

Apprentissage du chapitre PHYS4

1. Définir l'enthalpie libre d'un système. Préciser son unité et la signification de chaque terme.

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

(J) enthalpie (J)
entropie (J.K⁻¹)
température (K)
énergie interne (J)
pression (Pa)
volume (m³)

2. Déterminer la variation d'enthalpie libre pour une transformation spontanée monobare et monotherme. Commenter son signe.

monobare $P_i = P_f = P_{ext}$
 monotherme $T_i = T_f = T_{ext}$

$$\Delta G = \Delta H - T_{ext} \Delta S = \Delta U + P_{ext} \Delta V - T_{ext} \Delta S$$

1^{er} principe $\Delta U = W + Q$ avec $W = -P_{ext} \Delta V$

2^{ème} principe $\Delta S = \frac{Q}{T_{ext}} + S_c$

$$\Rightarrow \Delta G = -T_{ext} S_c \quad \text{toujours} \leq 0 \quad \text{car} \quad S_c \geq 0$$

3. Donner la définition du potentiel chimique d'un constituant i quelconque d'un système.

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

4. Retrouver l'expression de l'identité thermodynamique sur G. Préciser les hypothèses utilisées.

$$dG = dU + P dV + V dP - S dT - T dS$$

1^{er} principe $dU = \delta W + \delta Q$ avec $\delta W = -P_{ext} dV = -P dV$

2^{ème} principe $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_c$ (Hyp: équilibre méca) avec $T_{ext} = T$ (équi. therm.)

$$\Rightarrow dG = V dP - S dT - T \delta S_c = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \neq i} dn_i$$

5. En déduire le critère d'équilibre et le critère d'évolution spontanée pour une transformation isobare et isotherme.

$$-T \delta S_c = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i$$

critère d'équilibre $\sum_i \mu_i dn_i = 0$

critère d'évolution spontanée $\sum_i \mu_i dn_i < 0$

6. Compléter le tableau suivant :

Nature du constituant physico-chimique i	Expression de l'activité a_i de ce constituant
Constituant d'un mélange idéal en phase condensée	$a_i = x_i$
Soluté	$a_i = \frac{C_i}{C^0}$
Gaz dans un mélange gazeux	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$
Solvant ou liquide pur ou solide pur	$a_i = 1$

7. Préciser l'état de référence et le potentiel chimique de référence utilisé selon la nature du constituant i en complétant le tableau suivant :

Constituant considéré	État de référence associé	Potentiel chimique de référence $\mu_i^{ref}(T, P)$
Constituant gazeux	GP pur à P^0 et à T	$\mu_{GP}^*(T, P^0) = \mu^0(T)$
Constituant d'un mélange idéal en phase condensée	corps pur dans le même état physique à T et à P	$\mu^*(T, P)$
Pour une solution diluée d'un soluté dans un solvant :		
Solvant	Solvant pur à T et à P	$\mu^*(T, P)$
Soluté	Soluté infiniment dilué, à $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	$\mu^\infty(T, P)$

8. Donner l'expression générale du potentiel chimique d'un constituant i quelconque d'un système .

$$\mu_i(T, P, \text{compo}) = \mu_i^{ref}(T, P) + RT \ln(a_i)$$

9. Compléter le tableau suivant :

		$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	a_i	$\mu_i(T, P, \text{composition})$
Gaz parfait dans un mélange de gaz parfait		$\mu_i^*(T, P^0) = \mu_i^0(T)$	$\frac{P_i}{P^0}$	$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$
Constituant en phase condensée (mélange idéal)		$\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^0(T)$	x_i	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$
Solutions infiniment diluées	Solvant	$\mu_i^*(T, P) \approx \mu_i^0(T)$	1	$\mu_i = \mu_i^*(T, P)$
	Soluté	$\mu_i^0(T, P) \approx \mu_i^0(T)$	$\frac{C_i}{C^0}$	$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$

10. Si on considère un constituant en équilibre entre 2 phases 1 et 2, que peut-on dire des potentiels chimiques impliqués ?

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques : $\mu_A^{\text{phase 1}} = \mu_A^{\text{phase 2}}$

11. Donner la relation d'Euler.

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$