

L'enthalpie libre G est une grandeur adaptée à l'étude de transformations à température ou/et à pression constante.

$$G = H - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

G est une grandeur **extensive**.

Lien avec l'entropie

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \text{ soit } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Propriétés

Relation de Gibbs-Helmoltz

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

L'enthalpie libre décroît lors d'une évolution spontanée, et est extrémale à l'équilibre.

$$dG < 0 \text{ pour une évolution spontanée}$$

$$dG = 0 \text{ à l'équilibre}$$

L'enthalpie libre est minimale pour un équilibre stable et maximale pour un équilibre instable : on parle de **potentiel thermodynamique** associé aux transformations à température et pression fixés.

Enthalpie libre

Un système qui est le siège d'une réaction chimique voit les quantités de matière de ses constituants évoluer (on parle de **système de composition variable**).

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

Potentiel chimique du constituant i

Relation d'Euler

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Les propriétés d'un mélange ne sont en général pas la somme des propriétés des corps purs, on parle de **mélange non idéal** (et de **mélange idéal** dans le cas contraire). On notera avec une * les grandeurs associées aux corps purs.

Gaz parfait pur

$$\mu_{GP}^*(T, p) = \mu_{GP}^o(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^o}\right)$$

Mélange idéal de gaz parfaits

$$\mu_{GP,i}(T, p, \text{composition}) = \mu_{GP,i}^o(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^o}\right)$$

Pression partielle du gaz i
 x_i

Constituant i d'une phase condensée

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^o(T) + RT \ln x_i$$

Fraction molaire du constituant i
 x_i

Soluté i d'une solution

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^{o,\infty}(T) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^o}\right)$$

Activité du constituant i

Expression générale du potentiel chimique

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

GP : $a_i = \frac{p_i}{p^o}$
Phase condensée : $a_i = x_i$
Solution : $a_i = \frac{C_i}{C^o}$

Condition d'évolution spontanée d'un système évoluant à T et p fixés

$$dG < 0 \text{ soit } \sum_i \mu_i dn_i < 0$$

À l'équilibre

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

Pour qu'un constituant soit en équilibre entre plusieurs phases, son potentiel chimique doit être identique dans toutes les phases.

En cas de différence, la transformation s'effectue de la phase de potentiel chimique le plus élevé vers la phase de potentiel chimique le plus faible.

Application du second principe à la transformation physico-chimique

Potentiel chimique

Expressions du potentiel chimique

Condition d'évolution spontanée d'un système évoluant à T et p fixés

À l'équilibre

Pour qu'un constituant soit en équilibre entre plusieurs phases, son potentiel chimique doit être identique dans toutes les phases.

En cas de différence, la transformation s'effectue de la phase de potentiel chimique le plus élevé vers la phase de potentiel chimique le plus faible.