

Thermochimie Chap.2 – Enthalpie libre et potentiel chimique

1. Identités thermodynamiques du corps pur

- 1.1. Première identité thermodynamique (associée à U)
- 1.2. Définition générale de la température et de la pression en thermodynamique
- 1.3. Deuxième identité thermodynamique (associée à H)
- 1.4. Intérêt de ces relations

2. L'enthalpie libre G : un potentiel thermodynamique

- 2.1. Rappels sur la notion de « potentiel » en physique
- 2.2. Définition de l'enthalpie libre – T et P : variables naturelles de G
- 2.3. Relation entre ΔG et l'entropie créée
- 2.4. G potentiel thermodynamique – Conditions d'évolution et d'équilibre

3. Potentiel chimique d'un constituant physico-chimique

- 3.1. Définition du potentiel chimique – Expression de dG d'un mélange
- 3.2. Expressions de $\mu(T, P)$ d'un corps pur
- 3.3. Expressions de $\mu_i(T, P)$ d'un constituant en fonction de son activité dans un mélange

Intro : Les *identités thermodynamiques* sont un outil mathématique puissant pour calculer des variations de fonctions d'état. Elles permettent aussi d'exprimer la différentielle des fonctions d'état en fonction des variables d'état, mettant ainsi en évidence un *appariement entre grandeur extensive et grandeur intensive*.

L'enthalpie libre est une nouvelle fonction d'état plus adaptée à l'étude des réactions chimiques. On montre qu'elle joue « le rôle d'un potentiel » dans le cas des évolutions non provoquées par une sollicitation mécanique ou thermique : les réactions chimiques monothermes et monobares. Elle permet aussi de définir *les potentiels chimiques*, dont on peut dire qu'ils jouent un rôle similaire au potentiel électrique en électrocinétique.

1. Identités thermodynamiques du corps pur

1.1. Première identité thermodynamique (associée à U)

Si l'on considère un corps pur au cours d'une évolution réversible et soumis uniquement au travail des forces de pression, on peut établir la relation suivante :

Identité thermodynamique relative à U

$$dU = TdS - PdV$$

➤ (*Facultatif*) Le démontrer à partir du 1^{er} principe appliqué à une transformation élémentaire réversible

On remarque l'appariement entre les couples de variables (extensive, intensive) suivants : V et P ; S et T
On retrouvera ce « lien » entre paramètres intensif et extensif dans toutes les identités thermodynamiques.

Remarque : Puisqu'il s'agit de l'expression d'une variation de fonction d'état, cette égalité reste vraie quelque soit la transformation envisagée. Elle est donc *toujours valable*. Par contre, l'identification $\delta W = -PdV$ et $\delta Q = TdS$ n'est valable que pour une évolution réversible.

1.2. Définition générale de la température et de la pression en thermodynamique

On remarque que la 1^{ère} identité thermodynamique suggère de considérer l'énergie interne $U(S, V)$ comme une fonction de S et V . Dans une étude plus approfondie de la thermodynamique, on montre même que c'est la façon la plus intéressante d'exprimer l'énergie interne, celle dont on peut tirer le plus de conséquences théoriques.

Par identification avec la définition de la différentielle de $U(S, V)$, on peut écrire :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

En thermodynamique, ces relations peuvent être prises comme *définitions thermodynamiques* de la pression et de la température. On peut montrer que dans le cas simple du gaz parfait étudié en PCSI, ces définitions s'identifient à la pression cinétique et à la température cinétique (définitions que nous avons toujours utilisées jusqu'à présent). L'intérêt de ces deux nouvelles définitions est qu'elles sont plus générales : elles peuvent s'appliquer à des systèmes plus « exotiques » que ceux que nous utilisons habituellement : gaz parfait ou phases condensées indilatables incompressibles.

1.3. Deuxième identité thermodynamique (associée à H)

➤ Déterminer l'identité thermodynamique faisant intervenir H à la place de U

Remarques :

- on note que S et P apparaissent comme les variables de la fonction d'état $H(S, P)$
- les couples de variables (intensive/extensive) sont encore les mêmes (T, S) et (P, V)
- méthodes apprentissage : connaître par cœur l'identité thermo avec U et retrouver toutes les autres
- ces deux identités thermo doivent être complétées si le système n'est pas un corps pur (cf. plus loin)

1.4. Intérêt de ces relations

*Ces deux identités permettent généralement de **calculer la variation d'entropie** entre l'état initial et l'état final*

- Déterminer ΔS d'un gaz parfait subissant un échauffement isochore, en fonction de T_{init} et T_{fin}
- (*Facultatif*) Idem mais pour un échauffement isobare
- (*Facultatif*) Déterminer la variation d'entropie d'une phase condensée indilatable incompressible
- Démontrer une des lois de Laplace (GParfait en évolution isentropique) grâce à une identité thermo

Remarque : On utilisera les identités pour démontrer certaines relations du cours par la suite, mais les exemples de calculs de ΔS ne tomberont probablement pas à CCP-E3A (suite à la réforme 2014).

2. L'enthalpie libre G : un potentiel thermodynamique

Cette section n'est plus limitée aux corps purs, mais est valable quelque soit la nature du système chimique. On introduit une nouvelle fonction d'état, plus adaptée à l'étude des réactions chimiques. C'est la notion clef qui nous permettra de démontrer un grand nombre de résultats admis en PCSI, en thermodynamique comme en chimie.

2.1. Rappels sur la notion de « potentiel » en physique

L'étude d'un point matériel soumis à des forces conservatives a été facilitée par l'introduction d'un champ scalaire nommé *énergie potentielle*. Dans le cas unidimensionnel, les diagrammes d'énergie potentielle $E_p(x)$ permettent d'identifier simplement les positions d'équilibre, et de repérer si elles sont stables ou non. Il avait été établi le résultat suivant.

Le point matériel *tend toujours spontanément* à rejoindre les zones de faible énergie potentielle

La même idée a été introduite en électrostatique, avec l'introduction du champ scalaire $V(M)$, d'ailleurs relié au concept d'énergie potentielle électrique. On avait remarqué un résultat similaire à celui énoncé ci-dessus.

Le courant électrique *est toujours spontanément orienté* vers les zones de faible potentiel

D'une certaine manière, la notion de potentiel « remplace » le concept de forces de la mécanique : il permet d'indiquer le sens d'évolution du système, ainsi que les états d'équilibre.

En thermodynamique, l'entropie joue ce rôle de potentiel pour les *systèmes isolés*. L'équilibre est atteint lorsque l'entropie est maximale, et le second principe fournit un critère permettant de déterminer dans quel sens le système va *spontanément évoluer* : vers les états de forte entropie.

En chimie, les systèmes ne sont généralement pas isolés : ils échangent de l'énergie avec l'extérieur, et l'entropie n'est alors plus un potentiel intéressant. Les réactions chimiques n'étant généralement pas provoquées mécaniquement ou thermiquement : elles sont monothermes et monobares (disons isothermes et isobares pour simplifier). Dans ces conditions expérimentales, on va introduire l'enthalpie libre, qui va jouer un rôle de potentiel similaire à celui que joue l'entropie pour les systèmes isolés (ou l'énergie potentielle pour un point matériel). Elle nous permettra d'identifier les états d'équilibre chimique, et fournira un critère simple d'évolution du système chimique dans un sens ou dans l'autre (évolution par réaction chimique).

2.2. Définition de l'enthalpie libre – T et P : variables naturelles de G

Définition de l'enthalpie libre

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

On l'appelle aussi énergie de Gibbs (en J)

- L'enthalpie libre est-elle extensive ou intensive ?
- Etablir l'identité thermodynamique relative à G, dans le cas d'un corps pur (seul cas vu jusqu'à présent)

Remarques :

- les couples de variables (intensive, extensive) sont les mêmes que précédemment
- T et P apparaissent comme les variables naturelles de la fonction G : ça tombe bien, ce sont des paramètres plus facilement accessibles à l'expérimentateur que l'entropie (variables naturelle de U et H)
- dans le cas général d'un système qui n'est pas un corps pur, l'identité thermo doit être complétée

2.3. Relation entre ΔG et l'entropie créée

Par la suite, on fera systématiquement la distinction entre le travail des forces de pression W_p et les autres formes de travail W' . La seule autre forme de travail que nous considérerons est le **travail électrique** (pile et électrolyse).

On considère une situation courante en chimie :

- un système de composition pouvant varier (changement d'état ou réaction chimique)
- en évolution *monotherme* et *monobare* avec *équilibre mécanique et thermique dans l'état initial et final*, que l'on assimilera à **isotherme et isobare** pour simplifier

C'est donc une évolution où l'expérimentateur n'agit pas mécaniquement ou thermiquement pour faire évoluer le système (réaction chimique spontanée, ou réaction chimique forcée par action électrique).

- A l'aide des deux principes de la thermo, exprimer $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$ en fonction de l'entropie créée et du travail W'

2.4. G potentiel thermodynamique – Conditions d'évolution et d'équilibre

- En déduire le résultat énoncé ci-après, sachant que - par définition - une réaction spontanée ne doit pas être déclenchée par un apport extérieur d'énergie (notamment $W' \leq 0 \dots$)

G est un potentiel thermodynamique des réactions spontanées isoT et isoP

Pour une évolution **spontanée isotherme et isobare** :

$$\Delta G < 0$$

Le système tend spontanément vers l'état final qui minimise l'enthalpie libre

Pour ce type de transformations, l'enthalpie libre apparaît donc comme un *potentiel* qui diminue spontanément au cours de l'évolution, l'équilibre étant atteint lorsque G atteint son minimum. On retrouve un résultat similaire à celui d'une bille évoluant dans une cuvette et soumise au champ de pesanteur. G joue pour les systèmes en évolution isotherme et isobare le rôle que l'entropie joue pour les systèmes qui évoluent en étant isolés.

Condition d'équilibre : $dG = 0$

Condition d'évolution : $dG < 0$

3. Potentiel chimique d'un constituant physico-chimique

Ecrire l'expression générale de la différentielle d'une fonction d'état (« identité thermo ») d'un système chimique dont la composition est susceptible de varier nécessite d'introduire les dérivées partielles de la fonction par rapport aux quantités de matière n_i de chaque constituant physico-chimique.

3.1. Définition du potentiel chimique – Expression de dG d'un mélange

Le potentiel chimique est un concept utile lorsque la composition du système varie :

- soit un corps pur changeant d'état
- soit un mélange de différents constituants physico-chimiques : réactions chimiques

Définition du potentiel chimique

Dans le cas d'un mélange, l'enthalpie libre du système total dépend des variables suivantes : $G(T, P, n_i)$.

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

Le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle.

Variation élémentaire de G (cas général \neq corps pur monphasé)

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

Expression de G en fonction des potentiels chimiques (admis)

Du fait de l'extensivité de l'enthalpie libre, on peut montrer que :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

- Dans le cas général, en déduire comment compléter les identités thermodynamiques relatives à U et H , établies précédemment dans le cas particulier du corps pur monphasé
- (Facultatif) Lire la démonstration de la dernière relation sur [ce document pdf](http://ce.document.pdf) (ou tapez sur google : gwenaelm.free.fr/Physique/Physchim/capes/Doc/Julien_Lalande/I2.pdf)

3.2. Expressions de $\mu(T, P)$ d'un corps pur

Potentiel chimique d'un gaz parfait pur (admis)

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Remarque : P/P^0 est appelée l'activité du gaz.

Potentiel chimique d'une phase condensée pure (admis)

$$\mu(T, P) \approx \mu^0(T)$$

3.3. Expressions de $\mu_j(T, P)$ d'un constituant en fonction de son activité dans un mélange

Potentiel chimique d'un constituant (i) d'un mélange idéal de gaz parfait

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

Remarque : P_i est la pression partielle du gaz (i) dans le mélange. Le rapport P_i/P^0 est l'activité de ce constituant.

Potentiel chimique d'un soluté (i) d'une solution diluée idéale

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^0} \right)$$

Remarque : $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le rapport dans le logarithme est l'activité du soluté dans la solution.

Potentiel chimique d'un constituant (i) d'un mélange condensé idéal

$$\mu_i(T, P, n_j) = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i)$$

Remarque : x_i est la fraction molaire du constituant, c'est aussi son activité dans le cas d'un mélange condensé.

On pourra retenir la formule générale en fonction de l'activité a_i du constituant au sein du mélange.

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

2. Potentiel thermodynamique	
Enthalpie libre d'un système.	Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
3. Identités thermodynamiques pour un système monophasé de composition variable	
Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U , H , G . Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
5. Mélanges	
Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique.	Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.