

1 – Enthalpie libre G – Potentiel chimique μ_i

1 – Notion de potentiel thermodynamique

- Définir la notion de « potentiel thermodynamique » (faire le lien avec l'énergie potentielle en mécanique).

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 - Identité thermodynamique relative à G

3.1. Expression de dG

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

3.2. Dérivées croisées

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

3.3. Relation de Gibbs-Helmholtz

- Ecrire et démontrer la relation de Gibbs-Helmholtz.

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 ?
- 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-t-il ?
- 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 .

5 – Expressions du potentiel chimique

5.1. Forme générale du potentiel chimique

- Quelle est la forme générale du potentiel chimique relative à un constituant ?

5.2. Cas du gaz parfait

- Comment s'exprime le potentiel chimique pour le gaz parfait pur ? Démontrer ce résultat.
- Que devient l'expression pour le constituant gaz parfait au sein d'un mélange ?

5.3. Cas du liquide ou du solide

- Comment s'exprime le potentiel chimique pour le solide ou le liquide pur ? Démontrer ce résultat.
- Que devient l'expression pour le constituant liquide ou solide au sein d'un mélange idéal ?
- Dans l'hypothèse d'incompressibilité des phases condensées, quelle est la forme du potentiel chimique ?

6 – Exercice d'application

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

- Le premier contient du diazote sous une pression de 2,0 bars à 300 K ;
- Le second 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 deux gaz.
2. En déduire les variations ΔH et ΔS .