



Partie 3. Application du second principe

3.1. Fonction d'état « enthalpie libre G »

Problématiques

- En quoi le second principe est-il porteur d'une information sur l'évolution du système ?
- Existe-t-il une fonction d'état susceptible d'indiquer le sens d'évolution d'un système évoluant à T et P constantes ?

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Enthalpie libre.
- Identités thermodynamiques.
- Potentiel chimique

→ Capacités minimales :

- Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions d'état U, H et G.
- Distinguer et justifier les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.

1. Second principe

1.1. Principe d'évolution

- Quelles sont les propriétés de l'entropie ?
- Énoncer le second principe.
- Quel est le signe du terme de création d'entropie ?
- En quoi le second principe impose-t-il un sens d'évolution au système ?

1.2. Objectif : trouver un analogue de l'énergie potentielle

- En mécanique, en quoi l'énergie potentielle permet-elle de déterminer le sens d'évolution d'un système ?
- Si le système est isolé, montrer que la néguentropie « - S » est un analogue de l'énergie potentielle pour un système mécanique.
- Définir la notion de « potentiel thermodynamique ».

2. Enthalpie libre G

- Quelle est la définition de l'enthalpie libre G ?
- En appliquant les deux principes de la thermodynamique, montrer que G est un potentiel thermodynamique pour un système fermé, évoluant à T et P cte, soumis exclusivement au travail des forces pressantes.
- Que vaut G lorsque le système est à l'équilibre ?

3. Identités thermodynamiques

3.1. Rappel pour l'énergie interne

- Ecrire l'identité thermodynamique relative à la fonction d'état « énergie interne U ».
- Démontrer cette relation.
- Est-elle valable pour toute transformation ?
- A quoi sert-elle généralement en exercice ?

3.2. Autres identités thermodynamiques

- Etablir les identités thermodynamiques relatives aux fonctions d'état « enthalpie H » et « enthalpie libre G ».

3.3. Dérivées croisées

- Que dit le théorème de Schwarz ?
- Etablir les expressions des dérivées croisées obtenues à partir de l'identité thermodynamique relative à G.

4. Prise en compte des modifications de composition

4.1. Modification de l'identité thermodynamique

- Quelles variables utiliser pour décrire le système si des variations de composition sont en jeu (sans supposer que celles-ci soient dues à une unique réaction chimique) ?
- Modifier l'identité thermodynamique relative à G pour un système de composition variable.

4.2. Potentiel chimique

- Définir le potentiel chimique.
- Dans quelle unité s'exprime le potentiel chimique ?
- Qualifier chaque grandeur apparaissant dans l'identité thermodynamique d'extensive ou d'intensive.

4.3. Propriétés du potentiel chimique

- Comment s'écrit le théorème d'Euler relatif à l'enthalpie libre G ?
- Mettre en évidence la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de T et de P.