

Cours II : Thermodynamique des systèmes chimiques

2 Enthalpie libre et potentiel chimique

2.1 Définition de la fonction d'état enthalpie libre G

2.1.1 Définition de l'enthalpie libre

Définition :

L'**enthalpie libre, G**, aussi appelée fonction de Gibbs, est une fonction d'état, homogène à une énergie (unité : J). C'est une grandeur extensive définie par :

$$G = H - T.S \quad (1)$$

Remarque :

L'énergie libre, F, aussi appelée fonction de Helmholtz, est une fonction d'état extensive définie par :

$$F = U - T.S$$

2.1.2 Evolution monotherme monobare

Soit un système fermé en contact avec une source thermique ($T_e = \text{constante}$) et mécanique ($P_e = \text{constante}$). Le système est en équilibre avec le milieu extérieur aux états initiaux et finaux. Soit W' , le travail autre que celui des forces de pression (ex : électrique).

L'évolution monotherme et monobare se traduit par :

$$\text{- Premier principe : } \Delta U = W + W' + Q = -P_e \Delta V + W' + Q \Rightarrow Q = \Delta U + P_e \Delta V - W'$$

$$\text{- Second principe : } \Delta S = S_e + S_i = \frac{Q}{T_e} + S_i \Rightarrow Q = T_e \Delta S - T_e S_i$$

$$\text{Alors : } \Delta G = \Delta(H - T_e S) = \Delta(U + P_e V - T_e S) = \Delta U + P_e \Delta V - T_e \Delta S = W' - T_e S_i$$

La variation d'enthalpie libre du système correspond au travail échangé dans la **transformation monotherme monobare réversible** (donc isotherme et isobare).

$$S_i = 0 \Rightarrow \Delta G = W'$$

Pour une **transformation irréversible**, l'énergie que peut fournir le système au milieu extérieur ne peut excéder la diminution de son enthalpie libre.

$$S_i > 0 \Rightarrow \Delta G < W'$$

Remarque :

La plupart du temps (hormis réactions d'oxydoréduction), il n'y a pas de travail utile ($W' = 0$).

Pour toute transformation isotherme isobare réversible, l'enthalpie libre du système se conserve.

$$\Delta G = 0$$

Pour toute transformation monotherme monobare irréversible, l'enthalpie libre du système diminue.

La condition d'évolution naturelle d'un système est donc :

$$\Delta G < 0$$

2.2 Différentielle de l'enthalpie libre

2.2.1 Identité thermodynamique

Soit une transformation élémentaire réversible d'un système fermé, sans réaction physico-chimique, au cours de laquelle le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression.

$$\begin{aligned}dG &= dH - d(T.S) \\ &= dU + d(P.V) - d(T.S) \\ &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= VdP - SdT\end{aligned}$$

Pour une **transformation élémentaire sans réaction physico-chimique** :

$$dG = VdP - SdT \quad (2)$$

Remarque :

Cette relation est établie en considérant une transformation réversible. Mais, G étant une fonction d'état, la relation (2) est aussi applicable à toute transformation irréversible partant du même état initial et aboutissant au même état final que la transformation réversible associée.

On peut rappeler les trois autres identités thermodynamiques :

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dF &= -PdV - SdT\end{aligned}$$

On peut réécrire (2) sous la forme :

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT \Rightarrow V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \text{et} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

Exercice : 2.7.1

2.2.2 Relation de Gibbs-Helmholtz

Par définition, en utilisant (1) et (3) :

$$G = H - T.S \Rightarrow H = G + T.S = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

En divisant chaque terme par T^2 :

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P$$

On obtient la **relation de Gibbs-Helmholtz** :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H}{T^2} \quad (4)$$

2.3 Potentiel chimique

2.3.1 Définition

2.3.1.1 Pour un constituant pur

Nous considérons un constituant pur dans une seule phase. Pour le décrire, nous allons utiliser les variables (T, P, n) avec n le nombre de moles du corps pur. La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG(T, P, n) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P, n} dn$$

Définition :

Le **potentiel chimique du corps pur** est défini comme l'enthalpie libre molaire :

$$\mu^*(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} \quad (5)$$

Avec : μ^* = Potentiel chimique en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque :

On définit aussi le potentiel chimique standard dans les conditions standard (sous $P^0 = 1 \text{ bar}$) par :

$$\mu^{*0}(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_T$$

2.3.1.2 Pour un constituant dans un mélange

Soit un système monophasé formé des constituants B_i à la température T et sous une pression P. n_i les quantités des constituants B_i .

Sa différentielle s'écrit donc :

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

Définition :

Le **potentiel chimique μ_i** du constituant B_i dans un mélange comme l'enthalpie libre molaire partielle:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (6)$$

Pour une **transformation élémentaire avec modification de la composition du système** :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

L'application de l'**identité d'Euler** à l'enthalpie libre donne :

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_i \quad (8)$$

2.3.2 Variation du potentiel chimique avec la température

Pour un corps pur d'entropie molaire S_m^* :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P} = -S_m^*$$

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S_m^* \quad (9)$$

Pour un constituant dans un mélange :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S_{m,i} \quad (10)$$

2.3.3 Variation du potentiel chimique avec la pression

Pour un corps pur de volume molaire V_m^* :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = V_m^*$$

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m^* \quad (11)$$

Pour un constituant dans un mélange :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V_{m,i} \quad (12)$$

2.4 Expressions du potentiel chimique

2.4.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

L'équation des gaz parfait nous donne : $PV_m^* = RT$

A température fixée, on obtient : $d\mu = V_m^* dP = RT \frac{dP}{P}$

Soit en intégrant entre la pression du gaz P et la pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$ à la température

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

Définition :

On définit le **potentiel chimique standard du gaz parfait pur** par : $\mu^0(T) = \mu(T, P^0)$

D'où la formulation du **potentiel chimique d'un gaz parfait pur** :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (13)$$

Définition :

Le rapport sans dimension $\frac{P}{P^0}$ est appelé **activité a** du gaz parfait considéré tel que :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln(a) \quad \text{avec} \quad a = \frac{P}{P^0} \quad (14)$$

2.4.2 Potentiel chimique pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits

On part de la même expression que (13) en utilisant la pression partielle P_i du gaz A_i dans le mélange.

On obtient le **potentiel chimique pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits**:

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) \quad (15)$$

Remarque :

L'activité a_i du gaz B_i dans le mélange et la fraction molaire x_i du constituant B_i dans le mélange gazeux sont donnés par :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad \text{et} \quad P_i = x_i P$$

On peut donc réécrire (15) à l'aide de l'activité, de la fraction molaire et du potentiel chimique du constituant B_i pur sous la pression P et à la température T , $\mu_i^*(T, P)$, sous les formes :

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P_i) &= \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{x_i P}{P^0}\right) \\ &= \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) + RT \ln(x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P_i) &= \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \\ \mu_i(T, P_i) &= \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) \end{aligned} \quad (16)$$

Exercice : 2.7.2

2.4.3 Potentiel chimique pour un corps pur condensé

A température fixée, en repartant de l'équation (11), sachant que le volume molaire d'une phase condensée varie peu, on obtient :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m^* \Rightarrow \mu(T, P) = \mu^0(T) + V_m^*(P - P^0) \quad \text{avec} \quad V_m^*(P - P^0) \ll \mu^0(T)$$

Pour un **corps pur condensé**, le **potentiel chimique**, à la température T , sous pression P , peut généralement être confondu avec le potentiel chimique standard de ce corps à la même température. L'activité est alors égale à 1 :

$$\mu(T, P) \approx \mu^0(T) \quad (17)$$

Exemple : Eau liquide à 25°C

On a $V_m = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $P = 11 \text{ bar}$ d'où le terme $V_m^*(P - P^0)$ est égal à $18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ce terme peut généralement être négligé comparé au potentiel chimique standard de la phase condensée (liquide ou solide).

2.4.4 Potentiel chimique pour le solvant et les solutés d'une solution aqueuse idéale diluée

2.4.4.1 Solution liquide (ou solide) idéale

Comme dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits, on retrouve l'expression :

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

Or, pour des espèces condensées, le potentiel chimique ne dépend que très peu de la pression :

$$\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^0(T)$$

On obtient le **potentiel chimique pour les constituants d'une solution liquide (ou solide) idéale** :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad \text{avec} \quad a_i = x_i \quad (18)$$

2.4.4.2 Solution aqueuse idéale diluée

Il s'agit d'un cas particulier de solution liquide idéale.

Le solvant est en large excès, il a nécessairement un comportement idéal avec une fraction molaire tendant vers 1, d'où :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^0(T) \quad (19)$$

Le soluté ne peut plus avoir un comportement idéal puisqu'il ressent essentiellement les interactions avec le solvant.

Définition :

Il faut définir un nouvel état standard pour le soluté : soluté de concentration de référence $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T et dont l'environnement des molécules correspond à une solution infiniment diluée.

A cet état, on associe le **potentiel standard du soluté** B_i : $\mu_{i,c,\infty}^0$

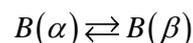
On utilise la concentration du soluté c_i dans la solution dans l'expression de son potentiel chimique.

L'expression du **potentiel chimique pour les solutés d'une solution aqueuse idéale diluée** se met sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_{i,c,\infty}^0(T) + RT \ln(a_i) \quad \text{avec} \quad a_i = \frac{c_i}{c^0}, c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1} \quad (20)$$

2.5 Condition d'équilibre d'un constituant sous plusieurs phases

Soit un système fermé, à température et pression constantes, constitué d'une quantité n d'un corps pur B , en équilibre sous deux phases α et β :



La différentielle de son enthalpie libre s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \mu(\alpha)dn(\alpha) + \mu(\beta)dn(\beta) = \mu(\alpha)dn(\alpha) + \mu(\beta)dn(\beta)$$

Le système étant fermé, on a : $dn = dn(\alpha) + dn(\beta) = 0$

On peut donc réécrire la différentielle de G sous la forme :

$$dG = -\mu(\alpha)dn(\beta) + \mu(\beta)dn(\beta) = [\mu(\beta) - \mu(\alpha)]dn(\beta)$$

Si la transformation est réversible sans travail utile, c'est-à-dire si le système est à l'équilibre :

$$dG=0 \Rightarrow \mu(\beta)=\mu(\alpha)$$

La **condition d'équilibre d'un corps pur**, présent sous diverses phases, est l'égalité de son potentiel chimique dans les différentes phases : $\mu(\beta)=\mu(\alpha)$

Supposons que l'on ne soit pas à l'équilibre et $\mu(\beta) < \mu(\alpha)$ cela conduit à :

$$dG < 0 \text{ et } \mu(\beta) - \mu(\alpha) < 0 \Rightarrow [\mu(\beta) - \mu(\alpha)] dn(\beta) < 0 \Rightarrow dn(\beta) > 0$$

L'espèce B passe naturellement de la phase α à la phase β jusqu'à ce que les deux potentiels chimiques soient égaux ou qu'elle disparaisse totalement si elle est en défaut.

Propriété :

Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue naturellement vers la phase de plus bas potentiel chimique.

Exercice : 2.7.3

2.6 Enthalpie libre standard de réaction

2.6.1 Définitions

Soit G , l'enthalpie libre d'un système fermé en réaction chimique selon une équation-bilan donnée et ξ l'avancement de la réaction correspondant. G est une grandeur extensive, on peut donc écrire sa différentielle sous la forme :

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

Définition :

L'**enthalpie libre de réaction** $\Delta_r G$ est la dérivée partielle de G par rapport à ξ , T et P étant bloquées :

$$\Delta_r G(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i G_{m,i} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (21)$$

L'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ$ est la valeur de l'enthalpie libre de réaction associée à la réaction chimique où tous les constituants sont pris dans leur état standard, donc sous une pression P° :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i \mu_i^0 \quad (22)$$

2.6.2 Influence de la température

On dérive l'enthalpie libre standard de réaction par rapport à T :

$$\frac{d\Delta_r G^\circ(T)}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d\mu_i^0(T)}{dT}$$

Par définition : $\frac{d\mu_i^0(T)}{dT} = -S_{m,i}^0(T)$

La dérivée, par rapport à la température, de l'enthalpie libre standard de réaction est égale à l'opposé de l'entropie standard de réaction :

$$\frac{d\Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0(T) \quad (23)$$

2.6.3 Relations entre grandeurs standard de réaction

Par définition : $G^0 = H^0 - T.S^0$

En dérivant par rapport à l'avancement, à température constante :

$$\left(\frac{dG^0}{d\xi}\right)_T = \left(\frac{dH^0}{d\xi}\right)_T - \left(\frac{dTS^0}{d\xi}\right)_T = \left(\frac{dH^0}{d\xi}\right)_T - T\left(\frac{dS^0}{d\xi}\right)_T$$

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T.\Delta_r S^0(T) \quad (24)$$

Alors : $\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T.\Delta_r S^0 = \Delta_r G^0 - T \frac{d\Delta_r G^0}{dT}$

En divisant chaque terme par T^2 :

$$\frac{\Delta_r H^0}{T^2} = \frac{\Delta_r G^0}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT}$$

On obtient la **relation de Gibbs-Helmholtz** pour les grandeurs standards de réaction :

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0(T)}{T^2} \quad (25)$$

Exercice : 2.7.4

A retenir et savoir faire :

- Connaître la définition et l'expression de l'enthalpie libre
- Connaître l'expression de dG pour un corps pur et un mélange
- Connaître la définition du potentiel chimique et savoir le relier à l'enthalpie libre
- Savoir exprimer le potentiel chimique d'un gaz parfait seul ou dans un mélange, d'un corps pur condensé, d'un solvant et des solutés dans une solution aqueuse idéale diluée.
- Connaître la condition d'équilibre pour un corps sous deux phases
- Connaître la définition de l'enthalpie libre standard de réaction, sa variation avec la température
- Connaître les relations entre les différentes grandeurs standards de réaction