

Enthalpie libre et potentiel chimique

1 Notion de potentiel thermodynamique

1.1 Définition

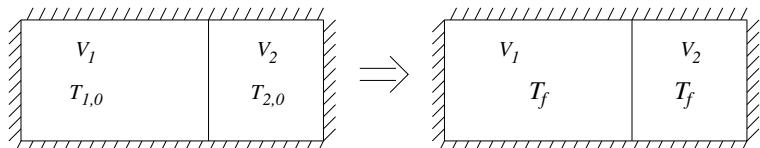
On appelle, « **potentiel thermodynamique** », toute fonction d'état permettant de déterminer l'évolution spontanée d'un système libéré de certaines contraintes extérieures, et tel que :

- le potentiel thermodynamique décroît lors de l'évolution spontanée du système,
- lorsque le système est à l'**équilibre thermodynamique**, le potentiel thermodynamique est minimal compte tenu des contraintes restantes.

1.2 Exemple d'un système isolé

→ On considère le système ci-dessous constitué de l'ensemble des deux compartiments et isolé de l'extérieur par une paroi calorifugée.

Les deux compartiments ont initialement des températures différentes et sont séparés par une paroi fixe permettant les transferts thermiques (paroi diathermane).



L'état d'équilibre est caractérisé par l'égalité des températures des deux compartiments.

→ La transformation de ce système **isolé** vérifie $\Delta S \geq 0$, cela signifie que le système évolue vers le maximum d'entropie compatible avec les contraintes imposées (ici l'immobilité de la paroi).

→ Pour un système **isolé**, « $-S$ », appelée néguentropie, définit le potentiel thermodynamique du système.

→ Les systèmes physico-chimiques sont rarement isolés, les transformations se font généralement au contact de l'atmosphère ; dans la suite, on va définir le potentiel

thermodynamique adapté à ce type d'évolution.

2 L'enthalpie libre

2.1 Définition

L'enthalpie libre, notée G , est une fonction d'état, extensive, homogène à une énergie, définie par :

$$G = H - TS$$

2.2 Évolution monobare et monotherme

On considère l'évolution monotherme et monobare d'un système fermé entre deux états d'équilibre notés 1 et 2 pour lesquels $p_1 = p_2 = p_0$ et $T_1 = T_2 = T_0$.

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta(H - TS) = (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) \\ &= H_2 - H_1 - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (p_2 V_2 - p_1 V_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= (U_2 - U_1) + (p_0 V_2 - p_0 V_1) - (T_0 S_2 - T_0 S_1) \\ &= \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \end{aligned}$$

Appliquons les deux premiers principes de la thermodynamique :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W^{ext} + Q^{ext} = W^{\text{pression ext.}} + W' + Q^{ext} = -p_0 \Delta V + W' + Q^{ext} \\ \Delta S &= \frac{Q^{ext}}{T_0} + S_c \quad (\text{évolution monotherme}) \quad \text{avec} \quad S_c \geq 0 \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \Delta G &= -p_0 \Delta V + W' + Q^{ext} + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \\ &= W' - T_0 S_c \end{aligned}$$

Au contact d'une source de chaleur à la température T_0 et de pression p_0 , pour le système recevant un travail utile W' , la variation d'enthalpie libre vaut :

$$\Delta G = W' - T_0 S_c$$

Evolution spontanée

Pour une évolution spontanée : $W' = 0$ (le système évolue librement), on en déduit :

$$\Delta G = -T_0 S_c \leq 0$$

L'évolution spontanée, monobare et monotherme (*a fortiori* isobare et isotherme) d'un système est associée à la diminution de l'enthalpie libre du système $\Delta G \leq 0$. À l'équilibre, l'enthalpie libre est minimale compte tenu des contraintes, $\Delta G = 0$.

→ Pour une évolution isobare, isotherme et spontanée, **l'enthalpie libre définit le potentiel thermodynamique du système**.

→ Pour une telle évolution, la variation d'enthalpie libre donne accès à l'entropie créée : $S_c = -\Delta G/T_0$.

Travail récupérable

Si $W' < 0$, le système fournit un travail utile au milieu extérieur, c'est à dire un travail récupérable W_{rec} :

$$\Delta G = W' - T_0 S_c \Rightarrow \Delta G \leq W' = -W_{rec} \text{ donc } W_{rec} \leq -\Delta G = G_1 - G_2$$

La diminution d'enthalpie libre d'un système lors d'une évolution monobare et monotherme est supérieure ou égale au travail maximum récupérable. L'égalité est obtenue pour une transformation réversible.

3 Identités thermodynamiques

3.1 Système de composition constante

On considère dans un premier temps un système de composition constante au sein duquel aucune réaction chimique ne se produit.

→ Énergie interne U :

On admet l'identité thermodynamique $dU = TdS - pdV$.

On peut alors en déduire les identités thermodynamiques de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

→ Enthalpie H :

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

C'est à dire : $dH = TdS + Vdp$

→ Enthalpie libre G :

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

L'enthalpie libre d'un système de composition constante est donc une fonction de

la température et de la pression $G(T, p)$ telle que :

$$dG = Vdp - SdT \text{ soit } \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Remarque : on notera que les termes de la différentielle sont formés du produit d'une grandeur extensive par une grandeur intensive.

3.2 Système de composition variable

On considère maintenant un système pour lequel les nombres de moles des espèces présentes sont susceptibles de varier (apport, réaction chimique).

Grandeurs molaires partielles

→ Définition

À toute grandeur extensive Y , on associe la grandeur molaire partielle $Y_{m,i}$:

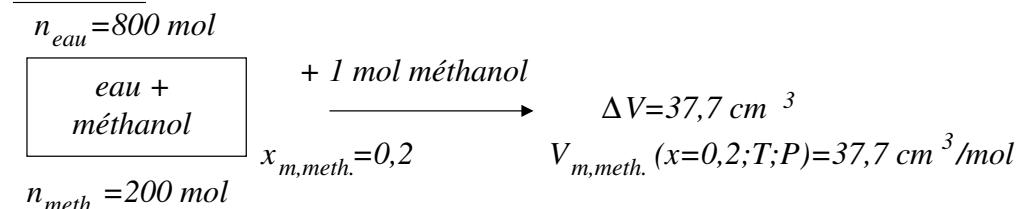
$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j \neq n_i}$$

→ Exemples

Exemple 1 : on ajoute 1 mole d'un gaz parfait monoatomique (hélium) à l'air de la pièce :

$$U_{m,He} = \frac{3}{2}RT$$

Exemple 2 : volume molaire partiel.



→ Identité d'Euler

Pour toute grandeur extensive Y , on admet :

$$Y(T, p, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i Y_{m,i}$$

Définition du potentiel chimique

On considère un système fermé composé de constituants A_i (nombre de moles n_i) à la température T et à la pression p . L'enthalpie libre est très généralement une fonction $G(T, p, \dots, n_i, \dots)$, c'est à dire en terme de différentielle :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq n_i} dn_i$$

Par définition le potentiel chimique du composé i est égal à son enthalpie libre molaire partielle :

$$\mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

On peut alors écrire :

* Identité thermodynamique :

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

* Identité d'Euler :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Capacités exigibles :

- 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.
- Citer les expressions des différentielles de U , H et G .
- Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.