

8.1 Application du premier principe à la transformation chimique

- Réaction modèle $\sum_i \nu_i A_i = 0$, ν_i coefficients stœchiométriques algébriques ;
- **Premier principe** : Pour évolution à P fixée (fréquent pour réaction chimique) $\Delta H = Q$
- Enthalpie de réaction $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P,T}$
- À T et P fixées, $\Delta H = \Delta_r H \xi \simeq \Delta_r H^0 \xi$.
- **Déterminer** : En pratique :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (\text{Loi de Hess})$$

- **Prévoir** : $\Delta_r H > 0 \Leftrightarrow$ Réaction endothermique (Reçoit de l'énergie)
 $\Delta_r H < 0 \Leftrightarrow$ Réaction exothermique (Fournit de l'énergie)
- **Evaluer** : $P = \text{cte}$, Réacteur adiabatique $\Rightarrow Q = 0$, mélange initial à T_0 , milieu réactionnel final à T_f
 Passage intermédiaire avec réactifs et produits comme dans l'état final mais à T_0 : $\Delta H_1 = \Delta_r H^0(T_0) \xi_f$
 Deuxième étape : variation de température sans transformation chimique : $\Delta H_2 = \sum n_i C_{pm,i} (T_f - T_0)$ (Les n_i sont les quantités de matières de toutes les espèces en présence dans l'état final)
 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ permet de déterminer T_f
- **Mettre en oeuvre** : Calorimétrie : mesure de C_{cal} (capacité thermique du calorimètre et de ses accessoires, ou de la masse en eau m_e telle que $C_{cal} = m_e c_e$ à l'aide de deux masses d'eau à températures différentes. Puis mesure de la variation de températures lors de la réaction chimique étudiée.

8.2 Application du second principe à la transformation chimique

- **Enthalpie libre** : $G = H - TS$
- **Justifier** : À (P, T) fixé, le système évolue spontanément de façon à faire diminuer G car $\Delta G = -TS^c$.
- **Citer** : $dG = V.dP - S.dT + \sum_i \mu_i dn_i$ avec T, P, μ_i intensives, V, S, n_i extensives.
- **Définir** : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j \neq n_i}$

- **Donner** : $\mu(T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(a)$ avec a l'activité.
- **Exprimer** : $G(T, P, n) = n\mu(T, P)$ pour un seul corps pur
- **Exprimer** : $G(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_i \nu_i \mu_i$ mélange réactionnel.

malheureusement d'après Paul
quid d'après

G est le potentiel thermodynamique pour les transformations isothermes, isobares et spontanées

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$= \Delta H - T_{ext} \Delta S$$

$$= Q - T_{ext} \Delta S$$

ou $\Delta S = \sum_i S^e + S_c$ $\downarrow S_c \geq 0$ = 0 si réversible
 $\frac{Q}{T_{ext}} \geq 0$ spontané

$\Delta G = -T_{ext} \Delta S^c$

G ne peut que décroître. A l'équilibre G est minimal \Rightarrow potentiel thermodynamique.

Thermodynamique

état

$dG = V dP - S dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$

○ : interne
○ : externe

Défini

potentiel chimique $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

corps pur $a_i = 1$
 solvant $a_i = 1$
 gaz parfait seul $a_i = \frac{P}{P^0}$
 gaz dans un mélange idéal de gaz parfait
 $a_i = \frac{P_i}{P} = x_i \frac{P}{P^0}$
 Solub $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

Exprimer

$G = \sum_i \mu_i n_i$

$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$

↑ activité de i gaz dans un mélange idéal de gaz parfait

Exprimer

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

$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ nombre stoechiométrique associé à l'espèce i

cher

$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \left(\sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi = \Delta_r G d\xi = -T_{ext} dS^c$

$dS^c = - \frac{\Delta_r G}{T_{ext}} d\xi$

pression

à T et P fixe $dG < 0$
 $\Delta_r G \times d\xi < 0$
 $\Rightarrow \nu_i \Delta_r G > 0 \Rightarrow d\xi < 0$
 $\Rightarrow \xi \downarrow$
 \Rightarrow vers 2
 $\nu_i \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ vers 1

$dG = \Delta_r G d\xi$ à T, P fixes.

déterminer

$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0$

$R_3 = dR_2 + R_1 \times \beta$

$\Delta_r G_3^0 = d\Delta_r G_2^0 + \Delta_r G_1^0 \times \beta$

la variation de

interpréter l'opération

$\Delta_r S^0$ mesure de désordre \Rightarrow + de désordre $\Delta_r S^0 > 0$

Si présence de gaz $\Delta_r S^0$ est essentiellement liée à ΔV_{gaz}

$(S_m^{0, gaz} \gg S_m^{0, liquide} > S_m^{0, solide})$
 $\frac{12}{100} \approx 200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

defini $\Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_r) > 0 \Rightarrow d\xi < 0$
 $< 0 \Rightarrow d\xi > 0$

$K^\circ(T)$ est la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre.

équilibre quand $\Delta_r G^\circ + RT \ln(Q_{\text{réact}}) = 0$

$K^\circ = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$ $\Delta_r G^\circ = RT \ln K^\circ(T) = 0$

$Q_r = \prod a_i^{\nu_i}$

pression $\Delta_r G > 0 \Rightarrow Q_r > K^\circ$
 $\xi \downarrow$ $Q_r \downarrow$ pour descendre à la valeur K°

$Q_r < K^\circ$ évolution dans le sens de la réaction jusqu'à atteindre $K^\circ(T)$

enthalpie Loi de Van 't Hoff $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$

$\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ(T)} \right)$

déterminer. Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham $\Delta_r H^\circ = \text{cte}$

$\Rightarrow \ln K^\circ(T_2) = \ln K^\circ(T_1) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

déterminer. Si $R_3 = \alpha R_1 + \beta R_2$ $\Delta_r G^\circ = \alpha \Delta_r G^\circ_1 + \beta \Delta_r G^\circ_2$

$+ RT \ln K_3^\circ = \alpha RT \ln K_1^\circ + \beta RT \ln K_2^\circ \Rightarrow K_3^\circ = K_1^{\alpha} K_2^{\beta}$

déterminer. Si réaction totale \rightarrow ξ déterminé par le réactif limitant

déterminer via tableau d'avancement: si équilibre chimique (à exprimer en fonction

reconnaitre variables à prendre en compte:
 - solide liquide gazeux
 - gaz

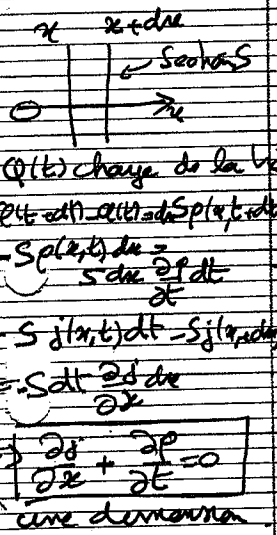
de ξ , ou d'un rendement, ou d'un taux de conversion, ou des pressions partielles (atmosphères, ...)

ressorts

développer

Les Equations de Maxwell.

● Principe de conservation de la charge: Formulation locale.



$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Savoir l'établir en coordonnées cartésiennes dans le cas à une dimension.

$Q(t)$ charge de la bande à t
 $Q(t+dt) - Q(t) = \int_{x+dx}^{x} \rho(x,t+dt) dx - \int_{x+dx}^{x} \rho(x,t) dx$
 $= - \int_{x+dx}^{x} \frac{\partial \rho}{\partial t} dx dt$
 $= - \int_{x+dx}^{x} j(x,t) dt = - \int_{x+dx}^{x} j(x,t) dx dt$
 $= - \int_{x+dx}^{x} \frac{\partial \rho}{\partial t} dx dt$
 $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0$
 une dimension

Cas général: On raisonne sur un volume élémentaire dV , densité volumique de charge $\rho(t) \Rightarrow$ charge $Q(t) = \rho(t) dV$

Alors dI le courant sortant;

$$dI = - \frac{\partial Q}{\partial t} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} dV$$

$$\hookrightarrow = \text{div}(\vec{j}) dV$$

d'où $\text{div}(\vec{j}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ \square

● Equations de Maxwell formulation locale et intégrale:

- Dans les cas:
- Génériques
 - de l'ARQS
 - de la statique
- Savoir passer de local à intégral: Théorèmes de Stokes et Ostrogradski

	Formulation locale	Formulation intégrale
Maxwell - Gauss	$\text{div } \vec{E} = \frac{\rho(t)}{\epsilon_0} / \frac{\rho(t)}{\epsilon_0} / \frac{\rho}{\epsilon_0}$	Théorème de Gauss: $\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_S(t)}{\epsilon_0} / \frac{Q(t)}{\epsilon_0} / \frac{Q_S}{\epsilon_0}$
Maxwell - Faraday	$\text{rot } \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} / - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} / \vec{0}$	Loi de Faraday: $\oint_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = - \frac{d\Phi}{dt} / - \frac{d\Phi}{dt} / 0$
Maxwell - Flux	$\text{div } \vec{B} = \vec{0} / \vec{0} / \vec{0}$	\vec{B} est à flux conservatif
Maxwell - Ampère	$\text{rot } \vec{B} = \mu_0(\vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) / \mu_0 \vec{j} / \mu_0 \vec{j}$	Théorème d'Ampère $\oint_{\Gamma} \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 \left(I(t) + \epsilon_0 \frac{dQ}{dt} \right) / \mu_0 I(t) / \mu_0 I$
\hookrightarrow Couplage temporel de \vec{E} et \vec{B} $\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} / \Delta \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \vec{0} \implies$		propagation d'ondes électromagnétiques

Cohérence avec l'équation de conservation de la charge?

$$0 = \text{div } \text{rot } \vec{B} = \mu_0 \text{div } \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial (\text{div } \vec{E})}{\partial t} \quad (\text{M.A.})$$

$$\rightarrow \text{div } \vec{j} + \epsilon_0 \frac{\partial \rho_{\text{ext}}}{\partial t} = 0 \quad (\text{M.G.})$$

$$\rightarrow \boxed{\text{div } \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0}$$

• Equations de propagation des champs dans une région vide de charges et de courants:

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

$$\Delta \vec{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \vec{0}$$

→ Savoir les établir:

1. Appliquer $\text{rot } \text{rot}$
2. $\text{rot } \text{rot} = \text{grad } \text{div} - \Delta$
3. Equat° de Maxwell
4. $\frac{1}{c^2} = \mu_0 \epsilon_0$ ☑

• Equation de Poisson et équation de Laplace de l'électrostatique

$$\Delta V = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{Poisson})$$

$$\Delta V = 0 \quad (\text{Laplace, dans un milieu vide de charge})$$

→ Savoir les établir:

1. $\vec{E} = -\text{grad } V$
2. Maxwell - Gauss
3. $\text{div grad} = \Delta$. ☑

Rappel: Théorème de Stokes

$$\iint_{\Sigma} \text{rot } \vec{A} \cdot d\vec{S} = \oint_{\partial \Sigma} \vec{A} \cdot d\vec{l}$$

théorème

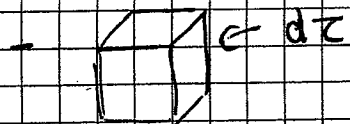
Théorème d'Ostrogradski:

$$\iiint_V \text{div } \vec{A} \cdot d\vec{C} = \oint_{\partial V} \vec{A} \cdot d\vec{S}$$

théorème

4.4 Energie du champ électromagnétique

* Etaler et utiliser



$$d\mathcal{P} = d\vec{P} \cdot \vec{n}(M, t) = P \vec{n} \cdot \vec{E}' d\tau = \vec{j} \cdot \vec{E}' d\tau$$

- densité volumique de puissance cédée par le champ aux charges

$$\boxed{\mathcal{P}_V = \vec{j} \cdot \vec{E}'}$$

- si $\mathcal{P}_V > 0$ le champ électromagnétique perd de l'énergie
- si $\mathcal{P}_V < 0$ le champ électromagnétique gagne de l'énergie

* Analyser : Dans le cas de milieu ohmique \Rightarrow peut appliquer la loi d'Ohm locale ($\vec{j} = \sigma \vec{E}'$)

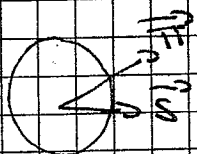
$$\text{donc } \mathcal{P}_V = \sigma E'^2 \geq 0$$

\Rightarrow le champ électromagnétique ne peut que céder de la puissance au conducteur.

* Citer ordre de grandeur des flux énergétiques moyens :
 - Flux solaire $1,5 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ - laser $1 \text{ MW} \cdot \text{m}^{-2}$

* Utiliser : vecteur de Poynting $\boxed{\vec{\Pi} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \wedge \vec{B}}$ (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

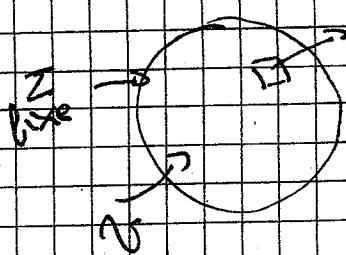
le flux de $\vec{\Pi}$ à travers une surface S orientée est égal à la puissance électromagnétique traversant S et compté positivement suivant l'orientation de S .



$$\boxed{\iint \vec{\Pi} \cdot d\vec{S} = \text{puissance}}$$

* Effectuer

- bilan d'énergie sous forme locale / globale



variation d'énergie électromagnétique de V entre t et $t+dt$

$$E_{em}(V) = \iiint_{V} u_{em}(M, t) d\tau$$

$$d\vec{E} = \vec{E}_{em}(t+dt) - \vec{E}_{em}(t) = \left(\iiint_V \frac{\partial \vec{u}_{em}}{\partial t} d\vec{u} \right) dt = - \oint_E \vec{\Pi} \cdot d\vec{S} + \iiint_V -\vec{j} \cdot \vec{E} d\vec{u}$$

Et on utilise le théorème d'Ostrogradsky.

* Interprétation :

Equation locale de Poynting

$$\boxed{\frac{\partial \vec{u}_{em}}{\partial t} + \text{div} \vec{\Pi} = -\vec{j} \cdot \vec{E}}$$

- $\frac{\partial \vec{u}_{em}}{\partial t}$: terme de stockage.
- $\text{div} \vec{\Pi}$: terme de transfert
- $-\vec{j} \cdot \vec{E}$: terme de production (algébrique)