Thermochimie — II — Application du second principe

Potentiel thermodynamique

L'enthalpie libre d'un système est la fonction d'état extensive

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

Elle est homogène à une énergie, et s'exprime en joules (J).

➤ Lors d'une transformation **isotherme, isobare et spontanée**, l'enthalpie libre joue le rôle de **potentiel thermodynamique** :
- elle diminue lors de l'évolution ($\Delta G < 0$) ;
- elle est minimum à l'équilibre.

➤ L'entropie créée lors de cette évolution spontanée s'exprime en fonction de la variation d'enthalpie libre :

$$S_{\text{créé}} = -\frac{\Delta G}{T}.$$

Identités thermodynamiques

Système de composition constante

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V \qquad \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P \qquad \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P.$$

Système de composition variable

L'enthalpie libre est fonction des variables $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$. L'identité thermodynamique est l'expression de sa différentielle :

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{N} \mu_i\,\mathrm{d}n_i \quad \text{avec} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \text{ **potentiel chimique** du constituant } B_i \text{ dans le système.}$$

Le potentiel chimique une grandeur intensive, qui s'exprime en $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$.

Identité d'Euler

Elle exprime l'extensivité de l'enthalpie libre : $G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i$.

Changement d'état du corps pur

Potentiel chimique du corps pur

Pour un corps pur, l'identité thermodynamique s'écrit

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \mu^*\,\mathrm{d}n \quad \text{avec} \quad \mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}.$$

En notant $G_{\mathrm{m}}(T, p)$ l'enthalpie libre molaire du corps pur, l'enthalpie libre du système comprenant n moles est (extensivité) $G(T, p, n) = nG_{\mathrm{m}}(T, p)$.

➤ **Le potentiel chimique du corps pur s'identifie à son enthalpie libre molaire :** $\mu^*(T, p) = G_{\mathrm{m}}(T, p)$.

Conditions d'évolution et conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Considérons un corps pur pouvant exister sous deux phases 1 et 2. L'identité thermodynamique s'écrit

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}t + V\,\mathrm{d}p + \mu_1^*\,\mathrm{d}n_1 + \mu_2^*\,\mathrm{d}n_2\,.$$

La quantité de matière $n_1 + n_2 = n$ étant constante, $\mathrm{d}n_1 + \mathrm{d}n_2 = 0$. À T et p fixées, on a donc

$$\boxed{\mathrm{d}G = (\mu_1^* - \mu_2^*)\,\mathrm{d}n_1}\,.$$

De la condition d'évolution $\mathrm{d}G < 0$ on déduit :

si $\mu_1^* > \mu_2^*$ on a $\mathrm{d}n_1 < 0$ et la matière passe de la phase 1 à la phase 2 jusqu'à disparition de la phase 1 ;

si $\mu_1^* < \mu_2^*$ on a $\mathrm{d}n_1 > 0$ et la matière passe de la phase 2 à la phase 1 jusqu'à disparition de la phase 2.

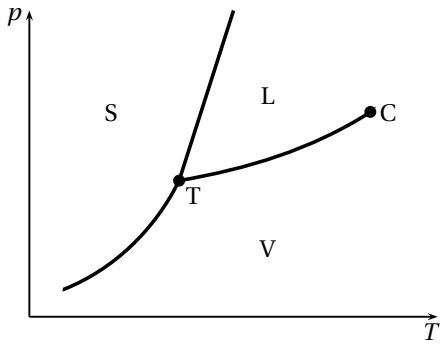
> L'évolution isobare et isotherme d'un système diphasé hors d'équilibre se fait dans le sens de la disparition de la phase de potentiel chimique le plus élevé.

La condition d'équilibre $\mathrm{d}G = 0$ implique $\mu_1^*(T,p) = \mu_2^*(T,p)$.

> Lors de l'équilibre isobare et isotherme d'un corps pur sous deux phases on a égalité des potentiels chimiques sous corps pur dans chacun des phases :
>
> $$\mu_1^*(T,p) = \mu_2^*(T,p)\,.$$

➤ La relation $\mu_1^*(T,p) = \mu_2^*(T,p)$ montre que p est fonction implicite de T ; l'équilibre du corps pur sous deux phases se traduit donc par une **courbe d'équilibre** dans le diagramme (p,T).

À l'équilibre, la température T_T et la pression p_T sont fixées, et correspondent au **point triple** T dans le diagramme (p,T).



Mélanges : activité d'un constituant

Activité d'un constituant

Le mélange étant décrit par les variables de Gibbs $(T,p,n_1,\ldots,n_N)$, l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre est

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{N} \mu_i \mathrm{d}n_i$$

où le potentiel chimique $\mu_i(T,p,n_1,\ldots,n_N)$ du constituant B_i dépend de la composition du mélange (par $n_1,\ldots,n_N$). On définit l'**activité** du constituant B_i dans le mélange par

$$\boxed{\mu_i(T,p,n_1,\ldots,n_N) = \mu_i^\circ(T) + RT\ln a_i}\,.$$

L'activité dépend *a priori* de la pression et de la composition : $a(p,n_1,\cdots,n_N)$.

Expressions de l'activité

Constituant	*activité*	*État standard de référence*
Gaz parfait pur	$a = \dfrac{p}{p^\circ}$	Gaz parfait pur sous $p^\circ = 1$ bar à T
Constituant gazeux B_i dans un mélange de gaz parfaits	$a_i = \dfrac{p_i}{p^\circ} = x_i \dfrac{p_i}{p^\circ}$ où $p_i = x_i p$ pression partielle du gaz et $x_i = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ sa fraction molaire	Gaz parfait pur sous $p^\circ = 1$ bar à T.
Phase condensée pure	$a = 1$	Corps condensé pur sous $p^\circ = 1$ bar à T.
Constituant B_i d'un mélange solide ou liquide idéal	$a = x_i$ où x_i fraction molaire du constituant.	Corps pur sous $p^\circ = 1$ bar à T dans l'état physique du mélange.
Soluté B_i dilué dans une solution idéale	$a_i = \dfrac{c_i}{c^\circ}$	Constituant B_i sous $p^\circ = 1$ bar à T tel que B_i se comporte comme si la solution était infiniment diluée, avec une concentration $c_i = c^\circ = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cet état standard est hypothétique.
Solvant	$a = 1$	

Application du second principe à une transformation chimique

On considère un système réactif siège d'une réaction d'équation-bilan $\sum_i \nu_i B_i = 0$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique du constituant B_i (positif pour un produit, négatif pour un réactif).

Enthalpie libre de réaction

Le système réactif étant décrit par les variable de de Donner (T, P, ξ), on définit l'enthalpie libre de réaction par

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

➤ Elle s'exprime en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On définit l'**enthalpie libre standard de réaction** $\Delta_r G^\circ(T)$ quand les constituants sont pris dans leur état standard. Elle ne dépend que de la température.

Expression à l'aide des grandeurs molaires partielles

On identifie

$$\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}\mathrm{d}\xi = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \Delta_r G\,\mathrm{d}\xi \quad \text{et} \quad \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{i=1}^{N}\mu_i\,\mathrm{d}n_i \quad \text{avec} \quad \mathrm{d}n_i = \nu_i\,\mathrm{d}\xi.$$

On en déduit $\boxed{\Delta_r G(T,P,\xi) = \sum_{i=1}^{N}\nu_i\mu_i(T,P,\xi)}$.

➤ L'enthalpie standard de réaction s'écrit en fonction des enthalpies libres standard molaires des constituants, c'est-à-dire de leurs potentiels chimiques standard :

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) = \sum_{i=1}^{N}\nu_i\mu_i^\circ(T)}.$$

Quotient réactionnel

En utilisant $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT\ln a_i$, la relation $\Delta_r G(T,P,\xi) = \sum_{i=1}^N \mu_i(T,P,\xi)$ s'écrit

$$\Delta_r G(T,P,\xi) = \Delta_r G^\circ(T) + RT\ln Q_r(T,P,\xi) \quad \text{avec} \quad Q_r(T,P,\xi) = \prod_{i=1}^N (a_i)^{\nu_i} \text{ **quotient réactionnel**.}$$

➤ Le quotient réactionnel est une grandeur sans dimension qui, pour un équilibre donné, dépend de T, de P et de la composition du système.

Constante thermodynamique d'équilibre

La constante d'équilibre est définie par

$$\boxed{\Delta_r G^\circ(T) + RT\ln K^\circ(T) = 0}.$$

➤ La constante d'équilibre est une grandeur sans dimension qui, pour un équilibre donné, ne dépend que de la température.

Sens d'évolution à *T* et *P* fixées

La variation d'enthalpie libre est reliée à la création d'entropie selon $\mathrm{d}D = -T\,\delta S_{\text{créé}}$.
À T et P fixée, l'identité thermodynamique s'écrit $\mathrm{d}G = \Delta_r G(T,p,\xi)\,\mathrm{d}\xi$.
On a donc $\boxed{\Delta_r G\,\mathrm{d}\xi = -T\delta S_{\text{créé}}}$. Comme $\delta S_{\text{créé}} > 0$, on a $\mathrm{d}G < 0$ pour une évolution spontanée du système.

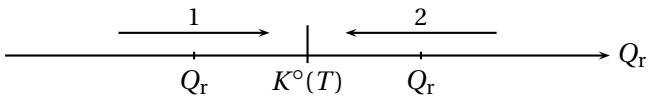
Si $\Delta_r G(T,P,\xi) < 0$ on a $\mathrm{d}\xi > 0$, le système évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$ (sens direct).
Si $\Delta_r G(T,P,\xi) > 0$ on a $\mathrm{d}\xi < 0$, le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$ (sens indirect).

On peut écrire

$$\boxed{\Delta_r G(T,P,\xi) = RT\ln\left(\frac{Q_r(T,P,\xi)}{K^\circ(T)}\right)}.$$

On en déduit les conditions d'évolution :

Si $Q_r(T,P,\xi) < K^\circ(T)$ le système évolue dans le sens $\xrightarrow{1}$ (sens direct).
Si $Q_r(T,P,\xi) > K^\circ(T)$ le système évolue dans le sens $\xleftarrow{2}$ (sens indirect).



Équilibre chimique

L'équilibre est caractérisé par $\Delta_r G(T,P_{éq},\xi_{éq}) = 0$, d'où $\boxed{Q_r(T,P_{éq},\xi_{éq}) = K^\circ(T)}$.

➤ On retrouve la loi de Guldberg et Waage, ou « loi d'action des masses » : $\boxed{K^\circ(T) = \prod_{i=1}^N (a_{i,éq})^{\nu_i}}$.

Entropie standard de réaction

L'entropie de réaction est définie par $\Delta_r S = \left(\dfrac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,P}$.
Quand les constituants sont dans leur état standard, on définit l'entropie standard de réaction, qui s'exprime en fonction des entropies molaires standard des constituants :

$$\boxed{\Delta_r S^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i S^\circ_{m,i}(T)}.$$

L'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ(T)$ est du signe de $\sum_{i,\text{gaz}} \nu_i$.

➤ On justifie ce résultat car $S^\circ_{m,\text{gaz}} \gg S^\circ_{m,\text{liq}} > S^\circ_{m,\text{sol}}$.

➤ $\Delta_r S^\circ(T) > 0$ si la réaction s'accompagne d'une augmentation de la quantité de gaz lorsqu'elle se déroule dans le sens direct $\xrightarrow{1}$.

➤ Si $\Delta_r n_{\text{gaz}} = 0$, on ne peut pas en déduire le signe de $\Delta_r S^\circ(T)$, mais se valeur sera peu élevée.

Dans le cas de la vaporisation d'un corps pur, l'entropie standard de vaporisation est donnée par

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_{\text{vap}}} = \frac{L_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}}.$$

où T_{vap} est la température de vaporisation et L_{vap} la chaleur latente de vaporisation.

➤ Cette expression se généralise à tout changement d'état.

Relation entre les grandeurs standard de réaction

Partant de $G = H - TS$, on a $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$.
Quand les constituants sont dans leur état standard, les grandeurs standard de réaction sont reliées par

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T\Delta_r S^\circ(T).$$

Approximation de Ellingham

Dans le cadre de l'approximation de Ellingham, on considère que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ.$$

➤ Dans le cadre du programme de PSI, on se place dans le cadre de cette approximation.

➤ L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ est alors fonction affine de la température.

Influence de la température : relation de van't Hoff

La relation de van't Hoff (admise) est

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ(T)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Réaction exothermique : on a $\Delta_r H^\circ < 0$ et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente.

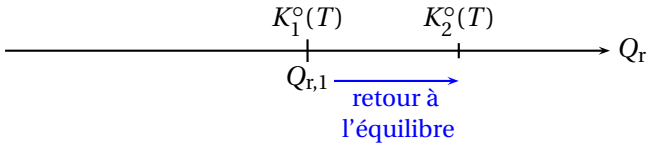
Réaction endothermique : on a $\Delta_r H^\circ > 0$ et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente.

➤ L'intégration de la relation de van't Hoff permet facilement d'exprimer $K^\circ(T_2)$ en fonction de $K^\circ(T_1)$ pour deux températures différentes.

Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique

Optimisation par modification de K°

On part d'un état d'équilibre initial (1), caractérisé par une constante d'équilibre K°_1 ; on a donc $Q_{r,1} = K^\circ_1$. On modifie la constante d'équilibre : $K^\circ_2 \neq K^\circ_1$.



On a $Q_{r,1} \neq K_2^\circ$: le système n'est plus à l'équilibre. La comparaison de K_2° à $Q_{r,1}$ donne le sens d'évolution du système.

➤ La constante d'équilibre ne dépendant que de la température, la seule façon de modifier K° est de modifier la température.

> Une augmentation de la température déplace l'équilibre dans le sens endothermique.

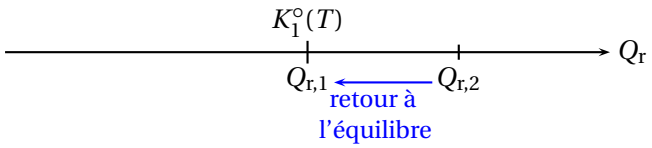
➤ Si $\Delta_r H^\circ < 0$, la réaction est endothermique dans le sens $\xleftarrow{2}$.

➤ Une diminution de T déplace l'équilibre dans le sens exothermique.

➤ Si $\Delta_r H^\circ = 0$, la température n'est pas un facteur de l'équilibre.

Optimisation par modification de Q_r

On part d'un état d'équilibre initial (1), caractérisé par une constante d'équilibre K_1° ; on a donc $Q_{r,1} = K_1^\circ$. On modifie le quotient réactionnel : $Q_{r,2} \neq Q_{r,1}$.



On a $Q_{r,2} \neq K_1^\circ$: le système n'est plus à l'équilibre. La comparaison de $Q_{r,2}$ à K_1° donne le sens d'évolution du système.

Effet d'une variation de pression

> À température fixée, une augmentation de pression déplace l'équilibre dans le sens entraînant une diminution de la quantité de matière gazeuse.

➤ Soit $\Delta_r n_{gaz} = \sum_{i,gaz} \nu_{i,gaz}$. Si $\Delta_r n_{gaz} > 0$, on a augmentation de la quantité de matière gazeuse dans le sens $\xrightarrow{1}$.

➤ Si $\Delta_r n_{gaz} = 0$, la pression n'est pas un facteur de l'équilibre.

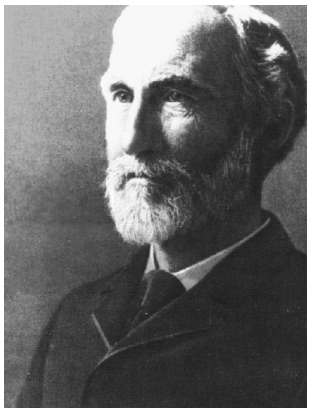
Effet de l'ajout d'un constituant inerte

Un constituant inerte est un constituant ne participant pas aux transformations physico-chimique en jeu.

> L'ajout d'un constituant inerte gazeux déplace l'équilibre dans le sens qui tend à diluer l'espace ajoutée, c'est-à-dire dans le sens entraînant une augmentation de la quantité de matière gazeuse.

➤ Pour étudier l'effet de l'ajout d'un constituant actif (ou inerte), il faut former l'expression de Q_r pour le système perturbé, et comparer à K° pour déterminer le sens d'évolution.

Mais qui était-il ?



Josiah Willard Gibbs (1839-1903) est un chimiste et physicien américain. Il est l'auteur de travaux décisifs en thermodynamique chimique et en physique statistique. Il publie dans les années 1870 une série d'articles sous le titre *On the equilibrium of heterogeneous substances*, qui constituent la base de la thermodynamique physique ; il y introduit les notions de potentiel chimique, d'enthalpie libre et de variance. Ses travaux, publiés dans une revue confidentielle, restèrent dans l'ombre pendant une vingtaine d'années, jusqu'à leur traduction en allemand et en français.
Le terme « libre » (enthalpie ou énergie libre) est à comprendre dans le sens d'énergie « susceptible d'être libérée », disponible (sous certaines conditions).