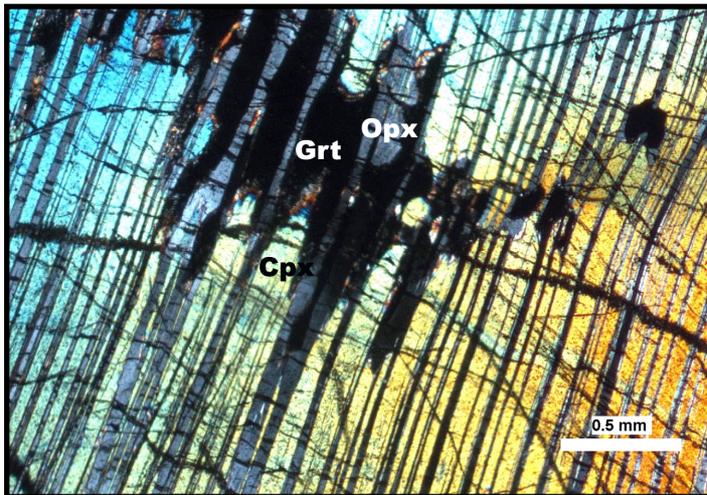


Thermodynamique chimique

Fabrice Brunet (ISTerre Grenoble – 2012)



Commenter la Figure 1:

Etat initial : Monocristal de CPx.

Notions : Equilibre / cinétique / réversibilité / équilibre local (distance d'équilibration) / système ouvert / fermé / isolé.

I.- Rappels : équilibre thermodynamique, évolution d'un système, réversibilité et notion de potentiel

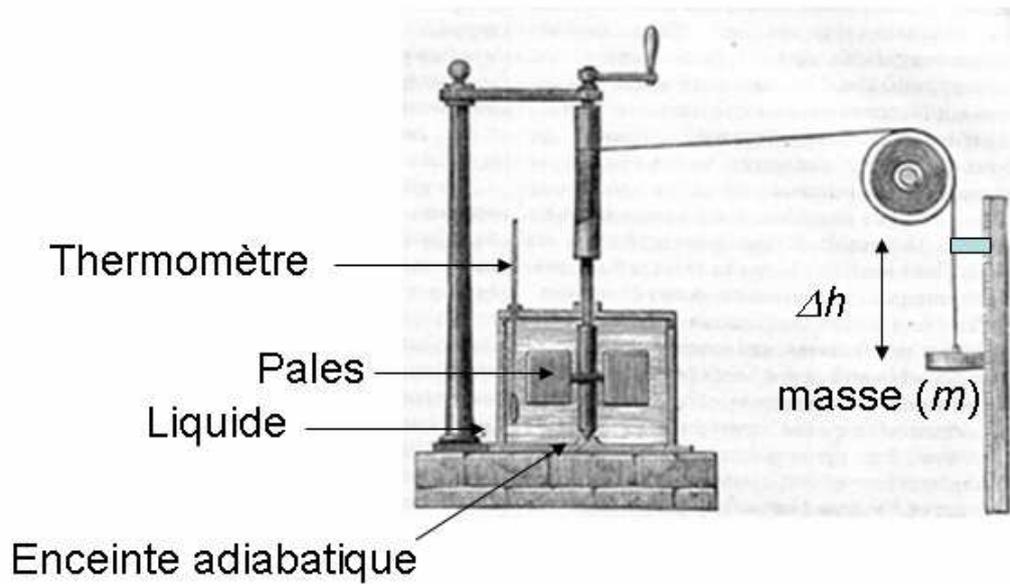
- **Premier principe :** $\Delta U = q + w$ (fonction d'état)

Travail - Chaleur

$dW = -P_{ext}dV$ (Travail infinitésimal fourni par le système au milieu extérieur)

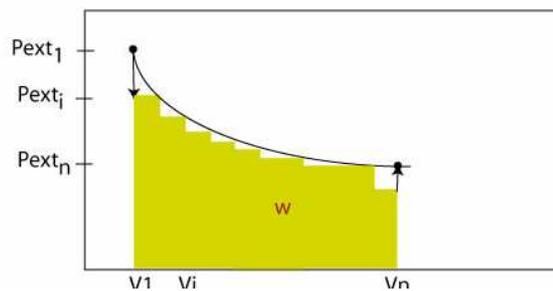
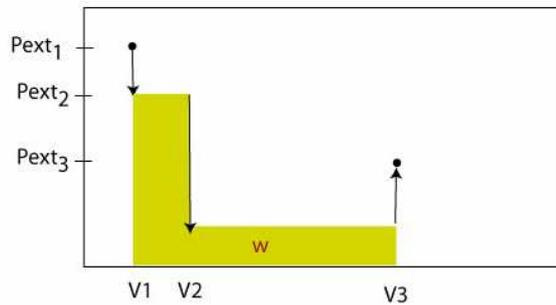
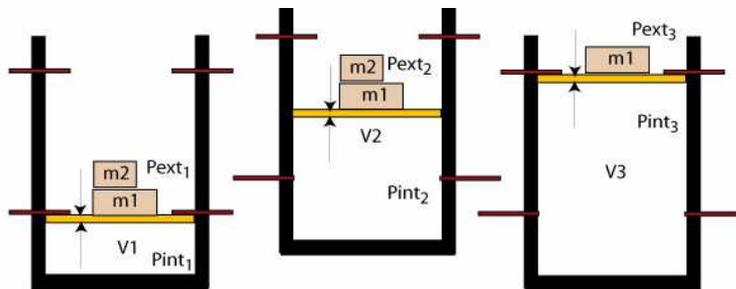
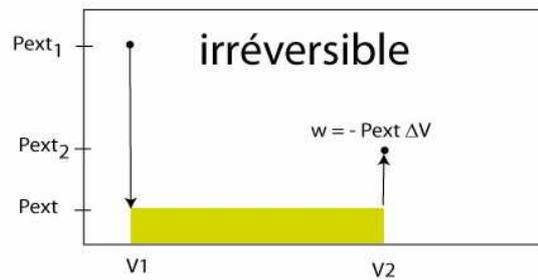
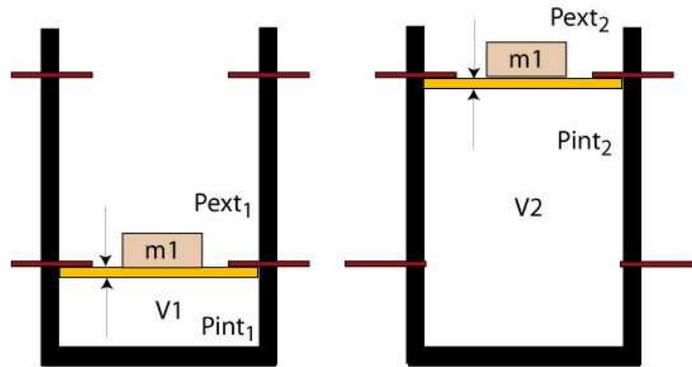
$dq = -TdZ$ (Analogie chaleur – travail, la fonction Z sera définie plus loin)

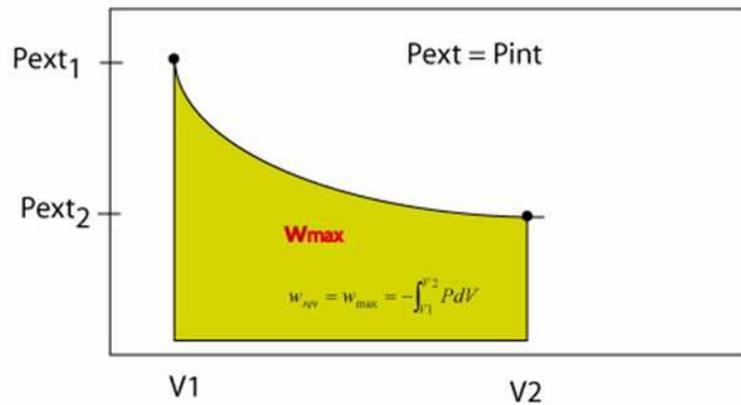
MACHINE DE JOULES (1845) : équivalence travail - chaleur



1 calorie = 4,159 Joules (1850)

○ illustration de la réversibilité et de l'équilibre des pressions





$$-W_{rev}(V_1 \rightarrow V_2) = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$\text{et } |w| \leq |w_{rev}|$$

- le premier principe ne prévoit pas le sens des réactions ($U_A - U_B = 0$), ne prédit pas l'irréversibilité des processus et donc n'exclut pas des phénomènes irréalistes (sens de conduction de la chaleur etc. ...).

- **Le second principe** et l'évolution d'un système

« Un système isolé, placé hors d'équilibre suite à la libération d'une contrainte, évolue spontanément jusqu'à ce qu'il ait atteint l'entropie maximale compatible avec les contraintes restantes. L'état ainsi atteint est le nouvel état d'équilibre thermodynamique du système ».

- Définition de l'entropie : analogie travail – entropie / premier principe :

De la forme $dQ = -TdZ$
(Convention $Z = -S$)

$$dS \geq \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ (Inégalité de Clausius)}$$

- Combinaison du premier et second principe :

$$\begin{aligned} dU_{rev} &= TdS - P_{ext}dV = TdS - PdV \\ dU &\leq TdS - P_{ext}dV \end{aligned}$$

La variation d'énergie interne en conditions réversibles (équilibre) est nulle à S et V constants et U prend alors une valeur maximale.

- L'entropie, une grandeur mesurable ?

Comme $H = U + PV$ alors $dH = dU + PdV + VdP$ d'où $dH = TdS + VdP$

On note alors qu'à pression constante :

$$dS_P = \frac{dH_P}{T} = \frac{C_p}{T} dT$$

L'entropie est reliée ici au C_p , une grandeur mesurable (vibrationnelle & configurationnelle)

Exercice 1

Que pensez vous de la difficulté de mesurer C_p pour des solides, liquides et gaz ?

Que pensez vous de la différence $C_p - C_v$ pour une phase d'expansion thermique positive, nulle ou négative ?

- *Energie libre de Gibbs : un potentiel adapté (système réactif – T – P)*

Nous avons, jusqu'à maintenant, étudié des processus à U et V constante. Le potentiel qui va nous permettre de prédire les phénomènes naturels, G (enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs) dépend de T et P.

$$G = U - TS + PV$$

$$dG_{T,P} = dU - TdS + PdV = dH - TdS$$

Exercice 2

a) Montrer que $dG_{T,P} \leq 0$

b) Montrer que $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$ et que $\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$

c) Exprimer, à n constante, G(T,P) en fonction de ΔH°_{298} , S°_{298} , $C_p(T)$, $\alpha_{1bar}(T)$, $\beta_T(P)$ et V°_{298}

Synthèse sur G, H et S

- L'énergie libre de Gibbs (G) diminue lors de réactions spontanées. Le terme d'enthalpie indique la production/consommation de chaleur liée à cette réaction*.

- Le terme d'entropie, en vertu du second principe augmente **dans un système isolé** soumis à une réaction spontanée.

- Le mélange de deux gaz idéaux est un phénomène spontané, associé à une augmentation d'entropie sans que son énergie interne ne change (mais l'organisation du système tend vers plus de « désordre »). En ce sens, le mélange de deux gaz n'est pas prédit par le premier principe.

$\Delta G_{T,P} = \Delta H - T\Delta S$ avec $\Delta H_{T,P} = \Delta U + P\Delta V$ (changement énergétique relié au travail et chaleur) et le terme $T\Delta S$ traduit la manière dont le système isolé tend à se mélanger.

- De nombreuses réactions spontanées, à 25°C, sont exothermiques donc les termes enthalpie et entropie tendent à faire diminuer l'énergie libre de Gibbs du système.

- Certaines réactions spontanées sont endothermiques (fusion de la glace) alors $\Delta H < T\Delta S$ pour que $\Delta G_{T,P}$ puisse diminuer !

* $\Delta H < 0$: exothermique (convention)

- L'Énergie libre de Gibbs d'un système réactif/ ouvert.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,\bar{n}_i} dn_i$$

On définit ainsi le potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,\bar{n}_i} dn_i \quad \text{tel que} \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Le formalisme de potentiel chimique appliqué à une réaction permet de définir l'affinité chimique, A_c , telle que $dG = -A_c d\zeta$.

Soit une réaction, $\nu_A A + \nu_B B = \nu_C C + \nu_D D$; $\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = \zeta$

$$dG = \mu_A dn_A + \dots + \mu_D dn_D = \mu_A \nu_A d\zeta + \dots + \mu_D \nu_D d\zeta = \left(\sum_{A \rightarrow D} \mu_i \nu_i \right) d\zeta$$

$$\text{Et donc, } A_c = - \sum_i \mu_i \nu_i$$

- L'entropie vue sous l'angle probabiliste

$S = k \ln \Omega$ où k est la constante de Boltzmann et Ω l'ensemble des états énergétiques accessibles dans système considéré à 0 K.

Exercice 3 : solution solide idéale

Soit un système binaire idéal (A,B)X₂, μ_A le potentiel chimique de AX₂ et μ_B le potentiel chimique de BX₂.

Calculer, en fonction de $x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$, l'énergie libre de Gibbs molaire de (A,B)X₂ en considérant que les cations A et B se répartissent sur un même site sans interagir (idéalité). On utilisera l'approximation de Stirling $\ln(n!) \sim n \ln(n) - n$

- *Relation de Gibbs-Duhem et règle des phases*

Nous avons vu précédemment que $dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i$ (1)

Si bien qu'à T et P données, $G_{T,P} = \int_{init}^{final} dG = \sum_{i=1}^c (\mu_i \int_0^{n_i} dn_i) = \sum_{i=1}^c \mu_i n_i$

Il en découle que

$$dG_{T,P} = n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_2 dn_2 + \dots + n_c d\mu_c + \mu_c dn_c = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i +$$

$$\sum_{i=1}^c n_i d\mu_i \quad (2)$$

Et donc, en comparant, (1) & (2) :

$$0 = SdT - VdP + \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i$$

C'est la *relation de Gibbs-Duhem* comprenant la variation de $c + 2$ paramètres intensifs. Pour une même phase homogène, comprenant c constituants indépendants, la relation de Gibbs-Duhem permet de réduire à $c + 2 - 1$, le nombre de variables intensives qui décrivent le système.

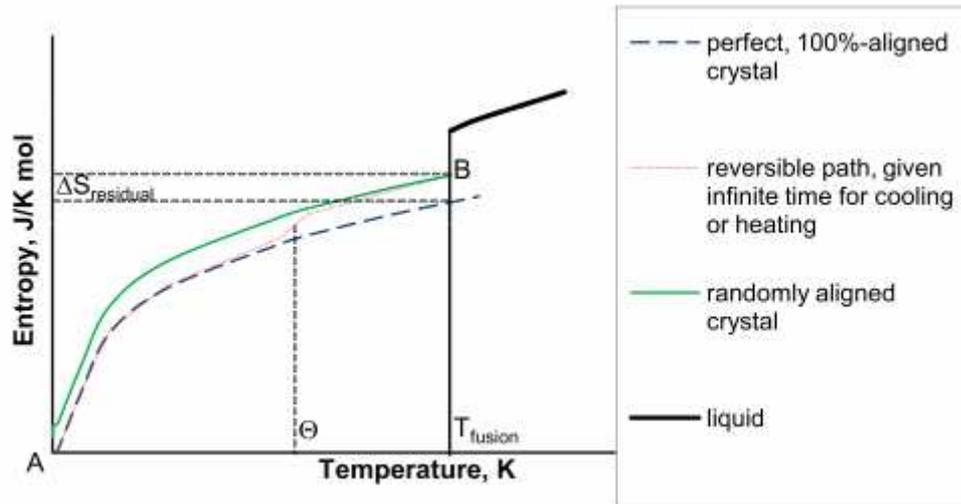
Si on a ϕ phases homogènes à l'équilibre, on garde les $c + 2$ paramètres intensifs qui décrivent le système dont seulement $c + 2 - \phi$ sont indépendants. On appelle variance (ν) le nombre de paramètres intensifs indépendants qui décrivent le système de ϕ phases à l'équilibre et la règle des phases :

$$\nu = c + 2 - \phi$$

Variance et notion de tampon (pas de liberté pour faire varier T, à P constante, avant la disparition d'une phase, e.g. courbe de fusion/dévolatilisation).

II.- Méthodes d'acquisition des grandeurs thermodynamiques et diagrammes de phase

- Entropie et calorimétrie adiabatique à basse température
 - Principe
 - Ordre – désordre et entropie résiduelle



Kozliak & Lambert (2008)

- Enthalpie : dissolution à haute température
 - Calibration
 - Formation à partir des oxydes versus éléments
 - Cycle thermodynamique
- Diagrammes de phase et grandeurs thermodynamiques
 - Application de la règle des phases

Exercice 4 :

Indiquer sur la Figure 2 (diagramme d'un corps pur) les variances et les contraintes sur G de ce corps dans ses différents états. Ne pas oublier de tracer les extensions métastables.

Décrire la nature des phases sur le diagramme de la Figure 3 en suivant les trajets 40 et 90% massique de Pb.

Commenter le diagramme de phase de l'antigorite ferreuse à 10% (Figure 4, pente des courbes – variance des champs etc. ...).

$$V = C + 2 - \phi$$

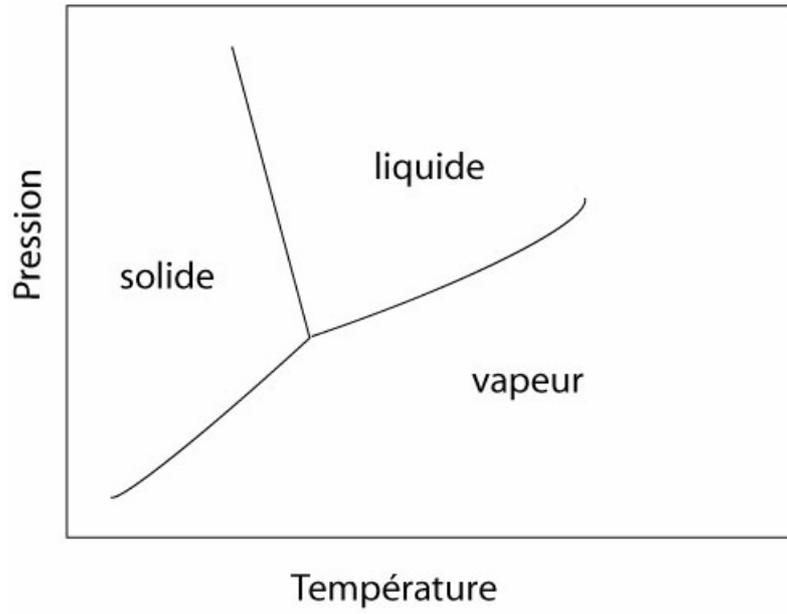


Figure 2 : diagramme de phase de l'eau

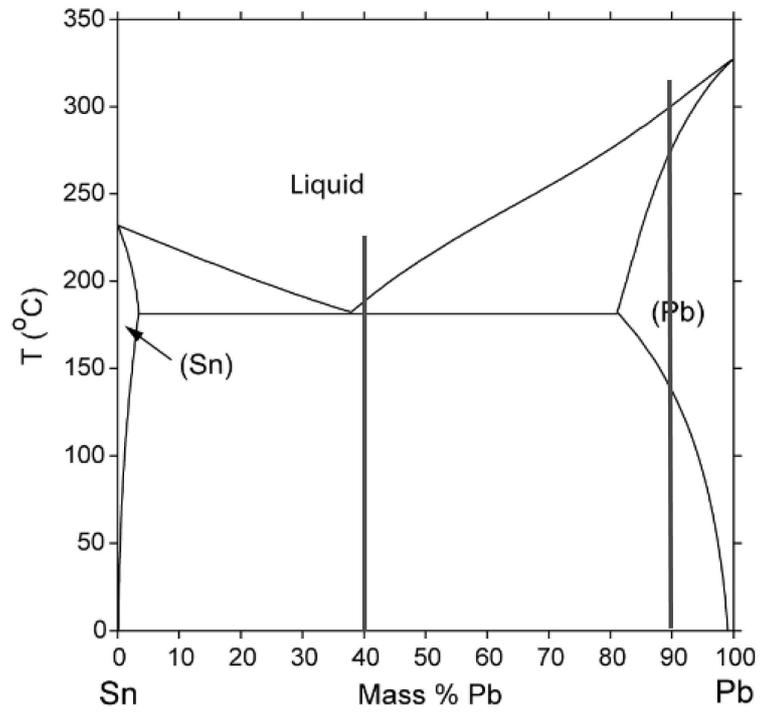


Figure 3 : Diagramme de phase binaire Sn – Pb

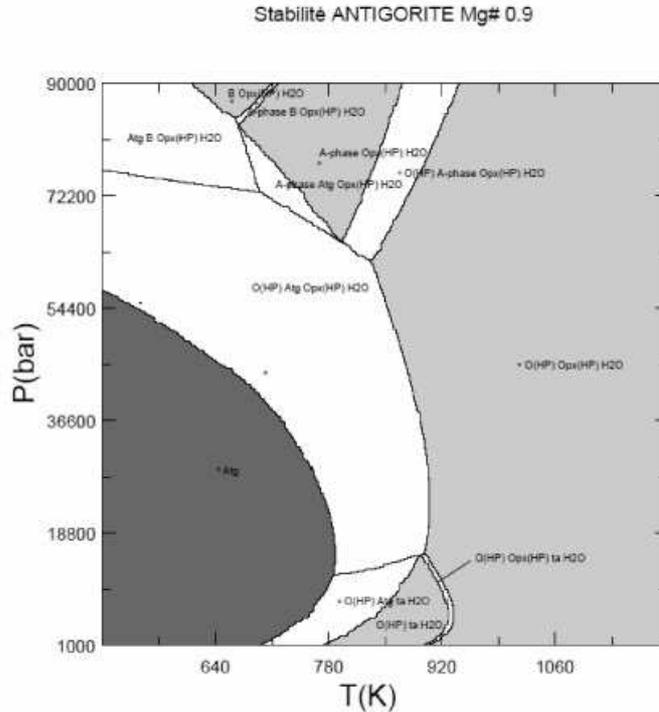


Figure 4 : Diagramme de stabilité de l'antigorite (serpentine) avec 10 % molaire de Mg substitué par Fe (Atg : Antigorite, O(HP) : olivine, Opx(HP) : orthopyroxene, ta : talc).

III.- Vers une application au milieu naturel, développement de la notion de potentiel chimique : activité, fugacité et constante d'équilibre

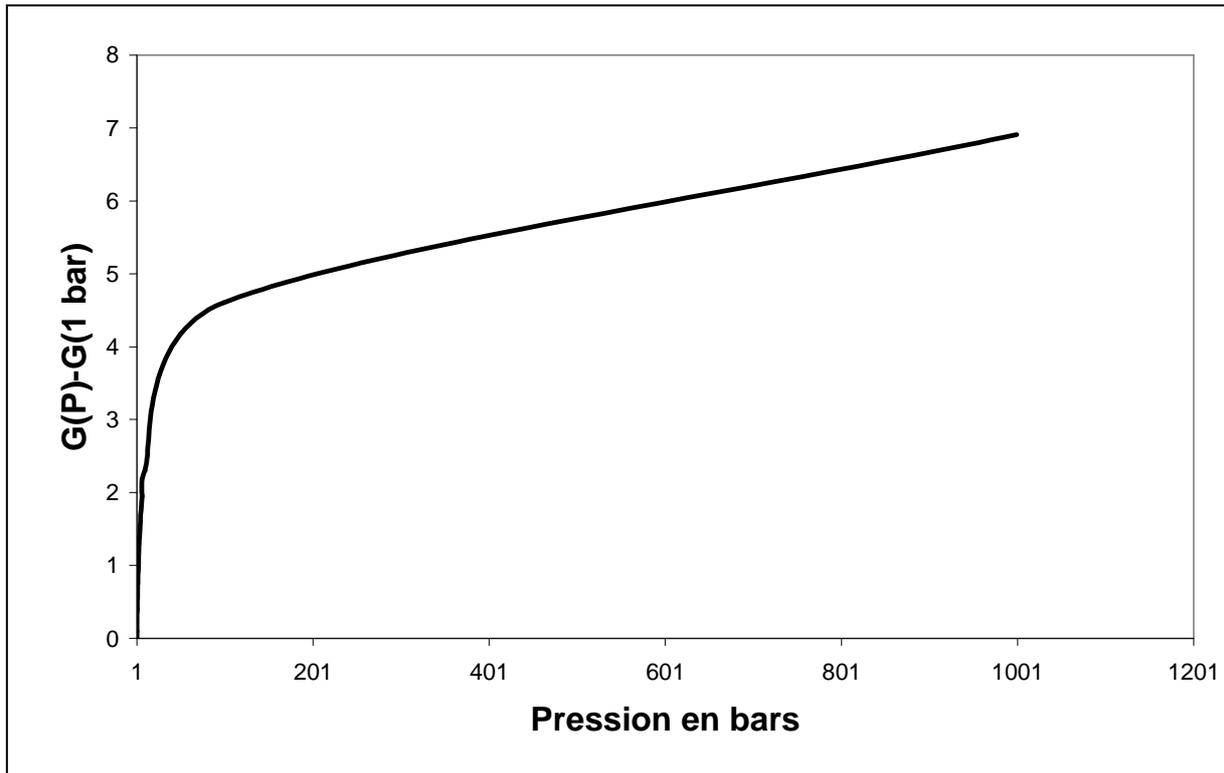
- Fugacité, pression, pression partielle, quelles différences ?

Prenons l'exemple d'un gaz parfait qu'on comprime alors :

$$dG = VdP = \frac{RT}{P} dP = RTd \ln P$$

La variation de son Energie Libre de Gibbs entre la pression P1 et P2 est donc :

$$G_{P2} - G_{P1} = RT \ln \frac{P2}{P1}$$



Pour un gaz réel, on définit, par analogie, la relation :

$$dG = RT d \ln f$$

Si bien que pour un gaz parfait, $f = P$.

On notera que $\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P}\right) = 1$

$$G(T, P_2) - G(T, P_1) = RT \ln \frac{f_{P_2}}{f_{P_1}}$$

La fugacité est une grandeur qui se détermine à partir de mesures de volumes molaires / densité avec T et P, c'est une propriété physique du système dont l'unité est le bar.

L'activité (d'un gaz) n'a, quant à elle, de sens que par rapport à un état de référence (°) tel que

$$\mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T_{ref}, P_{ref}) = RT \ln(a_i)$$

On voit que si $T_{ref} = T; P_{ref} = 1 \text{ bar (idéal)}$ (c-a-d le gaz considéré comme idéal à T, 1 bar)

$$\text{alors } \mu_i(T, P) - \mu_i^\circ(T_{ref}, P_{ref}) = RT \ln(f_i) \text{ et } a_i = f_i$$

Dans un mélange de gaz parfaits, on définit la pression partielle d'un gaz i en fonction de sa fraction molaire : $P_i = x_i P_{totale}$

Pour un mélange de gaz réels, $P_i = \frac{f_i}{\gamma_i}$ et $f_i = \gamma_i P_i = \gamma_i x_i P_{totale}$

Exercice 6

Soit une transformation polymorphique $A = B$, la courbe $G_A = G_B$ est reportée sur la Figure 5.

- quelle est la phase de plus grand volume molaire ?
- quel est le signe de $S_B - S_A$ à la transition ?
- Comment la courbe de transition évolue si on abaisse l'activité B (B n'est plus alors un corps pur) ?

- Synthèse (Figure 6)

- Calculer $(\mu_A - \mu_A^\circ)^{solide}$ dans la solution solide $A_{0.5}B_{0.5}$ considérée comme idéale (état standard = A pur à T et P).
- Calculer $(\mu_A - \mu_A^\circ)$ en solution en considérant comme état de référence une solution hypothétique de A de molalité 1 mol/l à T et P et une molalité de 10^{-2} mol/l pour A en solution.
- Calculer $(\mu_A - \mu_A^\circ)$ pour la phase gazeuse de fugacité 10^{-5} (état standard : pur A idéal à T, 1 bar).

On prendra $T = 25^\circ\text{C}$.

-Commenter le signe de ses différences.

- En considérant, l'équilibre entre ces trois phases de A, calculer

$$(\mu_A^{\circ\text{liquide}} - \mu_A^{\circ\text{solide}}), (\mu_A^{\circ\text{liquide}} - \mu_A^{\circ\text{gaz}}) \text{ et } (\mu_A^{\circ\text{gaz}} - \mu_A^{\circ\text{solide}}).$$

- Constante d'équilibre et activité

- Définir K pour la réaction $A = B$ de l'exercice 6.

- Montrer que $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, prendre l'exemple de l'équilibre magnétite – hématite et montrer l'effet d'une augmentation de la $f\text{O}_2$. Prendre l'exemple de la dissolution de la calcite et montrer l'effet de la $p\text{CO}_2$

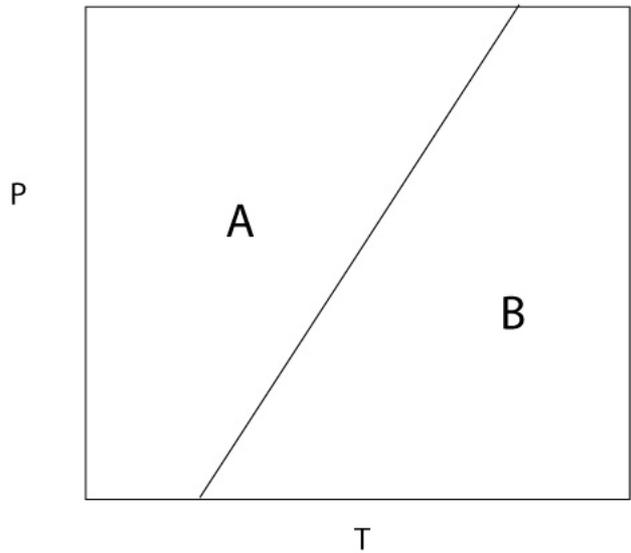


Figure 5 : diagramme de phase d'une transition polymorphique

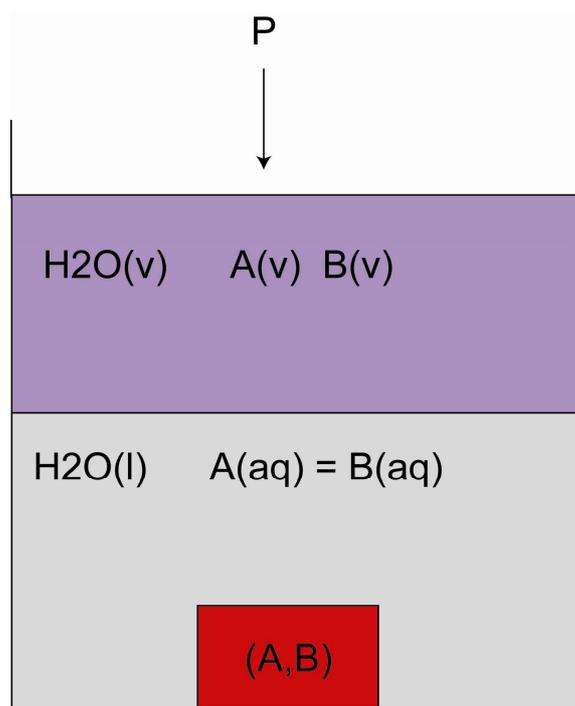
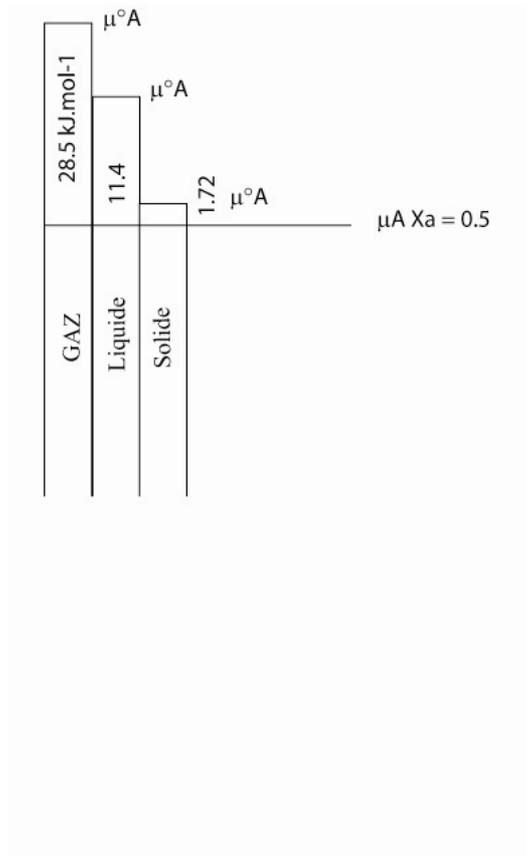


Figure 6 : Equilibre solution-solide, ions aqueux, gaz (égalité des potentiels chimiques et état de référence) ; corrigé en ci-après.



Ouvrage utilisé pour la rédaction de ce cours : Thermodynamics of natural systems by Greg Anderson ; Cambridge, Second Edition.