

# Entropie, enthalpie, potentiel chimique

Le second donne un critère d'évolution des systèmes thermochimiques.

## I- Entropie et second principe

### A- Enoncé du second principe ( rappels )

- Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive, non conservative appelé entropie  $S$
- Son évolution entre deux instants  $t_1$  et  $t_2 > t_1$  vérifie :  $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}$  avec  
 $S_{\text{créée}} \geq 0$  (nul dans le cas d'une transformation réversible)  
 $S_{\text{échangée}}$  lié aux transferts thermiques et si le système n'échange que des transferts thermiques  $\{Q_i\}_{i \in \llbracket 1, N \rrbracket}$

avec des sources thermiques aux températures  $\{T_i\}_{i \in \llbracket 1, N \rrbracket}$  :  $S_{\text{échangée}} = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i}$

### B- Cas d'un système en évolution chimique

#### 1- Entropie standard de réaction

Considérons un système fermé en réaction chimique selon une EB :  $\sum v_i A_i = 0$

L'entropie de réaction :

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right|_{T, P}$$

$$\Delta_r S(T, P, \xi) = \sum_k v_k S_{m,k}(T, P, \xi)$$

L'entropie standard de réaction du système  $\Delta_r S^\circ(T)$  caractérise un système dans lequel les constituants sont dans leur état standard.

$$\Delta_r S^\circ(T) = \left. \frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right|_{T, P} = \sum_k v_k S_{m,k}^\circ(T)$$

Remarque :

- $\Delta_r S^\circ(T)$  ne dépend que de la température et s'exprime en  $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- Le signe de  $\Delta_r S^\circ(T)$  traduit l'évolution du désordre du système au cours de la transformation chimique  
 Si  $\Delta_r v_{\text{gaz}} > 0$ ,  $\Delta_r S^\circ(T) > 0$   
 Si  $\Delta_r v_{\text{gaz}} < 0$ ,  $\Delta_r S^\circ(T) < 0$   
 Si  $\Delta_r v_{\text{gaz}} = 0$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$  est plus faible.
- $S_{m,k} \left( T, P, \underbrace{\{x_i\}}_{\text{Composition}} \right) \neq S_{m,k}^\circ(T)$  et même  $S_{m,k} \left( T, P^\circ, \underbrace{\{x_i\}}_{\text{Composition}} \right) \neq S_{m,k}^\circ(T)$  (dans l'état standard, les constituants sont considérés être des corps purs.)

**2- Signification physique de  $\Delta_r S(T)$  : variation d'entropie lors d'une évolution monobare (cad à  $P_{\text{ext}} = \text{cst}$  ; on dit parfois que le système évolue au contact d'un pressostat) et monotherme (cad à  $T_{\text{ext}} = \text{cst}$  ou contact d'un thermostat.**

Etat 1	→	Etat 2	
$P_1 = P_{\text{ext}}$		$P_2 = P_{\text{ext}}$	$\Delta S = S_2 - S_1 = S(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi_2) - S(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi_1)$ $= \int_{\xi_1=0}^{\xi_2} \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right _{T,P} d\xi$ $= \int_{\xi_1=0}^{\xi_2} \Delta_r S(T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}, \xi) d\xi$
$T_1 = T_{\text{ext}}$		$T_2 = T_{\text{ext}}$	
Composition $\{n_{i,0}\}$		Composition $\{n_{i,2} = n_{i,0} + \nu_i \xi_2\}$	

En pratique ce type de calcul sera rarement fait (à la différence de l'estimation de

$$Q_p = \Delta H = \int_{\xi_1=0}^{\xi_2} \Delta_r H \cdot d\xi \approx \Delta_r H^0(T) \cdot (\xi_2 - \xi_1)$$

### 3- Evolution avec la température ; approximation d'Ellingham

$$\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{d\left(\sum_k \nu_k S_{m,k}^\circ(T)\right)}{dT} = \sum_k \nu_k \frac{dS_{m,k}^\circ(T)}{dT}$$

or  $\frac{dS_{m,k}^\circ(T)}{dT} = \frac{C_{p,m,k}^\circ}{T}$  car ici  $dH^0 = TdS^0 = C_p^0 dT$

$$\boxed{\frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \sum_k \nu_k \frac{C_{p,m,k}^\circ}{T} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T}}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, on considère  $\Delta_r C_p^\circ$  négligeable et ainsi  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont **indépendants de la température.**

### C- Critère d'évolution pour un système isolé.

$$\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{échangée}} = S_{\text{créée}} \text{ pour un système isolé.}$$

Donc  $\Delta S \geq 0$

- L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter.
- L'entropie d'un système isolé sera maximale à l'équilibre thermodynamique (-S, appelé négentropie sera minimum à l'équilibre pour un système isolé)

Problème : les systèmes physico chimiques sont rarement en évolution isolé. Il faut donc trouver un autre critère (une autre fonction d'état) pour caractériser l'évolution et l'équilibre d'un système.

## II- Enthalpie libre ou fonction de Gibbs

### A- Définition

L'enthalpie libre ou fonction de Gibbs est la fonction d'état extensive :  $\boxed{G = H - TS}$

### B- Critère d'évolution monobare et monotherme

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Etat 1} & \rightarrow & \text{Etat 2} \\
 P_1 = P_{\text{ext}} & & P_2 = P_{\text{ext}} \\
 T_1 = T_{\text{ext}} & & T_2 = T_{\text{ext}} \\
 \text{Composition } \{n_{i,0}\} & & \text{Composition } \{n_{i,2} = n_{i,0} + v_i \xi_2\}
 \end{array}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = H_2 - H_1 - T_2 S_2 - + T_1 S_1 = \underbrace{H_2 - H_1}_{\Delta H = Q_p} - T_{\text{ext}} \underbrace{(S_2 - S_1)}_{\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}}}$$

$$= \frac{Q_p}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}}$$

$$\Delta G = -T_{\text{ext}} S_{\text{créée}} \leq 0$$

- **G ne peut que décroître lors d'une évolution monobare et monotherme**
- **G sera minimale à l'équilibre thermodynamique**

### C- Identité thermodynamique

- Si le système n'est siège d'aucune transformation chimique (système de composition constante) :

$$\boxed{dG = -SdT + VdP}$$

- Si le système est siège d'une évolution chimique (système de composition variante) :

$$\boxed{dG = -SdT + VdP + \sum_{i \text{ constituants}} \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i}$$

Conséquences :  $S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$  ou si le système est en évolution chimique  $S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}}$

$V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$  ou si le système est en évolution chimique  $V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \{n_i\}}$

### D- Evolution avec la température : relation de Gibbs Helmholtz

Par définition :  $G = H - TS$   
 $H = G + TS$

Donc  $\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} + \frac{S}{T} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} = - \left. \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}}$

Relation de Gibbs Helmholtz :  $\boxed{\left. \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{P, \{n_i\}} = - \frac{H}{T^2}}$

### III- Potentiel chimique

#### A- Définition

Considérons un système formé des constituants  $B_1, B_2, \dots, B_k$  à la température  $T$  et à la pression  $P$  et soient  $n_1, n_2, \dots, n_k$  les quantités de ces constituants.

$$\text{On a vu } dG = -SdT + VdP + \left. \sum_{i \text{ constituants}} \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

Par définition le potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $B_i$  dans le mélange est  $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

$$\text{Ainsi } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$\mu_i$  peut aussi être qualifié d'**enthalpie libre molaire partielle du constituant  $B_i$  dans le système**.

Remarque : on a toujours

$$G = H - TS \quad \text{et} \quad H = G + TS$$

$$\text{donc } dH = dG + T.dS + S.dT = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{De même } U = H - PV \quad \text{et} \quad dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\text{On a donc } \mu_i = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}$$

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

#### B- Relation entre enthalpie libre et potentiel chimique

$$\text{On peut montrer que } G = \sum_i n_i \mu_i$$

Démonstration

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

$$\text{Or } G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k) = \lambda G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (\text{Eq})$$

$$\text{On peut donc écrire } \mu_i = \left. \frac{\partial G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Si on dérive membre à membre par  $\lambda$  la relation (Eq) on obtient :  
d'une part

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \sum_i \left. \frac{\partial G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} = \sum_i \left. \frac{\partial G(T, P, \lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_k)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} n_i = \sum_i \mu_i n_i$$

Et d'autre part  $\frac{\partial \lambda G}{\partial \lambda} = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_k)$

On retrouve bien la relation  $G = \sum_i n_i \mu_i$

Remarques

- Cette relation se généralise entre toute grandeur extensive X et la grandeur molaire partielle  $X_{i,m}$  d'un constituant  $B_i$  du système :

$$X_{i,m} = \left. \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$X = \sum_i n_i X_{i,m}$$

Par exemple  $U = \sum_i n_i U_{i,m}$  et  $V = \sum_i n_i V_{i,m}$

- Les grandeurs  $X_{i,m}$  dépendent en général de la composition du système :  $X_{i,m}(T, P, n_1, \dots, n_k)$  ou  $X_{i,m}(T, P, x_1, \dots, x_k)$

exemple : mélange eau méthanol à 20°C sous 1 bar

Méthanol pur : volume molaire  $V_m^* = 40,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Mélange eau-méthanol  $V_m^*(\text{CH}_3\text{OH}, x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,2) = 37,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $V_m^*(\text{CH}_3\text{OH}, x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,4) = 39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

- Dans le cas d'un mélange idéal (cas étudié cette année),  $U_{i,m}$  et  $V_{i,m}$  sont indépendant de la composition. **Mais  $G_{i,m} = m_i$  et  $S_{i,m}$  en dépendent.**
- Les mélanges pouvant être considérés idéaux sont les suivants :
  - Un mélange de gaz à basse pression est assimilable à un mélange idéal de gaz parfaits
  - Une solution liquide (ou un alliage solide) d'espèces chimiques de structures très voisines
  - Une solution avec un solvant en excès et des solutés très dilués.

## D- Variation du potentiel chimique avec la température et la pression

### 1- Influence de la température

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_1,\dots,n_k} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \right)_{P,n_1,\dots,n_k} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \underbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_1,\dots,n_k}}_{-S} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_1,\dots,n_k} = - \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = -S_{m,i}$ <p>Pour un corps pur <math>\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m^{(pur)}</math></p>
---

### 2- Influence de la pression

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} = \frac{\partial}{\partial P} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \right)_{P, n_1, \dots, n_k} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \underbrace{\left. \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k}}_V \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_k} = V_{mi}$$

Pour un corps pur  $\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m^{(pur)}$

### 3- Potentiel chimique d'un gaz parfait

$$d\mu^{pur} = -S_m^{pur} dT + V_m^{pur} dP$$

On a aussi  $\left. \frac{\partial \mu^{(pur)}}{\partial P} \right)_T = V_m^{(pur)} = \frac{RT}{P}$

$$\mu^{(pur)} = RT \ln \frac{P}{P^\circ} + f(T)$$

Ainsi  $\mu^{(pur)}(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

### 4- Potentiel chimique d'une phase condensée pure

On a aussi  $\left. \frac{\partial \mu^{(pur)}}{\partial P} \right)_T = V_m^{(pur)}$  considéré constant (modélisation des PCCI)

$$\mu^{(pur)}(T, P) = RT \cdot (P - P^\circ) + f(T)$$

Ainsi  $\mu^{(pur)}(T, P) = \mu^\circ(T) + V_m^{(pur)}(P - P^\circ)$

Ex d'AN pour l'eau  $V_m^{(pur)} = \frac{M}{\rho} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Si  $P - P^\circ = 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ Pa}$

$$V_m^{(pur)}(P - P^\circ) = 18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ce terme est en général négligeable et  $\mu^{(pur)}(T, P) = \mu^\circ(T)$

## E- Potentiel chimique dans un mélange

On généralise l'expression trouvée pour le gaz parfait

$$\mu_i(T, P, x_1, \dots) = \mu^\circ(T) + RT \ln a_i$$

où  $a_i$  est l'activité du constituant  $B_i$  dans le mélange

**1- Gaz parfait dans un mélange :**  $\mu_i(T, P, x_1, \dots) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$       $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$

où  $P_i$  mes pression partielle de  $B_i$  dans le mélange gazeux.

**2- Constituant dans un mélange solide ou liquide idéal :**

$$\mu_i(T, P, x_1, \dots) = \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln x_i \quad a_i = x_i$$

où  $x_i$  est le titre molaire de  $B_i$

**3- Expression du potentiel chimique d'un constituant d'une solution diluée idéale :**

$$\mu_i(T, P, x_1, \dots) = \mu_i^\circ(T) + RT \cdot \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$$

Rappel : le potentiel chimique standard du soluté est le potentiel chimique de ce soluté lorsque simultanément il se comporte comme si la solution était infiniment diluée et telle que

$$c_i = c^\circ = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

## F- Equilibre d'un corps en équilibre sous deux phases

L'équilibre d'un corps sous deux phases peut être considéré comme un exemple simple d'équilibre chimique

Equation bilan :  $B_\alpha = B_\beta$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \mu_\alpha \cdot dn_\alpha + \mu_\beta \cdot dn_\beta$$

Si on considère une évolution à P et T constants :  $dG = \mu_\alpha \cdot dn_\alpha + \mu_\beta \cdot dn_\beta$

Or  $dn_\alpha = -dn_\beta$

Et ainsi  $dG = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \cdot dn_\alpha$

Le critère d'évolution est  $dG \leq 0$

Donc  $dn_\alpha > 0$  si  $\mu_\alpha < \mu_\beta$

**L'état le plus stable est celui au potentiel physique le plus faible**

Le système est à l'équilibre si  $\mu_\alpha = \mu_\beta$