



A21 – Enthalpie libre et potentiel chimique



- Énoncer le second principe de la thermodynamique.
- Définir l'enthalpie libre et le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique.
- Exprimer le potentiel chimique et l'activité d'un constituant physico-chimique.

1. Deuxième principe de la thermodynamique

Le premier principe rend compte des transferts d'énergie au cours d'une transformation en postulant une conservation globale de l'énergie. En revanche, il ne permet pas de prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système.

Par exemple, le premier principe n'interdit pas qu'à la suite de la mise en contact de deux objets de températures différentes, le corps chaud subisse une élévation de température et que le corps froid subisse une diminution de température. Or, l'expérience montre qu'il existe un sens adopté spontanément par le système : le corps froid voit sa température augmenter, le corps chaud voit sa température diminuer.

Ainsi, un deuxième principe est nécessaire pour justifier ou prévoir le sens d'évolution adopté spontanément par le système. Ce principe fait intervenir la fonction d'état « entropie ».

1.1. ÉNONCÉ DU DEUXIÈME PRINCIPE (PRINCIPE D'ÉVOLUTION)

L'énoncé général donné ici est celui proposé dans les années 1950 par *Prigogine* (Chimiste belge, Prix Nobel 1977).

DEUXIÈME PRINCIPE

Pour tout **système fermé**, il existe une **fonction d'état extensive**, appelée **entropie S** , telle que, pour une transformation quelconque d'un état 1 vers un état 2 :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{créée}$$

où - S_{ech} = entropie d'échange résultant des transferts thermiques entre le système et le milieu extérieur ;

- $S_{créée}$ = entropie créée au sein du système à la suite de phénomènes irréversibles internes : $S_{créée} \geq 0$, le cas - $S_{créée} = 0$ correspondant au cas d'une transformation réversible.

L'entropie étant une fonction d'état, sa variation ΔS est indépendante du chemin suivi. En revanche, S_{ech} et $S_{créée}$ dépendent du chemin suivi lors de la transformation.

Ainsi, pour une **transformation élémentaire**, on écrira : $dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créée}$

Un domaine de la thermodynamique s'attache à modéliser le système à l'échelle microscopique. Ainsi, la thermodynamique statistique associe l'**entropie au manque d'information sur l'état du système**. D'après Boltzmann, l'entropie peut être évaluée par la relation $S = k_B \ln(\Omega)$, avec k_B la constante de Boltzmann et Ω le nombre de complexions, c'est-à-dire le nombre d'états microscopiques dans lequel peut se trouver l'état macroscopique considéré

(micro-états que l'on ne peut pas distinguer à l'échelle macroscopique). Pour une énergie donnée, plus le système peut adopter un grand nombre d'états microscopiques, plus l'indétermination est grande sur l'état microscopique réel. Une « image » pédagogique souvent rencontrée consiste à associer l'entropie au désordre global du système (*mais les spécialistes ne sont pas très enthousiasmés par cette image*).



Sur la photo de droite, pour qu'un parent retrouve le crayon bleu, il doit poser, à l'enfant, beaucoup plus de questions que dans la situation de la photo de gauche.

L'entropie du système à droite est supérieure à celle du système à gauche.

1.2. ENTROPIE D'ÉCHANGE

Le terme d'entropie d'échange est lié au transfert thermique avec le milieu extérieur.

a) Source de chaleur, thermostat

Source de chaleur : Système de volume constant avec lequel le système ne peut qu'échanger un transfert thermique.

Une source de chaleur qui conserve une **température constante** est appelée **source idéale de chaleur** ou **thermostat**. En pratique, il s'agit d'un dispositif de grande dimension disposant d'une capacité thermique $C_{thermostat}$ très supérieure à celle du système avec lequel il est en contact. Même s'il échange un transfert thermique Q avec le système, ce transfert conduit à des variations de température suffisamment faibles pour être négligées.

Un thermostat impose donc sa température aux corps qui sont en contact avec lui et, par construction, **évolue de façon isotherme et réversible**.

b) Expression de l'entropie d'échange

Pour un système fermé en contact thermique parfait avec **une source de chaleur de température $T_{source\ ext}$** , l'entropie échangée au cours d'une transformation d'un état 1 à un état 2 est telle que :

$$S_{ech} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{source\ ext}}$$

Conséquences :

- Si la source de chaleur est idéale (thermostat $T_{source\ ext} = T_0 = cte$), la température de la source peut être sortie de l'intégrale, ce qui permet d'écrire :

$$S_{ech} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{source\ ext}} = \frac{1}{T_{source\ ext}} \int_1^2 \delta Q \quad \xrightarrow{T_{source}=cte} \quad S_{ech} = \frac{Q}{T_{source\ ext}}$$

- Si la température T_e de la source n'est pas constante au cours du temps, l'intégration n'est possible qu'à la condition de disposer de l'expression de δQ .

1.3. ENTROPIE CREEE

Trois cas sont envisageables concernant l'entropie créée lors d'une transformation :

- $S_c > 0$: l'évolution envisagée est irréversible,
- $S_c = 0$: l'évolution envisagée est réversible,
- $S_c < 0$: l'évolution envisagée est impossible.

Une évolution est dite **réversible** quand toutes les sources d'irréversibilité ont été éliminées :

- Inhomogénéités de température, de pression, de potentiel chimique, d'enthalpie libre de réaction,
- Frottements : effet Joule, frottements mécaniques, ...

L'irréversibilité caractérise ainsi des situations de dégradation d'énergie (même si cette expression pose problème puisque l'entropie n'est pas homogène à une énergie).

Ces hypothèses fortes rendent quasi-impossible la réalisation expérimentale de transformations réversibles. L'hypothèse de réversibilité constitue néanmoins un modèle particulièrement utile car il permet de mener des calculs littéraux pour accéder à des valeurs approchées de nombreux paramètres.

1.4. IDENTITES THERMODYNAMIQUES EN COMPOSITION CONSTANTE

Les identités thermodynamiques lient les différentielles de l'entropie et de l'énergie interne / enthalpie. Pour un système fermé de **composition constante**, elles s'écrivent :

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS \Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS \Rightarrow dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} \cdot dP$$

Ces identités thermodynamiques sont valables pour n'importe quelle transformation infinitésimale **sans modification de composition**. Elles servent généralement à calculer une variation d'entropie par intégration de la différentielle dS .

Démonstration

Rappel des hypothèses :

- système fermé
- non isolé thermiquement du milieu extérieur,
- composition constante
- soumis exclusivement au travail des forces pressantes au niveau de parois mobiles.

L'application du premier principe de la thermodynamique à ce système permet d'écrire :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{avec} \quad \delta W = -P_{ext} dV$$

L'énergie interne étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi : le calcul de la variation dU peut être conduit sur un chemin fictif réversible (même si la transformation réelle ne l'est pas).

$$dU = dU_{\text{chemin réversible}} = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév}$$

Pour le terme de travail élémentaire, le chemin réversible implique que dans chaque état intermédiaire, il y a équilibre mécanique avec le milieu extérieur $P = P_{ext}$:

$$\delta W_{rév} = -PdV$$

Pour le terme de transfert thermique, on procède à l'application du deuxième principe de la thermodynamique sur le chemin réversible (ce chemin implique un équilibre thermique avec le milieu extérieur à chaque état intermédiaire $T = T_{ext}$) :

$$dS = dS_{chemin\ réversible} = \delta S_{ech,rév} + \delta S_{cr,rév} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \delta S_{cr,rév} = 0 \\ \delta S_{ech,rév} = \frac{\delta Q}{T_{ext}} = \frac{\delta Q}{T} \end{cases}$$

$$\delta Q_{rév} = TdS$$

Il reste à combiner les expressions du travail et du transfert thermique élémentaires pour obtenir celle de la variation infinitésimale d'énergie interne $dU_{rév}$, variation valable également sur le chemin réel :

$$dU = dU_{chemin\ réversible} = TdS - PdV$$

L'identité thermodynamique associée à l'enthalpie H se déduit de celle établie pour l'énergie interne U :

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= d(U + PV) \\ dH &= dU + PdV + VdP \\ dH &= (TdS - PdV) + PdV + VdP \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned}$$

1.5. VARIATION D'ENTROPIE D'UNE PHASE CONDENSÉE INCOMPRESSIBLE INDILATABLE

Dans le cas d'une phase condensée modélisée par un système indilatable et incompressible :

- le volume V du système reste constant : $dV = 0$;
- l'énergie interne ne dépend que de la température et de la quantité de matière : $dU = CdT = n C_m dT$.

En reportant ces termes dans l'identité thermodynamique, on en déduit l'expression de la différentielle d'entropie dS . Son intégration entre l'état initial et l'état final montre que seule la température (et la quantité de matière) ont une influence sur la variation d'entropie d'une phase condensée :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV \xrightarrow{v=cte} dS = C \cdot \frac{dT}{T} \xrightarrow{\text{intégration}} \Delta S_{cond} = \int_{T_i}^{T_f} C \cdot \frac{dT}{T} = C \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Remarque : Un calcul similaire peut être conduit pour un système gazeux. Dans ce cas, en mobilisant le modèle du gaz parfait, la capacité thermique s'exprime au moyen du coefficient adiabatique γ . D'autre part, le rapport $\frac{P}{T}$ peut être remplacé par l'expression $\frac{nR}{V}$.

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV \xrightarrow{GP} dS = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V} \xrightarrow{\text{intégration}} \Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

1.6. PRINCIPE DE NERNST (OU TROISIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE)

La relation précédente montre que l'on peut parfois calculer la variation d'entropie au cours d'une transformation, mais cette relation ne permet pas de calculer l'entropie d'un système dans un état donné.

Nernst a proposé de poser une référence pour l'entropie : l'entropie de tout constituant chimique pur, dans son état physique le plus stable, est nulle lorsque sa température T est nulle : $S_{corps\ pur}(T = 0K) = 0$.

Le principe de Nernst permet de définir l'entropie de façon absolue (et non à une constante additive près).

2. Enthalpie libre G

2.1. DEFINITION ET INTERET

- Définir l'enthalpie libre G .
- En appliquant les deux principes de la thermodynamique, montrer que l'enthalpie libre G ne peut que décroître lors d'une évolution isotherme isobare d'un système fermé, soumis exclusivement au travail des forces pressantes.
- Préciser la particularité de l'enthalpie libre G lorsque le système est à l'équilibre.

2.2. ENTHALPIE LIBRE MOLAIRE PARTIELLE (OU POTENTIEL CHIMIQUE)

- Établir l'identité thermodynamique relative à la fonction d'état enthalpie libre G en composition constante.
- Introduire le potentiel chimique pour prendre en compte les changements de composition du système.
- Qualifier chaque grandeur apparaissant dans l'identité thermodynamique d'extensive ou d'intensive. Et définir la notion de variables conjuguées.
- Définir le potentiel chimique. Préciser son unité dans le système international.
- Écrire la relation d'Euler pour l'enthalpie libre G .

2.3. RELATION DE GIBBS-HELMHOLTZ

- Écrire et démontrer la relation de Gibbs-Helmholtz.

3. Expressions du potentiel chimique

3.1. DEPENDANCE VIS-A-VIS DE LA TEMPERATURE

- Établir l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique d'un corps pur par rapport à la température.
- En déduire l'expression du potentiel chimique en fonction de la température pour un corps pur, à pression constante.

3.2. DEPENDANCE VIS-A-VIS DE LA PRESSION

- Établir l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique vis-à-vis de la pression.
- En déduire l'expression du potentiel chimique en fonction de la pression, à température constante, pour :
 - un gaz pur modélisé par un gaz parfait,
 - une phase condensée pure modélisée comme indilatable et incompressible.



Ordres de grandeur

Évaluer l'ordre de grandeur des variations du potentiel chimique de l'eau pure sous forme gaz et sous forme liquide, à 25°C, lorsque la pression est augmentée de 1 bar à 10 bar.

Conclure sur la nécessité de prendre en compte l'influence de la pression sur le potentiel chimique dans le cas d'un gaz ou d'une phase condensée.

3.3. CAS DES MELANGES IDEAUX

- Rappeler ce qu'est un mélange idéal. Donner des exemples.
- Indiquer comment corriger l'expression du potentiel chimique d'un constituant pour modéliser sa participation à un mélange idéal.



Cas des solutions

- Pour le **solvant**, la référence « corps pur » s'applique. Le potentiel chimique du solvant s'écrit :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P, x_{\text{solvant}}) = \mu_{\text{solvant}}^{\circ}(T) + V_{m, \text{solvant}}^*(P - P^{\circ}) + RT \cdot \ln(x_{\text{solvant}})$$

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P, x_{\text{solvant}}) = \mu_{\text{solvant}}^*(T, P) + RT \cdot \ln(x_{\text{solvant}})$$

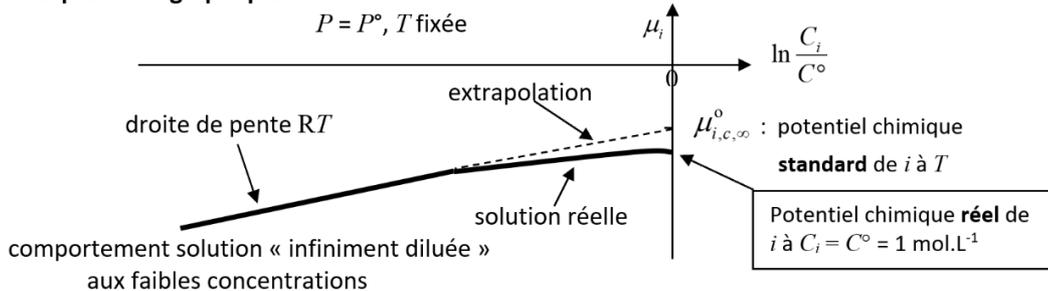
$$\mu_{\text{solvant}}(T, P, x_{\text{solvant}}) \approx \mu_{\text{solvant}}^*(T, P)$$

- Pour le **soluté**, la référence « infiniment dilué » conduit à écrire le potentiel chimique sous la forme (admis) :

$$\mu_{\text{soluté}}(T, P, x_{\text{soluté}}) = \mu_{\text{soluté}}^{o, \infty}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{C_{\text{soluté}}}{C^{\circ}}\right)$$

où $\mu_{\text{soluté}}^{o, \infty}(T)$ représente le potentiel standard du soluté dans la référence « dilution infinie » extrapolée à la concentration standard C° .

Interprétation graphique :



3.4. EXPRESSION UNIFICATRICE DU POTENTIEL CHIMIQUE, ACTIVITE D'UN CONSTITUANT

- Rappeler l'expression générale du potentiel chimique faisant apparaître l'activité d'un constituant physico-chimique.



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 les variations des fonctions d'état enthalpie H , entropie S et enthalpie libre G .
2. En déduire l'entropie créée. Commenter.

Complément : Coefficient d'activité

Les modèles des phases gazeuses et des phases condensées au programme ne permettent pas de rendre compte fidèlement de l'intégralité des observations expérimentales. Des manifestations liées à la non-idéalité des mélanges sont fréquentes.

Lorsque les systèmes physico-chimiques ont des comportements qui s'écartent trop des modèles idéaux, et afin de ne pas trop modifier les expressions de potentiels chimiques établies pour les cas idéaux, un nouveau paramètre appelé coefficient d'activité, noté γ_i , est introduit dans l'expression du potentiel chimique relatif au constituant physico-chimique « i ».

$$\mu_i = \mu_{i,\text{idéal}} + RT \cdot \ln(\gamma_i) = \mu_{i,\text{ref}} + RT \cdot \ln(a_i) + RT \cdot \ln(\gamma_i)$$

Ou pour un soluté :

$$\mu_i = \mu_{i,\infty} + RT \cdot \ln(\gamma_i) = \mu_i^{o,\infty}(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{C_{\text{soluté}}}{C^o}\right) + RT \cdot \ln(\gamma_i)$$

Ainsi, à l'instar des différents modèles introduits successivement pour modéliser le comportement des gaz (gaz parfait \rightarrow gaz de Joule \rightarrow gaz de Van der Waals), des modèles ont été développés pour évaluer les coefficients d'activité γ_i et ainsi rendre compte des systèmes s'éloignant de l'idéalité. Ces modèles ne sont pas au programme, ce qui revient à considérer que tous les coefficients d'activité γ_i valent 1.

Exemple de modèle pour les solutions contenant des ions dissous (modèle de Debye-Hückel) :

Le modèle de Debye-Hückel permet de corriger l'activité d'un soluté ionique en fournissant une valeur au coefficient d'activité qui tient compte de la *force ionique*. Cette grandeur est liée à l'abondance des ions en solution et à leur charge formelle, paramètres qui influencent directement la mobilisation du solvant autour des ions.

- Force ionique : $F = \frac{1}{2} \sum_{\text{ions}} C_i z_i^2$ (C_i : concentration et z_i charge formelle de chaque ion)
- Coefficient d'activité : $\log(\gamma_k) = -\frac{1}{2} z_k^2 \sqrt{F/C^o}$ (pour des forces ioniques $F < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Exemples : Pour une solution de chlorure de sodium NaCl à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$F = \frac{1}{2} (10^{-3} \times 1^2 + 10^{-3} \times (-1)^2) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\log(\gamma_{\text{Na}^+}) = \log(\gamma_{\text{Cl}^-}) = -\frac{1}{2} \times 1^2 \times \sqrt{10^{-3}} = -0,016 \Rightarrow \gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,96 \sim 1$$

Pour une solution de chlorure de zinc(II) ZnCl_2 à $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$F = \frac{1}{2} (10^{-3} \times 2^2 + 2 \cdot 10^{-3} \times (-1)^2) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\log(\gamma_{\text{Zn}^{2+}}) = -\frac{1}{2} \times 2^2 \times \sqrt{6 \cdot 10^{-3}} = -0,15 \Rightarrow \gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 0,70$$

$$\log(\gamma_{\text{Cl}^-}) = -\frac{1}{2} \times 1^2 \times \sqrt{6 \cdot 10^{-3}} = -0,039 \Rightarrow \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,91$$

Pour de l'acide chlorhydrique à différentes concentrations :

C (mol.L ⁻¹)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$	0,99	0,96	0,89	0,70

Conséquences de la force ionique sur la mesure d'une constante d'équilibre.

Considérons l'exemple de la détermination du produit de solubilité du chlorure d'argent, constante d'équilibre associée à l'équation de réaction $\text{AgCl}(s) = \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$.

$$\text{À l'équilibre chimique : } K^o = Q_r = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} = \gamma_{\text{Ag}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}}$$

$$\text{Dans le modèle idéal : } K^o = Q_r = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{(C^o)^2}$$

Les concentrations des ions peuvent être déterminées par titrage, mais le produit de leurs concentrations ne fournit qu'une valeur approchée de la constante d'équilibre, ce qui peut expliquer certains écarts avec des valeurs tabulées. Dans les tables thermodynamiques, les constantes d'équilibre sont parfois fournies pour des valeurs fixées de force ionique de manière à prendre en compte l'influence de la concentration totale en ions dans le milieu.

En TP, il est parfois intéressant de travailler à force ionique imposée en ajoutant un sel inerte concentré pour que les variations des concentrations des ions induites par la transformation chimique soient négligeables devant la concentration ionique totale imposée par le sel.