

Le Système en Evolution

cours inspiré de:

H-Prépa Thermodynamique chimique, 2ème année,

A. Durupthy, C. Mesnil et T. Zobiri, ed Hachette, 1996

PLAN

pour un lien direct, cliquer sur l'étoile

1. Système à réaction unique
 - 1.1 Fonctions d'état et entropie
 - 1.2 Affinité chimique
 - 1.3 Relation de De Donder
 - 1.4 Evolution d'un système en réaction unique
2. Système à réactions simultanées
 - 2.1 Condition d'évolution et d'équilibre
 - 2.2 Condition d'équilibre
 - 2.3 Condition d'évolution hors de l'équilibre
 - 2.4 Réactions couplées

1. Système à Réaction Unique

1.1. Fonctions d'état et entropie

Soit un système fermé $G = H - TS = U + PV - TS$

$$dG = dU + PdV + V dP - TdS - SdT \quad (\text{par définition})$$

1er principe: $dU = \delta W + \delta W' + \delta Q$

$\delta W = -P_e \cdot dV$ = travail des forces de pression extérieure

$\delta W'$ = travail des forces autres que les forces de pression

δQ = quantité de chaleur transférée

2ème principe: $dS = \delta_e S + \delta_i S = \delta Q/T + \delta_i S$

$\delta_i S$ = entropie créée dans le système

Fonctions d'état et entropie

$$dG = -P_e \cdot dV + \delta W' + \delta Q + PdV + V dP - T(\delta Q/T + \delta_i S) - SdT$$

si $P_e = P_{\text{syst}}$

de même

$$dG = - SdT + VdP - T\delta_i S + \delta W'$$

$$dU = -PdV + TdS - T\delta_i S + \delta W'$$

$$dH = VdP + TdS - T\delta_i S + \delta W'$$

$$dF = - PdV - SdT - T\delta_i S + \delta W'$$

1.2 Affinité chimique

Soit un système fermé, de composition variable:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dn_i = \alpha_i d\xi \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \alpha_i d\xi$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \alpha_i \mu_i \quad dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

L'affinité chimique d'une réaction à la pression P , à la température T et à l'avancement ξ est définie par:

$$\mathcal{A}(T,P,\xi) = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = - \Delta_r G = - \sum_i \alpha_i \mu_i \quad \text{J. mol}^{-1}$$

\mathcal{A} est la fonction d'état attachée à la réaction chimique.

1.3 Relation de De Donder

$$dG = -SdT + VdP - T\delta_i S + \delta W'$$

$$dG = -SdT + VdP + \Delta_r G d\xi$$

$$\Delta_r G d\xi = -T\delta_i S + \delta W'$$

$$\text{pour } \delta W' = 0 \quad - \Delta_r G d\xi = \mathcal{A}(\xi) d\xi = T\delta_i S$$

= relation entre l'affinité d'une réaction et l'entropie créée

La création d'entropie à l'intérieur d'un système est positive ou nulle. Elle est due aux phénomènes irréversibles qui accompagnent la transformation.

transformation irréversible (réelle): $\delta_i S > 0$

transf. réversible (fictive): le système reste en équilibre: $\delta_i S = 0$

1.4. Evolution d'un système en réaction unique

$$- \Delta_r G d\xi = \mathcal{A}(\xi) d\xi = T \delta_i S$$

Le système évolue naturellement quand $\delta_i S > 0$

donc quand $\Delta_r G d\xi < 0$ ou $\mathcal{A}(\xi) d\xi > 0$

Un système dont l'affinité chimique est positive, évolue dans le sens qui correspond à une augmentation de l'avancement ($d\xi > 0$): →

1.5. Equilibre d'un système en réaction unique

Le système n'évolue plus quand: $\delta_i S = 0$

$$\Delta_r G d\xi = 0 \quad \text{ou} \quad \mathcal{A}(\xi) d\xi = 0 \quad \text{soit} \quad \Delta_r G = 0 \quad \text{ou} \quad \mathcal{A} = 0$$

2. Système à Réactions simultanées

2.1. Condition d'évolution et d'équilibre

Soit un avancement ξ_j pour la réaction j , aux constituants i .

L'enthalpie libre du système est fonction de T , P et des ξ_j .

$$dG = - SdT + VdP + \sum_j \Delta_r G_j \cdot d\xi_j$$

$$\Delta_r G_j = \sum_i \alpha_i \mu_i = - \mathcal{A}_j \text{ (affinité chimique de la réaction } j)$$

$$[dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot \alpha_i \cdot d\xi]$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \Delta_r G \cdot d\xi]$$

$$dG = - SdT + VdP - T\delta_i S \quad (\text{par définition avec } \delta W' = 0)$$

$$\text{donc: } \delta_i S = - (\sum_j \Delta_r G_j \cdot d\xi_j) / T = (\sum_j \mathcal{A}_j \cdot d\xi_j) / T$$

Le système évolue quand $\delta_i S > 0$, donc quand:

$$\sum_j \mathcal{A}_j \cdot d\xi_j \geq 0 \quad \text{ou} \quad \sum_j \Delta_r G_j \cdot d\xi_j \leq 0$$

2.2. Condition d'équilibre

Dans un système à l'équilibre, $\delta_i S = 0$, donc:

$$\mathcal{A}_j = -\Delta_r G_j = -\sum_i \alpha_i \mu_i = 0$$

Dans un système à réactions simultanées, en équilibre, l'affinité chimique \mathcal{A}_j est nulle: $\mathcal{A}_j = 0$

L'enthalpie libre de réaction G_j est nulle: $\Delta_r G_j = (\partial G_j / \partial \xi_j)_{T,P} = 0$

2.3. Condition d'évolution hors de l'équilibre

Le système évolue naturellement quand: $\sum_j \mathcal{A}_j \cdot d\xi_j > 0$

Il y a un **couplage thermodynamique** de la réaction j avec les autres réactions simultanées.

ex: pour 2 réactions, il faut: $\mathcal{A}_1 \cdot d\xi_1 + \mathcal{A}_2 \cdot d\xi_2 > 0$

soit: $\mathcal{A}_1 \cdot d\xi_1 < 0$ et $\mathcal{A}_2 \cdot d\xi_2 > 0$

ou $\mathcal{A}_1 \cdot d\xi_1 / dt < 0$ et $\mathcal{A}_2 \cdot d\xi_2 / dt > 0$ (J. mol⁻¹.mol.s⁻¹=J.s⁻¹)

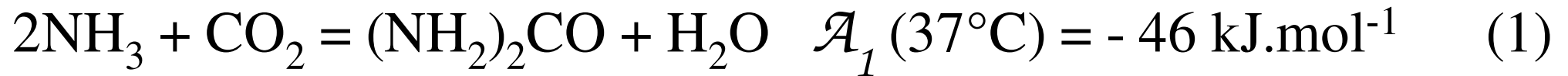
Soit les 2 réactions qui évoluent dans le sens 1: → ;

et $\mathcal{A}_1 < 0$ et $\mathcal{A}_2 > 0$. Pour que le système puisse évoluer, il faut que

la **puissance fournie par la réaction 2** soit au moins égale à la puissance reçue par la réaction 1.

2.4 Réactions couplées

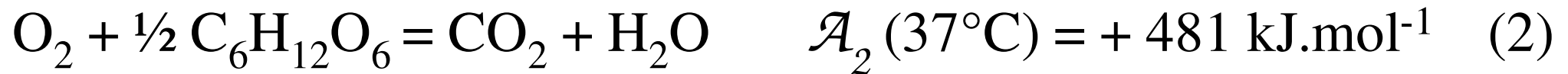
Soient les deux équations bilan:



Cette synthèse de l'urée ne peut se faire seule:

$\mathcal{A}_1 < 0$ donc la réaction évolue dans le sens \leftarrow .

Mais elle peut avoir lieu quand elle est **couplée** avec la combustion enzymatique du glucose:



car la puissance de (2) > puissance nécessaire à (1).