

Enthalpie libre et potentiel chimique

Ce chapitre rappelle quelques notions de thermodynamique étudiée en première année. L'objectif prioritaire est de mettre en place les notions (notamment les fonctions thermodynamiques) nécessaires à la description d'un **système physico-chimique**. On introduira l'enthalpie libre et le potentiel chimique.

A. Principes de la thermodynamique

L'étude de la thermodynamique en MPSI a permis de découvrir et de mettre en application de nouvelles fonctions thermodynamiques, liées aux deux principes fondamentaux de la thermodynamique. On ne s'intéresse ici qu'à des systèmes macroscopiquement au repos.

A.1 Premier principe

Il fait appel à la fonction thermodynamique énergie interne U . U est une fonction d'état ; ainsi, sa variation ne dépend pas du type de transformation, mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

Au cours d'une évolution infinitésimale, l'énergie interne du système varie de dU . Cette variation est rendue possible par deux transferts énergétiques :

- le transfert mécanique (travail des forces de pression) : $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$
- le transfert thermique (chaleur) : δQ

On a donc le bilan suivant :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

On introduira de nouvelles formes de travail dans les chapitres traitant de l'électrochimie.

A.2 Second principe

Il fait appel à la fonction thermodynamique entropie S . S est une fonction d'état ; ainsi, sa variation ne dépend pas du type de transformation, mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

Au cours d'une évolution infinitésimale, l'entropie du système varie de dS . Cette variation est causée par deux termes :

- l'entropie d'échange δS_e . Ce terme est fonction de l'énergie thermique échangée et de la température à laquelle l'échange a lieu : $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ch}}}$
- l'entropie créée δS_c qui ne peut être que **positive ou nulle** : $\delta S_c \geq 0$

On a donc le bilan suivant :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

B. Potentiel thermodynamique et enthalpie libre G

B.1 Qu'est-ce qu'un potentiel thermodynamique ?

On appelle **potentiel thermodynamique**, une fonction d'état qui, pour certaines contraintes imposées par l'opérateur extérieur, **tend vers une valeur minimale** lorsque le système atteint l'**équilibre** thermodynamique (équilibre thermique, mécanique et chimique).

Cette notion est à rapprocher de l'énergie potentielle en mécanique, qui tend elle aussi vers une valeur minimale en se rapprochant d'une position d'équilibre stable.

B.2 Quelques cas physiques

B.2.1 Cas d'un système évoluant à entropie et volume constant

L'écriture différentielle des deux principes conduit à :

$$\delta Q = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_c) \quad \text{et donc} \quad dU = T_{\text{ext}}dS - T_{\text{ext}}\delta S_c - p_{\text{ext}} dV$$

Si le système évolue à V et S constants,

$$dU = -T_{\text{ext}}\delta S_c$$

Or, le second principe impose que $\delta S_c \geq 0$. Ainsi,

$$dU \leq 0$$

U décroît lors de l'évolution du système. Quand l'équilibre est atteint (l'évolution est terminée), $dU = 0$ et U est donc minimale : U fait donc office de **potentiel thermodynamique**.

B.2.2 Cas d'un système évoluant à entropie et pression constante

L'étude des transformations thermodynamiques à pression constante est facilitée par l'utilisation de la fonction d'état enthalpie H , définie comme $H = U + pV$.

Comme dans la partie précédente, l'écriture différentielle des deux principes conduit à :

$$\delta Q = T_{\text{ext}}(dS - \delta S_c) \quad \text{et donc} \quad dU = T_{\text{ext}}dS - T_{\text{ext}}\delta S_c - p_{\text{ext}} dV$$

Or, $dH = dU + Vdp + pdV$ soit,

$$dH = T_{\text{ext}}dS - T_{\text{ext}}\delta S_c - p_{\text{ext}} dV + Vdp + pdV$$

Si le système évolue à p et S constants, avec $p = p_{\text{ext}}$,

$$dH = -T_{\text{ext}}\delta S_c$$

Or, le second principe impose que $\delta S_c \geq 0$. Ainsi,

$$dH \leq 0$$

H décroît lors de l'évolution du système. Quand l'équilibre est atteint (l'évolution est terminée), $dH = 0$ et H est donc minimale : H fait donc office de **potentiel thermodynamique**.

B.2.3 Cas d'une transformation au contact de l'atmosphère

L'atmosphère entourant une transformation physico-chimique est généralement modélisée par un thermostat (la température extérieure T_{ext} reste constante) et un pressostat (la pression extérieure p_{ext} reste constante).

Pour traiter cette situation, il est nécessaire de définir une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre G .

Définition C1.1 - Enthalpie libre G

On définit une nouvelle fonction d'état thermodynamique extensive, appelée enthalpie libre (ou fonction de GIBBS), notée G , telle que

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

Cette fonction est homogène à une énergie et s'exprime donc en Joules (J).

Montrons que G constitue un potentiel thermodynamique pour une transformation au contact d'un atmosphère de température T_{ext} et de pression p_{ext} (on parle alors de transformation monotherme et monobare).

Comme $dG = dH - TdS - SdT$, on a la différentielle suivante :

$$dG = T_{\text{ext}}dS - T_{\text{ext}}\delta S_c - p_{\text{ext}}dV + Vdp + pdV - TdS - SdT$$

Le système évolue à pression fixée $p = p_{\text{ext}}$ et $dp = 0$ (succession d'équilibres mécaniques), mais aussi à température fixée $T = T_{\text{ext}}$ et $dT = 0$ (succession d'équilibres thermiques). On a alors :

$$dG = -T_{\text{ext}}\delta S_c$$

Or, le second principe impose que $\delta S_c \geq 0$. Ainsi,

$$dG \leq 0$$

G décroît lors de l'évolution du système. Quand l'équilibre est atteint (l'évolution est terminée), $dG = 0$ et G est donc minimale : G fait donc office de **potentiel thermodynamique**.

Remarque

On peut retenir la différentielle de G dans le cas réversible (important car G est une fonction d'état). On la nomme identité thermodynamique liée à G .

$$dG = Vdp - SdT$$

C. Potentiel chimique μ

C.1 Pourquoi le potentiel chimique ?

Les relations démontrées ci-dessus ont été étudiées dans le cadre d'une transformation thermodynamique d'un système fermé, comme en première année. Seulement, dans le cadre de la chimie, les quantités de matière ne sont pas constantes et les systèmes étudiés ne peuvent plus être considérés comme fermés.

Prenons l'exemple d'un autocuiseur qui contient de l'eau sous forme liquide et de l'eau sous forme vapeur : il y a alors deux phases : la phase gazeuse et la phase liquide.

On s'intéresse à la phase gazeuse. Jusqu'ici, pour décrire un système homogène, deux variables d'état (p et T par exemple) suffisaient car le système était fermé.

Dans le système ci-contre, le liquide peut se vaporiser et apporter de la matière dans la phase gazeuse : cette phase n'est plus un système fermé, mais un système qui échange de la matière.

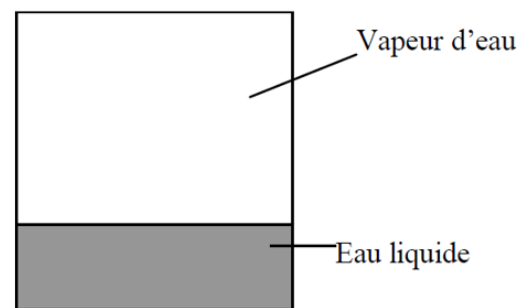


FIGURE 1 – Autocuiseur

C'est un système ouvert. La quantité de matière n est alors une variable d'état qu'il faut prendre en compte.

Pour un corps pur, si on désigne par dn la quantité de matière apportée au cours d'une transformation infinitésimale, l'expression de dG s'enrichit d'un terme supplémentaire que l'on écrit μdn .

L'enthalpie libre $G(T, p, n)$, lors d'un déplacement élémentaire de l'équilibre du système, varie de dG :

$$dG = Vdp - SdT + \mu dn$$

μ est une grandeur intensive appelée potentiel chimique. Elle quantifie l'impact de la variation de la quantité de matière sur la variation de G .

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,p}$$

Le potentiel chimique apparaît alors comme l'enthalpie libre molaire et s'exprime alors en J.mol^{-1} .

Remarque

On peut donc remarquer que le potentiel chimique constitue l'enthalpie libre molaire du constituant en question. On peut parfois le voir noté G_m .

C.2 Cas d'un système à plusieurs constituants

Si on dispose d'un système de plusieurs constituants, alors chaque constituant contribue à l'enthalpie libre G du système. Chaque constituant du système i possède un potentiel chimique μ_i défini comme :

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

Ainsi, chaque constituant influe sur la variation de l'enthalpie libre du système :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Dans le cas important où T et p sont constants au cours de la transformation,

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

μ_i s'exprime donc en J.mol^{-1} . C'est donc l'enthalpie libre molaire relative à la phase i . On dit que μ_i est l'enthalpie libre molaire partielle $G_{m,i}$.

Remarque

On peut déterminer l'enthalpie libre d'un système par la relation d'EULER, obtenue par intégration de la relation précédente :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

C.3 Évolution et équilibre d'un système

Dans l'autocuiseur, on note μ_L et n_L les potentiel chimique et quantité de matière de liquide, et μ_V et n_V les potentiel chimique et quantité de matière de vapeur.

A T et p constants, $dG_L = \mu_L dn_L$ et $dG_V = \mu_V dn_V$. Donc, pour le système global, comme G est une grandeur extensive,

$$dG = dG_L + dG_V = \mu_L dn_L + \mu_V dn_V$$

La quantité de matière qui quitte la phase liquide migre forcément dans la phase vapeur. On note $dn = dn_L = -dn_V$.

Ainsi,

$$dG = \mu_L dn + \mu_V (-dn) \quad \text{ce qui équivaut à} \quad dG = (\mu_L - \mu_V) dn$$

On abandonne le système dans un état hors équilibre. On peut prévoir l'évolution du système en utilisant l'enthalpie libre : $dG < 0$.

Deux cas sont alors envisageables :

$\mu_L > \mu_V$	$dG = (\mu_L - \mu_V) dn$ et $dG < 0$	$dn < 0$	Des molécules d'eau quittent la phase liquide et migrent vers la phase vapeur
$\mu_L < \mu_V$		$dn > 0$	Des molécules d'eau migrent vers la phase liquide depuis la phase

L'équilibre du système est finalement atteint quand les potentiels chimiques de l'eau sont les mêmes dans chacune des deux phases : $\mu_L = \mu_V$.

Finalement, la matière s'écoule des régions de **potentiel chimique élevé vers** les régions de **potentiel chimique plus bas**. Une espèce chimique donnée cherche donc à égaliser son potentiel dans toutes les phases dans lesquelles il se trouve.

Résultat C1.1 - Utilisation du potentiel chimique μ

Un constituant physico-chimique présent dans différentes phases tend, par ses migrations à égaliser son potentiel chimique dans les différentes phases.

Il migre des phases de haut potentiel chimique vers les phases de bas potentiel chimique.

D. Comment déterminer le potentiel chimique ?

Propriété C1.1 - Expression du potentiel chimique

Le potentiel chimique μ d'un constituant s'exprime, selon les conditions de température T , de pression p notamment grâce à la relation :

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln a$$

avec

- $\mu(T, p)$ le potentiel chimique du constituant à la température T et à la pression p ,
- $\mu^\circ(T)$ le potentiel chimique dans les conditions standard à la température T ,
- a l'activité du constituant dans les conditions de température T et de pression p considérées.

D.1 États standard

L'état standard d'une substance est défini comme un état particulier de la substance servant de référence pour les bases de données physico-chimiques. Il correspond généralement au corps pur sous un état particulier à une température particulière et sous la pression standard $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$.

Gaz	L'état standard d'un constituant gazeux, pur ou en mélange, à la température T correspond à l'état du gaz de même formule chimique, considéré comme parfait, à la température T et à la pression $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$
Phase condensée	L'état standard, à une température T , d'une phase condensée (liquide ou solide), dans un mélange ou pur, est l'état de ce constituant pur, dans l'état physique considéré pour le mélange à cette température et sous la pression p° .
Soluté	L'état standard d'un soluté à la température T est l'état de ce constituant à la concentration $C^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$, sous la pression standard p° , ayant le même comportement qu'une solution infiniment diluée.

Remarques

- Pour un constituant donné, l'état standard peut être réel ou fictif. C'est juste un état de référence.
- Il existe autant d'état standard que de températures. On parle souvent de l'état de référence à 298 K.

D.2 Expressions du potentiel chimique

D.2.1 Cas d'un corps pur condensé

On parle ici d'une espèce solide ou d'un liquide, pure, seule dans sa phase. L'activité de cette espèce vaut $a = 1$. Ainsi, le potentiel chimique de cette espèce à T et p vaut

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T)$$

D.2.2 Cas des gaz

L'activité d'un gaz pur est le rapport de sa pression p sur la pression standard $p^\circ = 1,00 \text{ bar}$: $a = \frac{p}{p^\circ}$. Ainsi,

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

Concernant une espèce gazeuse A_i appartenant à un mélange gazeux à la pression p , l'activité a_i est définie comme le rapport de la pression partielle p_i sur la pression standard p° : $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$.

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$$

On rappelle ici que la pression partielle en espèce A_i est liée à la fraction molaire $x_i = \frac{n_{A_i}}{n_{\text{gaz}}}$ par la relation :

$$p_i = x_i p$$

D.2.3 Cas des solutions

L'activité du solvant vaut toujours 1 : $a_{\text{solvant}} = 1$. On a donc :

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T)$$

Concernant une espèce B dissoute en solution, l'activité de B est le rapport de la concentration C_B sur la concentration standard $C^\circ = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Ainsi,

$$\mu_B(T, p) = \mu_B^\circ(T) + RT \ln \frac{C_B}{C^\circ}$$

D.3 Bilan

Gaz pur	$\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$
Gaz i dans un mélange	$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$
Phase condensée et solvant	$\mu(T, p) = \mu^\circ(T)$
Soluté A	$\mu_A(T, p) = \mu_A^\circ(T) + RT \ln \frac{C_A}{C^\circ}$