

On a construit  $dG$  dans le cas irréversible mais  
 en temps réversible devant:  $dG = 0!$

On va exploiter cette situation pour ensuite  
 extrapoler!

## I. 2. En situation réversible: potentiel

Etablissement de  $\mu$

Dans le cas d'une transfo reversible:

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

$$= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad \text{or} \quad dV = TdS - pdV$$

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

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

⚠ Dans le cas de système ouvert

$$+ \sum \mu_i dn_i$$

On remu après avec la dérivée totale exact.

cas: réversible

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dQ = TdS$$

$$dU = dW + dQ$$

$$dV = -pdV + TdS$$

On se place dans une situation particulière qui permettra ensuite de donner la dérivée

# Cas du Gaz Parfait (He is back!)

Systeme fermé

$PV = nRT$ . Si on se place à  $T = \text{cste}$ .

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{la seule variable } P$$

$$V = nRT \frac{1}{P}$$

Alors l'expression de  $dG$  devient:

$$dG = nRT \frac{1}{P} dP - \underbrace{SdT}_{=0 \quad T=\text{cste}}$$

On fait apparaître  $\boxed{\frac{dG}{n} = d\mu}$  cf. note dérivée totale exact.

$$d\mu = RT \frac{1}{P} dP$$

↳ c'est une définition!

$$\int_{P_0}^P d\mu = \int_{P_0}^P RT \frac{1}{P} dP \Rightarrow \mu - \mu_0 = RT \ln P - \ln P_0$$

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \leftarrow \text{activité}$$

$\mu$  est le potentiel chimique pour un corps pur  
On voit apparaître la DÉFINITION de l'activité

(de Donder)  $a_i = \exp \left( \frac{\mu_i - \mu_0}{RT} \right)$

l'activité même l'écart par rapport au potentiel std  $\mu^0$ .

$$\mu(T, p) = \mu(T) + RT \ln a_i$$

En sorte on définit

$a_i \rightarrow \frac{p}{p_0}$  pour G.P

$\rightarrow \frac{f}{p_0}$  pour G. réel.

$\rightarrow x_i$  pour solvant Raoult

$\rightarrow \frac{c_i}{c}$  pour solute (Henry)

Cette expression est utilisée même en  $f$  condensée elle a permis de définir l'activité dans toute les situations.

### II.3. Lien entre potentiel chimique et avancement lors d'une réaction:

On repart de l'expression de  $G$  pour faire comme avec l'enthalpie: différentielle total-exact.

Dans le cas d'un mélange sans réaction

$$G = \sum \mu_i n_i \quad G \text{ dépend de quoi?}$$

$\rightarrow T, p, n_i$

$db = v dp - S dT$

En système ouvert avec  $i$  composés.

$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n, p}$  Pas de  $v$  car pas de  $dV$  dans l'expression de  $dG$  (cf plus haut)

$$d(G)_{T,P,m} = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{m,P}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{m,T}}_{V} dP + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_{P,T}}_{\mu} dm \quad \Delta \text{ ici on considère un constituant.}$$

Donc on voit que l'enthalpie libre à

$T, P = \text{cste} \implies$  potentiel chimique  $\frac{G}{m}$  de précédent.

$m, T = \text{cste} \implies$   $v dP$ .

$m, P = \text{cste} \implies$   $-S dT$ .

Dans le cas de plusieurs constituants :

$$d(G)_{T,P,m} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,m} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,m} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{P,T,m_j} dm_i$$

$$d(G)_{T,P,m} = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dm_i$$

On en fait quoi? On a l'expression de  $dG$  en fonction des variables à nous d'adapter en fonction de la situation  $\rightarrow$  tranço isotherme / isobare etc...

Puis dans le cas d'une réaction chimique à chaque instant les  $m$  des constituants évoluent donc il faut établir une relation qui relie le taux d'avancement  $\xi$  (de Dondar) comment relier  $dm_i$  et  $d\xi$ ?

Lors d'une réaction :  $\nu_A A + \nu_B B = C + D$

initialement  $n_A^0$   $n_B^0$   $0$   $0$

reste  $\nu_A \xi$   $\nu_B \xi$   $\nu_C \xi$   $\nu_D \xi$

$n_i = n_i^0 - \nu_i \xi$  à tout instant

$\nu_i$  est complexe  $\oplus$  pour produit  
 $\ominus$  pour reactif.

$$d n_i = d (n_i^p + \nu_i \xi) \quad n_i = \text{cste.} \quad \nu_i = \text{cste.}$$

$$\boxed{d n_i = \nu_i d \xi} \quad (\text{le signe est dans } \nu_i)$$

$> 0$  ou  $< 0$

2 options pour intégrer ça dans les relations précédentes

① Soit on remplace direct.

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} d n_i \Rightarrow \sum_i n_i \left| \frac{\partial \xi}{\partial n_i} \right| = \left( \sum_i n_i \nu_i \right) d \xi$$

On est en train de dire que lors d'une réaction à  $T$  et  $P = \text{cste}$ .

$$d(G) = \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} d n_i = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d \xi$$

② On refait la différentielle totale exacte :  
 mais au lieu de regarder par rapport à  $n$   
 on regarde par rapport à  $\xi$ .

$$d(G) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\xi} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\xi} dP + \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi}$$

On voit :  $\left( \frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  = opérateur de Levens. à  $T$  et  $P = \text{cste}$   
 Simplification de notation :  $\Delta_r = \frac{\partial}{\partial \xi}$

$$dG = -SdT + v dP + \underbrace{\Delta_r G d\xi}_{-A \text{ affinité de Donder}}$$

→ Donc on voit toujours:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \xi} = -S \quad \left| \begin{array}{l} \text{à } T \text{ et } P = \text{cste} \\ dG = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) d\xi = \Delta_r G d\xi \end{array} \right.$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \xi} = v$$

Donc sans réaction on additionne l'ensemble des potentiels chimiques pour avoir l'enthalpie libre globale:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Si il y a une réaction on a montré que

$$dG = \Delta_r G d\xi \quad \text{à } P \text{ et } T \text{ cste.}$$

Or on se souvient que:  $dG = -T dS_{\text{créé}}$

$$\text{DONC: } \Delta_r G d\xi = -T dS_{\text{créé}}$$

### III Critère de spontanéité:

On a prouvé que  $\int dS_{\text{créé}} = 0$  "au mieux"  
si la réaction est parfaitement réversible mais  
impossible en réalité.

Donc  $\Delta S_{\text{créée}} \geq 0 \Rightarrow$  évolution spontanée  
"naturelle"

$\Delta S_{\text{créée}} \geq 0$  si et seulement si:

$$\Delta_r G < 0$$

$$\Delta_r G d\xi = \underbrace{-T \Delta S_{\text{créée}}}_{< 0}$$

$$\Delta S_{\text{créée}} = - \frac{\Delta_r G d\xi}{T}$$

T ne peut pas être  $< 0$

Critère d'évolution

$d\xi > 0$  d'avancement est toujours  $> 0$ .

$\Delta_r G < 0$  sans doute

↑  
inégalité car entropie créée.

Donc  $\Delta_r G < 0$  pour que  $\Delta S_{\text{créée}} > 0$ !

On peut prédire le sens d'évolution d'un système!!

#### IV Bilan:

Une page de relation.

①  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  ou  $G = H - TS$

①'  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$   $\left( \frac{\partial (H - TS)}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

②  $\Delta_r G = \sum \nu_k \mu_k$  à T et P = cste et  $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$

②'  $\Delta_r G = \sum \nu_k \mu_k^0 + RT \sum \ln a_k$  ou  $\sum \ln a_k = \ln \prod a_k$   
 $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q_r)$

À l'équilibre chimique :  $\Delta_r G = 0$   
(on rappelle que c'est une dérivée!)

③  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K)$  et  $K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$



