

15/11/2019

Partie I : Thermodynamique

PARTIE I.3 : Systèmes fermés de composition variable

Chapitre I.3.1 :

Enthalpie libre et potentiel chimique

Problématique

Chapitres précédents :

Limitation aux systèmes fermés de composition constante

- ➔ Transformations chimiques exclues
- ➔ Changements d'état exclus

Aujourd'hui :

Adaptation des outils de description

- ➔ Prise en compte des modifications de composition

Plan du cours

- 1 – Notion de potentiel thermodynamique**
- 2 – Fonction d'état « enthalpie libre G »**
- 3 – Identité thermodynamique relative à G**
- 4 – Prise en compte de la modification de composition**
- 5 – Expressions du potentiel chimique**

1. Notion de potentiel thermodynamique

- **Objectif :**
Trouver un équivalent de l' E_p en mécanique
- **Exemple mécanique : Montagnes russes**
 - Energie potentielle de pesanteur
 - Sens d'évolution spontanée
 - Situation à l'équilibre
- **Définition :** Potentiel thermodynamique

2. Enthalpie libre G

- **Cadre de l'étude :**
 - Système fermé de composition constante
 - Température constante
 - Pression constante
 - Travail des forces pressantes uniquement
- **Application des deux principes**
- **G , un potentiel thermodynamique :**
 - Evolution spontanée
 - Equilibre

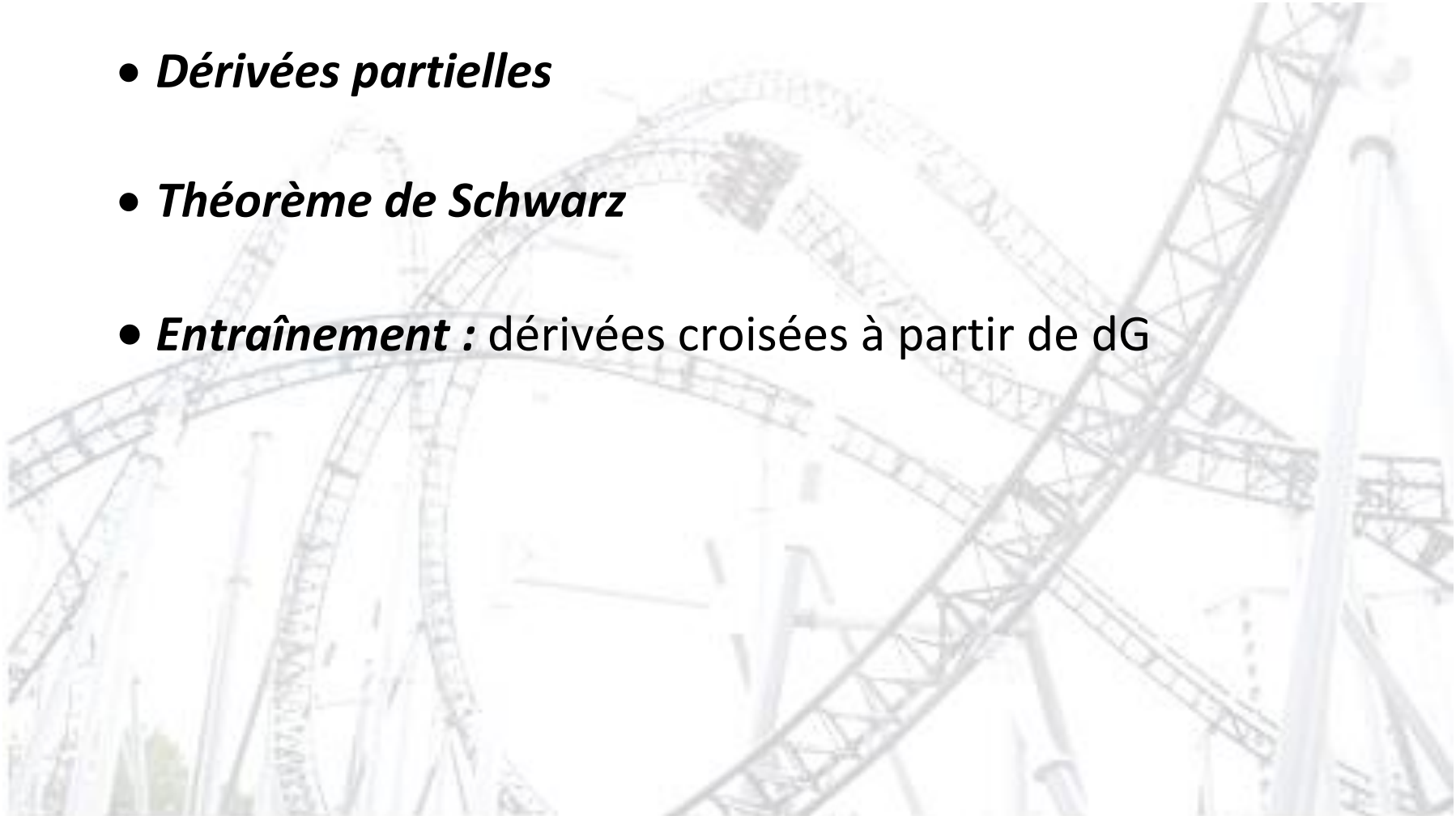
3. Identité thermodynamique relative à G

3.1. Expression de dG

- **Rappel 1^{ère} identité thermodynamique**
pour un système fermé de composition constante :
$$dU = TdS - PdV$$
- **Utilisation de la définition de G**
- **Identité thermo pour G en composition constante**

3.2. Dérivées croisées

- *Dérivées partielles*
- *Théorème de Schwarz*
- *Entraînement* : dérivées croisées à partir de dG



3.3. Relation de Gibbs-Helmholtz

- **Formulation**

- **Démonstration**

- **Utilité :**

Exprimer l'enthalpie H connaissant G ou l'inverse

4. *Prise en compte des modifications de compo.*

4.1. Modification de l'identité thermo

- ***Choix des variables de description***
(en l'absence de réaction)
- ***Modification de l'identité thermodynamique***

4.2. Potentiel chimique

- ***Définition, unité***
- ***Identité thermodynamique de G en compo variable***
- ***Variables conjuguées :***
 - Produit intensive/extensive
 - Homogène à une énergie

4.3. Propriétés du potentiel chimique

- ***Théorème d'Euler***
- ***Dépendance du potentiel chimique :***
 - Température
 - Pression
- ***Remarque :*** intégration : influence de la température

5. Expressions du potentiel chimique

5.1. Forme générale

- **Rappel activités**
- **Cadre du programme :**
 - Solides et liquides incompressibles et indilatables
 - Mélanges idéaux
- **Expression générale**

5.2. Cas du gaz parfait

- ***Loi de dépendance vis-à-vis de la pression***
 - Rappel identité thermo pour G
 - Dérivées croisées
- ***Intégration dans le cas du GP pur***
- ***Extension au GP en mélange***
- ***Mélange idéal :***
 - Définition mathématique
 - Aspect microscopique

5.3. Cas du liquide ou du solide

- ***Loi de dépendance vis-à-vis de la pression***
- ***Intégration avec les hypothèses :***
 - Solide ou liquide pur
 - Incompressible
- ***Ordres de grandeur*** → Terme de pression négligeable
- ***Cas du mélange idéal***

7. Exercice d'application

Un récipient de 10 L, aux parois calorifugées, est séparé en deux compartiments de même volume :

- Le 1^{er} contient du diazote sous une pression de 2,0 bars à 300 K ;
- Le 2nd contient du dioxygène sous une pression de 1,0 bar à 300 K.

On enlève la paroi de séparation : les deux gaz, supposés parfaits, se mélangent à température constante.

1. Déterminer la variation d'enthalpie libre ΔG au cours du mélange des 2 gaz.
2. En déduire les variations ΔH et ΔS .