ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE

On va introduire dans ce chapitre une nouvelle fonction d'état thermodynamique, l'enthalpie libre G. On va voir qu'elle joue un rôle analogue à celui d'une énergie potentielle en mécanique. C'est pour cela qu'on l'appelle potentiel thermodynamique. D'autre part, l'introduction de G permet d'étudier le potentiel chimique qu'on avait déjà introduit avec les identités thermodynamiques mais dont on avait différé l'étude.

Table des matières

I. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre G **1**
- **1)** Hypothèses de travail pour tout le chapitre 1
- **2)** Enthalpie libre : définition et propriété fondamentale . 2
- **3)** Cas d'un système polyphasé 4

II. Enthalpie libre d'un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique **4**
- **1)** G est une fonction d'état 4
- **2)** Identité thermodynamique 5
- **3)** Relation de Gibbs-Helmoltz 5
- **4)** Propriété d'homogénéité des grandeurs extensives . . . 5
- **5)** Cas particulier d'un corps pur monophasé 8

III. Étude du potentiel chimique. Activité chimique. **9**
- **1)** Étude du cas particulier du corps pur monophasé . . . 9
  - **a)** Corps pur gazeux 9
  - **b)** Corps pur en phase condensée 9
- **2)** Expression générale du potentiel chimique 10
- **3)** Grandeurs molaires standard 10

I. Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre G

La très grande majorité des systèmes en réaction chimique évoluent en contact avec l'atmosphère. Dans une première approche, on peut considérer que l'atmosphère :

- *maintient une pression extérieur P_{ext} constante. Il joue donc le rôle d'un* ***pressostat****.*
- *maintient une température extérieure T_{ext} constante. Il joue le rôle d'une* ***source de chaleur*** *qu'on appelle aussi* ***thermostat****.*

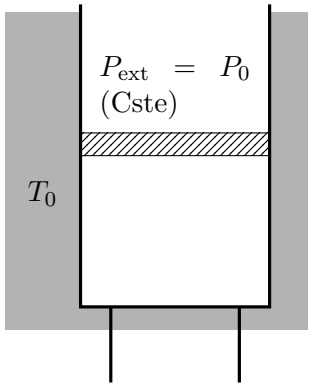
1) Hypothèses de travail pour tout le chapitre

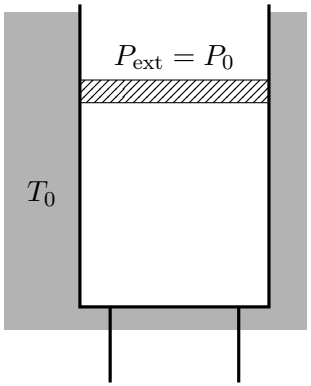
On est donc amené à étudier les propriétés thermodynamiques d'un système (monophasé ou polyphasé) siège d'une ou plusieurs réactions chimiques, en évolution sous une pression extérieur $P_{\text{ext}} = P_0$ constante et en contact avec une seule source de chaleur de température T_0 constante (par définition d'une source de chaleur).

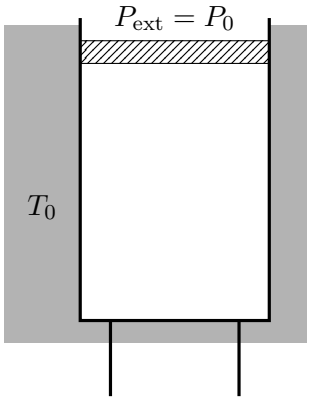
Plus précisément, nous supposerons dans tout le chapitre que :

- Dans l'état initial, on mélange les réactifs. La pression est uniforme dans tout le système et vaut $P_I = P_0$. La température est elle aussi uniforme dans tout le système et vaut $T_I = T_0$.
- Le système est alors le siège de réactions chimiques. Il finit par atteindre un état d'équilbre thermodynamique final E_F où sa pression est à nouveau uniforme et vaut P_0. De même la température finale du système est à nouveau égale à $T_F = T_0$.

On pourra se représenter visuellement le système et son évolution comme sur le schéma page suivante :







Du point de vue des échanges de travail et de chaleur

- La transformation est **monobare** ($P_{\text{ext}} = \text{Cste}$ et $P_I = P_F = P_{\text{ext}}$)
- En plus du travail des forces de pression, le système peut aussi échanger un autre type de travail $W_{\neq \text{p}}$ avec le milieu extérieur. L'exemple typique est celui d'une cellule électrochimique (ou pile électrochimique) parcourue par un courant électrique et qui peut donc échanger du travail électrique avec le milieu extérieur (c'est à dire dans ce cas le circuit électrique situé en dehors du système).
- L'échange de chaleur se fait avec une seule source de chaleur : la transformation est **monotherme**.

2) Enthalpie libre : définition et propriété fondamentale

Appliquons le premier et le second principe au système contenu dans le récipent entre l'état initial et l'état final.

Définition :

À tout système thermodynamique monophasé ou polyphasé, de **température et pression uniformes** T et P on associe la grandeur $G \overset{\text{déf}}{=} U + PV - TS = H - TS$, homogène à une énergie et appelée *enthalpie libre du système.*

Propriété fondamentale :

Lorsqu'un système thermodynamique évolue de façon **monobare** ($P_I = P_F = P_{\text{ext}}$ et $P_{\text{ext}} = P_0 = \text{Cste}$) et **monotherme** avec $T_I = T_F = T_0$ (température de la source), sont enthalpie libre vérifie :

$$G_F - G_I \leqslant W_{\neq \text{p}}(I \to F)$$

Dans la pratique il y a deux cas particuliers importants :

1. $W_{\neq \text{p}}(I \to F) < 0$

   C'est typiquement le cas d'une pile électrochimique qui fournit du travail électrique au milieu extérieur (un circuit électrique). Dans ce cas : $W_{\neq \text{p}}(I \to F) = W_{\text{él}}(I \to F) < 0$.

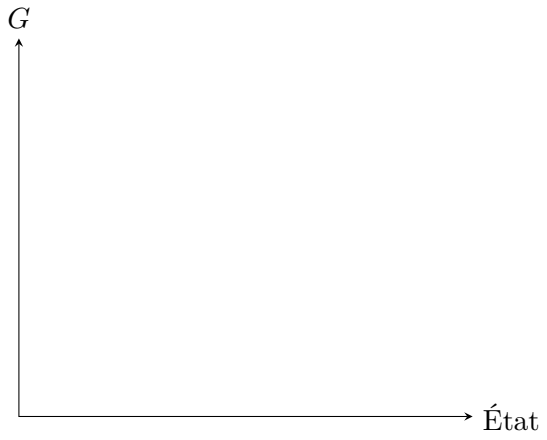
.

2. $W_{\neq \text{p}}(I \to F) = 0$

   Le **seul** travail échangé est celui des forces de pression.

Dans les deux cas précédents, très courants en pratique, la transformation entraîne une diminution de l'enthalpie libre G du système. On peut montrer et nous l'admettrons que ***l'état final est caractérisé par un minimum de*** G.

Schéma symbolique :



3) Cas d'un système polyphasé

Lorsque le système est polyphasé et contient N_φ phases, alors si on numérote chaque phase à l'aide d'un entier α, $1 \leqslant \alpha \leqslant N_\varphi$, l'extensivité de U, V et S implique :

L'enthalpie libre d'un système polyphasé $(\mathscr{S})$ où la pression P et la température T sont uniformes est **la somme** des enthalpies libres des sous-systèmes monophasés qui constituent $(\mathscr{S})$:

$$G = \sum_{\alpha=1}^{N_\varphi} G_\alpha$$

Cette propriété justifie qu'on s'intéresse en priorité à un système monophasé

II. Enthalpie libre d'un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique

Dans toute cette partie, on étudie un système thermodynamique $(\mathscr{S})$ *monophasé homogène* dans un état d'équilibre thermodynamique. On note T et P la température et la pression, grandeurs uniformes et stationnaires dans $(\mathscr{S})$. On suppose que :

- $(\mathscr{S})$ renferme K espèces chimiques B_k, $1 \leqslant k \leqslant K$ de quantités de matière n_k ;
- $(\mathscr{S})$ est **homogène** : la répartition des différentes espèces chimiques dans le système est *uniforme* ce qui signifie que les variables intensives de composition commes les concentrations molaires C_k ou la masse volumique ρ y sont uniformes.

1) G est une fonction d'état

Rappelons que l'équilibre thermodynamique de ce type de système peut être entièrement caractérisé par les variables d'état indépendantes [1] :

$$\boxed{T, P, n_1, ..., n_K}$$

L'enthalpie H, l'entropie S et le volume V sont alors des *fonctions d'état* de ces variables :

$$H = H(T, P, n_1, ..., n_K)$$
$$S = S(T, P, n_1, ..., n_K)$$
$$V = V(T, P, n_1, ..., n_K)$$

Il s'ensuit que :

1. Il est beaucoup plus commode de choisir la pression P comme variable d'état et pas le volume V. Ce dernier devient une fonction d'état grâce à l'équation d'état du système monophasé (penser à un gaz parfait par exemple)

.

L'enthalpie libre G d'un système $(\mathscr{S})$ monophasé, homogène et en équilibre thermodynamique est une fonction d'état qui dépend de la température T, de la pression P et des quantités de matières n_k des espèces chimiques présentes dans le système.

2) Identité thermodynamique

3) Relation de Gibbs-Helmoltz

4) Propriété d'homogénéité des grandeurs extensives

Soit $(\mathscr{S})$ un système monophasé, homogène en équilibre thermodynamique à la température T et sous la pression P.

Homogénéité des grandeurs extensives

Soit $(\mathscr{S})$ un système monophasé, homogène et en équilibre thermodynamique à la température T et sous la pression P. On suppose que $(\mathscr{S})$ renferme K espèces chimiques B_k, avec les quantités de matières n_k, $1 \leqslant k \leqslant K$.

Soit X une des quatre grandeurs extensives V, H, S ou G. Alors :

$$\forall\, \lambda > 0,\ X(T, P, \lambda\, n_1, \lambda\, n_2, ..., \lambda\, n_K) = \lambda\, X(T, P, n_1, n_2, ..., n_K)$$

Mathématiquement, on dit que X est une ***fonction homogène de degré 1*** par rapport aux quantités de matière.

On dispose alors du **théorème d'Euler** relatif à ce type de fonction.

Définition (fonction homogène de degré α)

Soient p et q deux entiers naturels strictement positifs, tels que $q \leqslant p$. Une application $f : \mathbb{R}^p \longrightarrow \mathbb{R}$ telle que $(x_1, ..., x_p) \mapsto f(x_1, ..., x_p)$ est dite ***homogène de degré*** α par rapport aux variables $(x_1, ..., x_q)$, si et seulement si :

$\forall\, \lambda \in \mathbb{R}_+$,
$f(\lambda\, x_1, \lambda\, x_2, ..., \lambda\, x_q, x_{q+1}, ..., x_p) = \lambda^\alpha\, f(x_1, x_2, ..., x_q, x_{q+1}, ..., x_p)$

On a alors le :

Théorème d'Euler

Si une application $f : \mathbb{R}^p \longrightarrow \mathbb{R}$ telle que $(x_1, .., x_p) \mapsto f(x_1, ..., x_p)$ est homogène de degré α par rapport aux variables $(x_1, ..., x_q)$, alors :

$$\sum_{i=1}^{q} x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right) = \alpha f$$

Remarque :

La somme ne porte que sur les variables $(x_1, ..., x_q)$ qui sont concernées par la propriété d'homogénéité.

Exemple 1 :

Montrer que $f(x, y, z) = x + 2y - 3z$ est homogène de degré 1 par rapport à ses trois variables x, y et z et montrer que le théorème d'Euler est vérifié.

Exemple 2 :

Vérifier que $f : (x, y, z) \longmapsto \dfrac{x^2 - y^2}{1 + z}$ est homogène de degré 2 par rapport aux variables x et y et que le théorème d'Euler est réalisé.

Le théorème d'Euler s'applique donc aux grandeurs extensives X, ce qui permet d'écrire :

$$X(T, P, n_1, n_2, ..., n_K) = \sum_{k=1}^{K} n_k \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_\ell \neq n_k}$$

L'égalité précédente justifie la définition qui suit :

Définition (Grandeurs molaires partielles)

La grandeur :

$$\widetilde{X}_k \widehat{=} \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_\ell \neq n_k}$$

est appelée ***grandeur molaire partielle*** de X par rapport à l'espèce chimique B_k. C'est une fonction d'état de T, P et des quantités de matière n_1,..., n_K :

$$\widetilde{X}_k = \widetilde{X}_k(T, P, n_1, ..., n_K)$$

On a donc la :

Propriété fondamentale

Pour toute grandeur extensive X :

$$X(T, P, n_1, ..., n_K) = \sum_{k=1}^{K} n_k \widetilde{X}_k(T, P, n_1, ..., n_K)$$

En particulier :

5) Cas particulier d'un corps pur monophasé

Si le système thermodynamique $\mathscr{S}$ est un **corps pur monophasé homogène**, cela signifie qu'il ne contient qu'une seule espèce chimique B de quantité de matière n. C'est un cas particulier avec $K = 1$.

.

III. Étude du potentiel chimique. Activité chimique.

On considère dans toute cette partie un système thermodynamique ($\mathscr{S}$) monophasé, homogène et en équilibre thermodynamique à la température T et sous la pression P. On suppose que ($\mathscr{S}$) contient K espèces chimique B_k, $1 \leqslant k \leqslant K$. Ses variables d'état indépendantes sont : T, P, n_1,...,n_k.

1) Étude du cas particulier du corps pur monophasé

On commence par étudier le cas particulier d'un corps pur monophasé, homogène : il ne renferme qu'une seule espèce chimique B. On va s'en servir de modèle pour l'expression générale du potentiel chimique.

a) Corps pur gazeux

En thermochimie on suppose que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits *même si la pression est élevée* (dans certains exercices, la pression pourra facilement atteindre plusieurs bar : on supposera que l'approximation du gaz parfait est encore valable). Rappelons que cette approximation n'est vraiment pertinente que si P ne dépasse pas 1 ou 2 bar.

.

b) Corps pur en phase condensée

Dans ce cas on supposera toujours que la phase condensée est idéale (PCI) : incompressible et indilatable. Le volume V du corps pur vérifie donc :

$$\boxed{V = n\,V_m \quad \text{avec} \quad V_m = \text{Cste indép. de } T \text{ et } P}$$

.

2) Expression générale du potentiel chimique

Les deux exemples précédents donnent une idée de l'expression du potentiel chimique d'une espèce B dans un système monphasé homogène. On admet que la forme générale est donnée par le théorème ci-dessous :

Théorème et définition

Le potentiel chimique μ_k d'une espèce chimique B_k dans un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique à la température T et sous la pression P s'écrit toujours sous la forme :

$$\mu_k = \mu_k^\circ(T) + RT\ \ln(\,a(B_k)\,)$$

où :

- $a(B_k)$ est ***l'activité chimique*** de B_k dans la phase du système.
- R est la constante des gaz parfaits. $R = 8{,}31$ J.K^{-1}.mol^{-1}
- $\mu_k^\circ(T)$ est le ***potentiel chimique standard*** de B_k à la température T : c'est la valeur particulière de μ_k lorsque $a(B_k) = 1$ et que la température est T ; $\mu_k^\circ(T)$ ne ***dépend que de la température***.

Voir tableau récapitulatif, à connaître par cœur.

3) Grandeurs molaires standard

Définition

Soit X une grandeur extensive d'un système monophasé homogène en équilibre thermodynamique et soit $\widetilde{X}_k$ la grandeur molaire partielle associée à l'espèce chimique B_k. On appelle *grandeur molaire standard*, notée $X_{m,k}^\circ$ la valeur particulière que prend $\widetilde{X}_k$ lorsque $a(B_k) = 1$.

Bilan de ce chapitre

Points du cours à connaître :

- Identité thermodynamique pour G pour un système monophasé contenant K espèces chimiques.
- Homogénéité des grandeurs extensives. Théorème d'Euler ; cas particulier de l'enthalpie libre $G = \sum_k \mu_k n_k$.
- Définition du potentiel chimique μ par :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_\ell \neq n_k}$$

- Expression générale des potentiels chimiques en fonction des activités chimiques. Expression des activités a_i.

Exercices à travailler :

- En priorité : 1 et 2