

## ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE .

### I- Enthalpie libre :

Nous allons introduire une nouvelle fonction d'état extensive, homogène à une énergie, qui nous permettra par la suite d'étudier un système en réaction chimique .

De nombreuses réactions chimiques se font en contact avec l'atmosphère qui constitue un thermostat et un réservoir à pression constante .

#### 1- Potentiel thermodynamique :

On considère un système fermé subissant une transformation monobare et monotherme, entre un état 1 et un état 2, au cours de laquelle le seul travail échangé par le système est un travail des forces de pression .

On note  $T_{ext}$  et  $P_{ext}$  la température et la pression du milieu extérieur . Le système reçoit une énergie thermique  $Q$  et un travail  $W$  de la part du milieu extérieur /

L'application des deux premiers principes donne :

$$U_2 - U_1 = Q + W = Q - P_{ext}(V_2 - V_1)$$

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T_{ext}} + S_c$$

On obtient donc  $(U_2 - T_{ext}S_2 + P_{ext}V_2) - (U_1 - T_{ext}S_1 + P_{ext}V_1) = -T_{ext}S_c \leq 0$

Cela signifie que la fonction  $G^* = U - T_{ext}S + P_{ext}V$  ne peut que diminuer au cours d'une transformation spontanée . A l'équilibre  $G^*$  est minimale . On peut la comparer à une énergie potentielle en mécanique . De telles fonctions qui décroissent au cours d'une évolution spontanée s'appellent des potentiels thermodynamiques .

#### Potentiel thermodynamique :

On appelle potentiel thermodynamique toute fonction d'état qui décroît au cours d'une évolution spontanée du système . Le minimum de cette fonction décrit l'état d'équilibre du système .

### 2- Enthalpie libre :

Dans le cas où le système est en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur dans l'état initial et final, on a  $T_1 = T_2 = T_{ext}$  et  $P_1 = P_2 = P_{ext}$

On obtient alors :  $(U_2 - T_2S_2 + P_2V_2) - (U_1 - T_1S_1 + P_1V_1) = -T_{ext}S_c \leq 0$

Soit  $(H_2 - T_2S_2) - (H_1 - T_1S_1) = -T_{ext}S_c \leq 0$

#### Enthalpie libre :

On appelle enthalpie libre la fonction d'état extensive  $G$  qui s'exprime en joules, définie par :

$$G = H - TS$$

L'enthalpie libre  $G$  est le potentiel thermodynamique associé aux transformations isobares et isothermes, sans autre travail que celui des forces de pression . Il est à noter que le système doit être en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur dans les états initial et final . Elle est minimale à l'équilibre .

Pour une transformation à température et pression constante  $dG_{T,P} \leq 0$

### 3- Identité thermodynamique :

On considère un système fermé de composition constante .

La première identité thermodynamique ( cf cours thermodynamique physique ) s'écrit :

$$dU = T dS - P dV$$

Pour la fonction enthalpie libre, on a donc :

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

D'où  $dG = V dP - S dT$  ce qui entraîne que  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$  et  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$

## II- Potentiel chimique du corps pur :

Le but est de pouvoir étudier des systèmes de composition variable .

### 1- Potentiel chimique d'un corps pur monophasé :

On considère un système monophasé constitué de n mole de corps pur ( n étant variable )

Alors G est une fonction de T,P et n,  $G(T, P, n)$  .

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn = V dP - S dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} dn$$

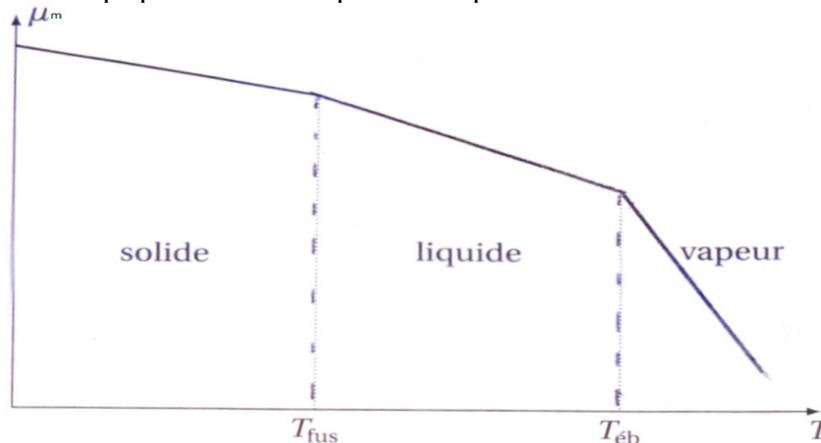
Par définition  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}$  est l'enthalpie libre molaire ou **potentiel chimique**  $\mu^*$  du corps pur .

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \text{ et } G(T,P,n) = n \mu^*(T,P)$$

En reprenant l'expression de dG lorsque n est fixée à une mole, on obtient l'identité relative au potentiel chimique du corps pur  $d\mu = V_m dP - S_m dT$  d'où  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m > 0$  et  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m < 0$

Le potentiel chimique d'un corps pur est donc une fonction croissante de P et décroissante de T .

De plus, comme  $S_m(\text{solide}) < S_m(\text{liquide}) < S_m(\text{un gaz})$  , on peut représenter l'allure de l'évolution du potentiel chimique d'un corps pur avec la température à pression fixée .



### 2- Potentiel chimique d'un gaz parfait pur :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m \text{ pour un gaz parfait } V_m = \frac{RT}{P}$$

En intégrant à T constante, l'identité ci-dessus, on obtient :

$$\mu_{GP}(T, P) = \mu_{GP}(T, P_{ref}) + RT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) = \mu_{ref}(T, P_{ref}) + RT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right)$$

$\mu_{ref}$  est le potentiel chimique de référence du gaz à la température T et à la pression  $P_{ref}$  , c'est à dire le potentiel chimique du gaz à T lorsque celui-ci est à la pression de référence  $P_{ref}$  .

L'usage est de choisir la pression standard comme pression de référence  $P_{ref} = P^\circ = 1 \text{ bar}$  , alors le

potentiel de référence porte aussi le nom de potentiel standard  $\mu_{GP}(T, P_{ref}=P^\circ) = \mu_{ref}(T) = \mu_{GP}^\circ(T)$  .

$$\text{D'où } \mu_{GP}(T, P) = \mu_{ref}(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

L'état standard correspond au gaz parfait pur, à la température T et sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

### 3- Potentiel chimique d'un corps condensé pur :

L'état standard d'un corps pur correspond au corps pur dans le même état physique sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , à la température T . Dans le cas d'une phase condensée, l'influence de la pression sur le potentiel chimique est négligeable d'où :

$$\mu_{cond}(T, P) = \mu_{ref}(T, P^\circ) = \mu_{cond}^\circ(T)$$

### III- Changement de phase d'un corps pur :

On étudie le système fermé constitué d'un corps pur A à l'équilibre sous deux phases 1 et 2 :

$$A_{(phase 1)} = A_{(phase 2)} \quad \text{à T et P fixés}$$

À t, la composition du système fermé est  $n_1(t)$  et  $n_2(t)$  .

À t+dt la composition du système a varié :  $n_1(t+dt) = n_1(t) + dn$  et  $n_2(t+dt) = n_2(t) - dn$

Au cours de cette transformation isotherme et isobare, l'enthalpie libre du système ne peut que diminuer .

$$G(t) = n_1(t)\mu_1(T, P) + n_2(t)\mu_2(T, P) \quad \text{et} \quad G(t+dt) = (n_1(t) + dn)\mu_1(T, P) + (n_2(t) - dn)\mu_2(T, P)$$

D'où  $dG = G(t+dt) - G(t) = (\mu_1 - \mu_2)dn$  avec  $dG \leq 0$

Si  $\mu_1 > \mu_2$  , alors  $dn < 0$  évolution dans le sens direct ( vers la phase de plus bas potentiel ) .

Si  $\mu_1 < \mu_2$  , alors  $dn > 0$  évolution dans le sens inverse ( vers la phase de plus bas potentiel ) .

On doit avoir  $\mu_1 = \mu_2$  pour que le système soit à l'équilibre .

#### Condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases :

Un corps pur sous deux phase 1 et 2 est à l'équilibre s'il y a égalité des potentiels chimiques de ce corps sous les deux phases  $\mu_1 = \mu_2$  .

Hors équilibre, le système évolue spontanément vers l'enrichissement de la phase qui a le plus bas potentiel chimique .

#### Remarque :

1- L'égalité des potentiels chimiques constitue une relation entre la température et la pression . Cette égalité décrit donc les courbes frontières dans le diagramme d'état ( P,T) du corps pur étudié .

2- Pour un corps pur à l'équilibre sous deux phases à T,P fixés,

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{implique} \quad H_{m1} - T S_{m1} = H_{m2} - T S_{m2} \quad \text{d'où} \quad S_{m2} - S_{m1} = \frac{H_{m2} - H_{m1}}{T}$$

### IV Potentiel chimique d'un constituant dans un système en réaction chimique :

On considère un système réactionnel, dont la composition peut varier pour deux raisons :

→ l'avancement de la réaction a varié

→ un opérateur a ajouté de la matière .

Le système est constitué de N constituants  $A_i$  , on appelle  $n_i$  la quantité de matière du constituant  $A_i$  .

#### 1- Différentielle de la fonction G – Potentiel chimique :

##### Définition :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V$$

Le potentiel chimique du constituant  $A_i$  est défini par  $\mu_i(T, P, n_i) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ , il s'identifie à l'enthalpie libre molaire partielle.

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad [\mu_i] = J.mol^{-1}$$

Du fait des interactions entre constituants, **le potentiel chimique d'un constituant d'un mélange est différent du potentiel chimique du même constituant pris pur.**

Propriétés du potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -s_i \quad s_i \text{ entropie molaire partielle}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = v_i \quad v_i \text{ volume molaire partiel}$$

2- Expression de l'enthalpie libre :

La fonction enthalpie libre est une fonction d'état extensive d'où  $G = \sum_i n_i \mu_i$  relation d'Euler.

3- Equilibre d'un constituant chimique dans plusieurs phases :

Si le constituant  $A_i$  appartient à deux phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , à l'équilibre, alors  $\mu_i^{\phi_1} = \mu_i^{\phi_2}$

4- Expression du potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_{i,ref} + RT \ln(a_i)$$

$\mu_{i,ref}$  potentiel chimique de référence de  $A_i$  à T.

$a_i$  activité chimique de  $A_i$ .

**Dans la plupart des cas l'état de référence est l'état standard à T, dans ce cas**

$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$  où  $\mu_i^\circ(T)$  est le potentiel chimique standard de  $A_i$  à T.

→ Gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \quad \text{et} \quad P_i = x_i P \quad \text{avec } P \text{ pression totale et } x_i = \frac{n_i}{n_{ig}}$$

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$$

→ Liquide dans un mélange liquide idéal :

$$a_i = x_i \quad \text{et} \quad x_i = \frac{n_i}{n_{liq}}$$

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$$

→ Solide dans un mélange de solides non miscibles :

$$a_{solide} = 1 \quad \mu_{solide}(T, P) = \mu_{solide}^\circ(T)$$

→ Solution aqueuse diluée :

• Solvant : se comporte comme s'il était pur.  $a_{solvant} = 1$   $\mu_{solvant}(T, P) = \mu_{solvant}^\circ(T)$

• Solutés  $A_i$  :  $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$  avec  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  concentration standard

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$$

Par convention, le potentiel chimique de l'ion  $H^+_{(aq)}$  est nul à toute température :

$$\mu^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}) = 0 \text{ J.mol}^{-1} \text{ quelque soit } T$$

### Synthèse :

Pour un constituant  $A_i$  pur ou dans un mélange :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_{i, \text{ref}} + RT \ln(a_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

GP pur	$a_i = \frac{P}{P^\circ}$
GP dans un mélange idéal de GP	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$
Phase condensée pure ou solvant	$a_i = 1$
Liquide dans un mélange liquide idéal	$a_i = x_i$
Soluté dans une solution diluée	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$

### V Enthalpie libre de réaction :

#### 1- Définition :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{or} \quad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \text{où } \xi \text{ est l'avancement de la réaction}$$

$$\text{D'où} \quad dG = -S dT + V dP + \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$$

On définit l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G(T, P, \xi)$  telle que

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\text{Alors} \quad dG = -S dT + V dP + \Delta_r G d\xi$$

#### 2- Relation liant enthalpie libre, enthalpie et entropie de réaction :

$$G = H - T S \quad \text{ce qui entraîne} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} - T \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

$$\text{D'où} \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

#### 2- Sens d'évolution d'un système physico-chimique à (T,P) :

$$dG_{T, P} = \Delta_r G d\xi = -T \delta S_c \leq 0$$

Le signe de  $\Delta_r G$  permet de prévoir le sens d'évolution du système :

→ si  $\Delta_r G > 0$  alors  $d\xi < 0$  le système évolue dans le sens inverse ( produits → réactifs ).

→ si  $\Delta_r G < 0$  alors  $d\xi > 0$  le système évolue dans le sens direct ( réactifs → produits ).

**Attention le sens d'évolution d'un système s'étudie à l'aide de l'enthalpie libre de réaction et non à partir de l'enthalpie libre standard de réaction .**

#### 3- Enthalpie libre standard de réaction :

Si toutes les constituants du système étudié sont dans leur état standard de référence à la température  $T$  considérée alors l'enthalpie libre de réaction est appelée enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ(T)$  .

$$\Delta_r G^\circ(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) \quad \text{Elle ne dépend que de la température .}$$

$$\text{Et} \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham,  $\Delta_r G^\circ(T)$  est une fonction affine de  $T$  en l'absence de changement d'état, de plus l'enthalpie libre standard est continue lors des changements d'état .

Remarque :

Si une réaction (3) est combinaison linéaire de deux réaction (1) et(2) ,  $(3) = \alpha (1) + \beta (2)$  , alors les enthalpie libres standards vérifient la même combinaison  $\Delta_r G_3^\circ(T) = \alpha \Delta_r G_1^\circ(T) + \beta \Delta_r G_2^\circ(T)$