Chapitre II : *Application du second principe à l'étude de la réaction chimique ; Potentiel chimique*

Plan :

****

I- Enoncé du second principe de la thermodynamique 2
- 1- Enoncé du second Principe de la Thermodynamique 2
- 2- Troisième principe de la thermodynamique 2
- 3- Applications 3

II- Potentiel chimique ou grandeur molaire partielle de l'enthalpie libre G 3
- 1- Présentation 3
- 2- Energie interne et enthalpie 4
- 2- Energie libre F et enthalpie libre G 5
- 3- Relations différentielles 6
- 4- Expression du potentiel chimique 7

III- Expressions du potentiel chimique 11
- 1- Constituant en phase gazeuse 11
- 2- Constituant en phase condensée (liquide ou solide) pur, notée pc 13
- 3- Cas d'un soluté 15

IV- Relations avec les résultats expérimentaux 16
- 1- Loi de Raoult 16
- 2- Loi de Henry 18
- 3- Ecart à l'idéalité 18

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

Chapitre II : *Application du second principe à l'étude de la réaction chimique ; Potentiel chimique*

Le but de ce chapitre de cours est de revenir sur le second principe de la thermodynamique et la présentation de la fonction d'état ***entropie*** S, de construire la fonction d'état ***enthalpie libre*** ou ***fonction de Gibbs G*** et des expressions du ***potentiel chimique d'un constituant chimique i***, noté μ_i, ***grandeur molaire partielle de l'enthalpie libre*** G en fonction de l'état physique des constituants afin d'étudier les variations de G. A température et pression constante, les variations de l'***enthalpie libre*** G sont, l'absence de tout autre travail que celui exercé par des forces de pression, ***négatives ou nulles***. L'***enthalpie libre G*** ne peut donc que décroître pour atteindre à l'équilibre une valeur minimale. On parle alors de ***potentiel thermodynamique***.

Les expressions de ces ***potentiels chimiques*** μ permettent :

- de justifier les notions d'***état standard*** et d'***activités*** introduites en première année dans le cours de chimie des solutions aqueuses ;
- d'exprimer l'***enthalpie libre de réaction*** $\Delta_r G$, ***grandeur molaire de réaction***, dont le signe permet de prévoir le sens d'évolution d'un système chimique, à température T et pression P fixées, en fonction de la composition chimique.

A noter que l'***affinité chimique A*** est l'opposé de l'***enthalpie libre de réaction*** $\Delta_r G$.

I- Enoncé du second principe de la thermodynamique

1- Enoncé du second Principe de la Thermodynamique

Il existe une ***fonction d'état***, ***extensive et non conservative***, appelée ***entropie*** et notée S qui augmente ou reste constante pour un système isolé. Lors d'une transformation élémentaire d'un système fermé et de température uniforme, la variation élémentaire d'***entropie*** dS est reliée à δQ, ***quantité de chaleur*** ou ***transfert thermique*** élémentaire échangé avec l'extérieur à la température extérieure T :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Cette inégalité peut s'écrire également sous forme d'égalité :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{créée}$$

pour un système fermé à température uniforme

avec $\delta S_{créée}$ la ***variation élémentaire d'entropie créée*** (terme d'***irréversibilité***),

δQ ***transfert thermique élémentaire*** en provenance de l'extérieur (terme d'***échange***)

A noter que $\delta S_{créée}$ est ***toujours positive ou nulle*** :

- ***strictement positive*** pour une transformation ***irréversible*** ;
- ou ***nulle*** pour une transformation ***réversible***.

2- Troisième principe de la thermodynamique

L'entropie molaire S_m d'une espèce chimique A ***parfaitement cristallisée*** est nulle à la température absolue nulle, soit :

$$S_m(A, \text{cristal}, 0K) = 0$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

3- Applications

a- *Système isolé*

Toute transformation au sein d'un système isolé s'accompagnant d'une création d'entropie est ***irréversible*** car d'après le second principe :

$$dS = \frac{\delta Q}{T}(=0) + \delta S_{créée} > 0$$

Le retour impliquerait $dS < 0$! En effet, S est une fonction d'état, dont les variations sont indépendantes du chemin suivi, la variation d'entropie sur un cycle est donc nulle.

b- *Transformation réversible*

La variation d'entropie élémentaire dS d'une transformation ***réversible*** s'exprime alors :

$$dS = \frac{\delta Q_{réversible}}{T}$$

$$\text{donc} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_{réversible}}{T} \cdot dT$$

Dans le cas d'une ***transformation réversible***, isotherme concernant uniquement des gaz parfaits :

$$dU = \delta W + \delta Q = 0$$

$$\text{soit } \delta Q_{réversible} = -\delta W = +P \cdot dV$$

lorsqu'il ne s'exerce sur le système que des forces de pressions
le système étant fermé (pas d'échange de matière avec l'extérieur)

On en déduit alors d'après la loi des gaz parfaits :

$$\delta Q_{réversible} = +\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV \quad \text{soit} \quad dS = +\frac{n \cdot R}{V} \cdot dV$$

d'où après intégration : $\Delta S = +n \cdot R \cdot ln \frac{V_2}{V_1}$

c- *Transformation isobare*

Dans le cas d'une transformation isobare, on a donc :

$$dS = \frac{C_p \cdot dT}{T} \quad \text{donc} \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \cdot dT}{T}$$

II- Potentiel chimique ou grandeur molaire partielle de l'enthalpie libre G

1- Présentation

On suppose, dans ce paragraphe, que :

- le système est ***fermé*** (pas de transfert de matière avec l'extérieur) et de composition fixe (pas de transformation physico-chimique) ;
- la température T et la pression P sont ***uniformes*** dans tout le système ;
- la composition de chaque phase est ***uniforme*** ;
- les différentes phases sont adjacentes, soit pas d'effet de surface ;
- le travail est dû uniquement à des forces de pression, il n'y a donc pas de travail dit « ***utile*** » tel qu'un ***travail électrique*** libéré par une pile ou cellule galvanique ou reçu par une cellule d'électrolyse.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

2- Energie interne et enthalpie

a- *Transformation réversible*

Pour une transformation ***réversible***, l'expression de la variation élémentaire de travail dû à une force de pression extérieure est pour une transformation ***réversible ou quasi-statique*** :

$$\delta W = -P_e \cdot dV = -P \cdot dV$$

car la pression extérieure est égale à la pression intérieure
lors d'une transformation quasi-statique ou réversible,
soit $P_e = P$ pour un travail exercé par des forces de pressions ;

$\delta W' = 0$, travail élémentaire « utile » nul pour un travail autre que des forces de pression ;

b- *Transfert de chaleur élémentaire :*

Pour une ***transformation réversible*** et d'après le ***second principe de la thermodynamique*** :

$$\delta Q = T \cdot dS$$

On en déduit que la variation élémentaire d'énergie interne s'exprime selon :

$$dU = -P \cdot dV + \delta W' + T \cdot dS$$

et $dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$

si $\delta W' = 0$, travail élémentaire « utile » nul pour un travail autre que des forces de pression ;

c- *Expressions de la variation élémentaire d'énergie interne U et de l'enthalpie H :*

On montre ainsi que l'***énergie interne U*** est fonction de V, S et des quantités de matière n_i (fonction extensive) :

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS + \sum_i \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{V,S,n_{j\neq i}} \cdot dn_i$$

et on en déduit les définitions de la pression P et de la température thermodynamique T :

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}$$

Remarque :

On définit le potentiel chimique μ_i comme étant la dérivée partielle de l'énergie interne U par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i, à volume V, entropie S et quantité de matière de constituant j différent de i constants :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial U}{\partial n_i}\right|_{V,S,n_{j\neq i}}$$

potentiel chimique de l'espèce chimique i

De même, la variation élémentaire d'enthalpie H s'écrit pour une ***transformation réversible*** :

$$dH = V \cdot dP + \delta W' + T \cdot dS$$

et $dH = V \cdot dP + T \cdot dS$

si $\delta W' = 0$, travail élémentaire « utile » nul pour un travail autre que des forces de pression ;

On montre ainsi que l'***enthalpie H*** est fonction de P, S et des quantités de matière n_i (fonction extensive), sa variation élémentaire ayant pour expression :

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS + \sum_i \left.\frac{\partial H}{\partial n_i}\right|_{P,S,n_{j\neq i}} \cdot dn_i$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

On en déduit l'expression du volume V :

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,n}$$

Remarque :

On définit le potentiel chimique μ_i comme étant la dérivée partielle de l'enthalpie H par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i, à pression P, entropie S et quantité de matière de constituant j différent de i constantes :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial H}{\partial n_i}\right|_{P,S,n_{j\neq i}}$$

potentiel chimique de l'espèce chimique i

2- Energie libre F et enthalpie libre G

a- Définitions

On définit l'***énergie libre*** ou ***fonction de Helmholtz*** F d'un système d'énergie interne U et d'entropie S à la température T selon :

$$F = U - T.S$$

On définit ***l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G*** d'un système d'enthalpie H et d'entropie S à la température T par :

$$G = H - T.S$$

Remarque :

Ces fonctions d'état, énergie libre F et enthalpie libre G, sont des ***transformées de Legendre*** de l'énergie interne U et de l'enthalpie H. Ces deux dernières fonctions d'état dépendent respectivement de S,V et n_i et de S, P et n_i. On montre que la fonction d'état énergie libre F dépend de T, V et n_i alors que l'enthalpie libre dépend de T, P et n_i.

L'intérêt de ces transformées de Legendre est qu'il est possible de fixer la température T et le volume V, la variation d'énergie libre F ne dépend alors que des variations de quantité de matière. Il est possible de fixer également la température T et la pression P, la variation de l'enthalpie libre G ne dépend que de celles des quantités de matière. On a ainsi construit deux fonctions d'état dont les variations dépendent de l'évolution de la composition chimique et donc du sens d'évolution d'une transformation chimique.

b- Variations élémentaires d'énergie libre F et d'enthalpie libre G

On déduit l'expression de la variation élémentaire de l'énergie libre F de celle de l'énergie interne U pour une ***transformation réversible*** :

$$dU = -P \cdot dV + \delta W' + T \cdot dS$$

$$\text{et} \quad dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

si $\delta W' = 0$, travail élémentaire « utile » nul pour un travail autre que des forces de pression ;

$$\text{donc } dF = dU - TdS - SdT$$

$$\text{soit } dF = -P \cdot dV + \delta W' - S \cdot dT$$

$$\text{d'où} \quad dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

$$\text{si } \delta W' = 0$$

On montre ainsi que l'énergie libre ou fonction de Helmholtz F dépend de V, T et des quantités de matière n_i (fonction extensive). Il s'agit donc bien d'une transformée de Legendre de l'énergie interne U :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT + \sum_i \left.\frac{\partial F}{\partial n_i}\right|_{V,T,n_{j\neq i}} \cdot dn_i$$

Remarque :

On définit le potentiel chimique μ_i comme étant la dérivée partielle de l'énergie libre F par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i, à volume V, température T et quantité de matière de constituant j différent de i constants :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial F}{\partial n_i}\right|_{V,T,n_{j\neq i}}$$

potentiel chimique de l'espèce chimique i

Pour la variation élémentaire de l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs G, on part de celle de l'enthalpie H pour une ***transformation réversible*** :

$$dH = V \cdot dP + \delta W' + T \cdot dS$$

$$\text{et} \quad dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

si $\delta W' = 0$, travail élémentaire « utile » nul pour un travail autre que des forces de pression ;

$$\text{donc } dG = dH - TdS - SdT$$

$$\text{soit } dG = V \cdot dP + \delta W' - S \cdot dT$$

$$\text{d'où } dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

$$\text{si } \delta W' = 0$$

(travail autre que celui exercé par des forces de pression)

On montre alors que l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs G dépend de P, T et des quantités de matière n_i (fonction extensive). Il s'agit donc bien d'une transformée de Legendre de la fonction enthalpie H :

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

Remarque :

On définit le potentiel chimique μ_i comme étant la dérivée partielle de l'énergie libre F par rapport à la quantité de matière n_i de constituant i, à pression P, température T et quantité de matière de constituant j différent de i constantes :

$$\mu_i = \left.\frac{\partial G}{\partial n_i}\right|_{P,T,n_{j\neq i}}$$

potentiel chimique de l'espèce chimique i

3- Relations différentielles sur l'enthalpie libre G

Les relations différentielles qui suivent sont obtenues à partir de l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre G :

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

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.

a- *Avec la température :*

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n} = -\frac{H}{T^2}$$

Relation de Gibbs-Helmholtz

b- *Avec la pression :*

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

Remarque :

On démontre la relation de Gibbs-Helmholtz à partir de l'étude de la dérivée partielle de G/T par rapport à la température T, à pression et composition constante :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{1}{T} \times \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} - \frac{G}{T^2}$$

$$\text{or} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S$$

$$\text{d'où} \left(\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{-S}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{-ST - G}{T^2}$$

avec $-H = -(G + TS)$

4- Expression du potentiel chimique

a- *Définition*

On définit le ***potentiel chimique*** d'un constituant *i*, noté μ_i comme étant la grandeur molaire de l'enthalpie libre G (***grandeur intensive***), c'est-à-dire comme étant la dérivée partielle par rapport à la quantité de matière n_i de constituants i, à température T, pression P et quantité de matière de constituant j différent de i constants :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

autre expression du potentiel chimique :

$$\mu_i = g_i = h_i - T \cdot s_i$$

avec g_i, h_i, et s_i respectivement l'***enthalpie libre***, l'***enthalpie*** et l'***entropie molaire*** :

$$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 18 pages.