

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

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 :

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

pour un système fermé à température uniforme

avec $\delta S_{\text{créée}}$ la **variation élémentaire d'entropie créée** (terme d'**irréversibilité**),
 δQ **transfert thermique élémentaire** en provenance de l'extérieur (terme d'**échange**)

*A noter que $\delta S_{\text{créée}}$ 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 :

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

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 :

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

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 :

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

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

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

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

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

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 :

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

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

c- Transformation isobare

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

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

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.

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 :

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

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

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* :

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

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

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 :

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

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* :

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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** :

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

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

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

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

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

$$d'où dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

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

(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 :

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

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 :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,n} &= \frac{1}{T} \times \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} - \frac{G}{T^2} \\ &\text{or} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S \\ \text{d'où} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,n} &= \frac{-S}{T} - \frac{G}{T^2} = \frac{-ST - G}{T^2} \\ &\text{avec } -H = -(G + TS) \end{aligned}$$

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** :

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