

Enthalpie libre et potentiel chimique



Enthalpie libre et potentiel chimique d'un corps pur



I - Définition de la fonction enthalpie libre G :

1 – Exemple de l'entropie :

Pour un système thermodynamique thermiquement isolé, le 2nd principe donne :

$$\Delta S = S_{cr} > 0$$

L'entropie ne peut qu'augmenter, ou $(-S)$ ne peut que décroître ; par analogie avec la mécanique et l'énergie potentielle (qui est minimale en une position d'équilibre stable), $(-S)$ représente un potentiel thermodynamique pour un système isolé.

Mais l'emploi de ce potentiel est rarement intéressant car les systèmes réels échangent le plus souvent matière et énergie avec l'extérieur.

2 – Evolution monotherme et monobare, introduction de la fonction G :

- *monothermes* : la température initiale T_i et la température finale T_f du système sont égales à la température imposée par l'extérieur (ou thermostat) T_0 ;
- *monobares* : la pression initiale P_i et la pression finale P_f du système sont égales à la pression imposée par l'extérieur (ou réservoir de pression) P_0 .

On va définir la fonction G (enthalpie libre) de la même manière que la fonction H lors de transformations monobares, pour lesquelles :

$$\Delta H = Q$$

On considère un système fermé (de composition éventuellement variable : équilibre entre deux phases ou système en réaction chimique) en contact avec une seule source de chaleur (à la température T_e constante) et subissant une transformation monobare (même pression P_e dans l'EI et l'EF).

Ce système modélise de nombreuses réactions chimiques, comme par exemple le cas d'un réacteur avec paroi mobile et diatherme au contact de l'atmosphère.

On souhaite alors évaluer le travail W' utile (autre que celui des forces de pression, quand il existe) reçu par le système.

Le 1^{er} principe donne :

$$\Delta U = Q - P_e(V_2 - V_1) + W'$$

Le 2nd principe donne :

$$\Delta S = \frac{Q}{T_e} + S_{cr} \quad (S_{cr} > 0)$$

En éliminant le transfert thermique Q :

$$\Delta U + P_e \Delta V - T_e \Delta S = W' - T_e S_{cr}$$

On définit alors l'enthalpie libre G du système (fonction d'état extensive et additive) :

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

Finalement :

$$\Delta G = W' - T_e S_{cr}$$

Comme $S_{cr} > 0$, on obtient :

$$\Delta G = W' - T_e S_{cr} \leq W'$$

La variation d'enthalpie libre du système correspond au travail reçu dans le cas d'une transformation réversible (c'est-à-dire ici isotherme et isobare).

Remarques :

- Dans le cas d'une transformation élémentaire :

$$dG = \delta W' - T_e \delta S_{cr} \leq \delta W'$$

- Supposons que le système fournit effectivement du travail à l'extérieur ($W' < 0$) :

$$-\Delta G = G_1 - G_2 \geq -W' \quad ; \quad -W' \leq G_1 - G_2$$

Le travail reçu par l'extérieur est donc nécessairement plus petit que la diminution de l'enthalpie libre du système ; cette énergie utilisable ou disponible est appelée exergie.

- Si le travail utile est nul ($W' = 0$) : (à part les réactions redox ou photochimiques, c'est le cas le plus courant)

$$\Delta G \leq 0$$

G correspond bien à un potentiel thermodynamique qui diminue. Le système atteint l'équilibre lorsque G est minimale.

* Pour un système de variables T, P et ξ l'avancement :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$$

Cette condition définit l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ à l'équilibre.

* Pour un corps pur en équilibre réversible sous deux phases :

$$\Delta G = 0$$

Il y a continuité de la fonction G lors d'un changement d'état réversible d'un corps pur.

3 – Relations différentielles :

Dans la suite, on suppose le système fermé, monophasé, de composition fixée et sans travail utile.

On rappelle :

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{Identité thermodynamique})$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

On déduit :

$$dG = -SdT + VdP$$

Par identification avec :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Il vient :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

Remarque :

$G(T,P)$ est la fonction caractéristique du système pour les variables (T,P) . Elle permet par dérivation de connaître toutes les autres fonctions d'état du système (équation d'état, U , H , ..., coefficients calorimétriques, ...).

4 – Relation de Gibbs-Helmholtz :

En utilisant $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$:

$$G = H - TS = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{soit} \quad H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

En divisant par $1 / T^2$:

$$-\frac{H}{T^2} = -\frac{1}{T^2}G + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

D'où la relation de Gibbs-Helmholtz

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

II - Etat standard :

L'état standard d'un constituant physico-chimique est un état particulier choisi conventionnellement et tabulé.

On rappelle ici les conventions pour le corps pur.

1 – Pression standard :

Pour tout état physique du constituant, l'état standard correspond à la pression standard :

$$P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

2 – Température :

On ne fixe pas de température standard.

Si l'on considère un constituant à la température T , l'état standard se rapporte à la pression standard P^0 ci-dessus et à cette même température T .

Les tables sont néanmoins construites à une température particulière de $T^0 = 25^\circ\text{C}$.

3 – Etat physique standard :

Selon l'état physique du constituant étudié, on adopte pour l'état standard la convention suivante :

a) Constituant gazeux :

On considère un constituant gazeux à la température T .

L'état standard correspond à ce constituant pur sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T et se comportant comme un gaz parfait.

b) Constituant en phase condensée :

Soit un constituant liquide ou solide dans les conditions T et P .

L'état standard correspond à ce constituant pur sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T et dans le même état physique liquide ou solide.

La notion d'état standard d'un constituant à la température T n'implique pas que l'état physique de ce constituant soit le plus stable à cette température.

Par exemple, à 50°C sous 1 bar, la phase stable de l'eau est l'eau liquide. Mais on peut définir l'état standard à cette température des trois phases :

- L'état standard de l'eau vapeur, gaz parfait à 50°C sous 1 bar ; c'est un état hypothétique car une telle vapeur se liquéfierait spontanément pour conduire à un mélange d'eau liquide et de vapeur d'eau.
- L'état standard de l'eau cristal est la glace pure dans les mêmes conditions ; c'est un état hypothétique car un tel cristal fondrait spontanément.
- L'état standard de l'eau liquide est le liquide pur dans les mêmes conditions ; c'est un état réalisable en pratique.

III - Grandeurs molaires (corps pur) :

1 – Définitions :

Soit un corps pur monophasé et soit $Z(T,P,n)$ une grandeur extensive de ce système (volume, énergie interne, enthalpie libre, ...).

On note Z_{mol} la grandeur molaire associée :

$$Z(T, P, n) = nZ_{mol}(T, P).$$

La grandeur molaire représente la valeur prise par la grandeur physique dans les conditions T, P pour 1 mole de corps.

Les variables associées à n doivent évidemment être intensives. On écrirait sinon, dans le cas de l'énergie interne dont les variables naturelles sont (V,S) :

$$U(V, S, n) = nU_{mol}(V/n, S/n)$$

On peut également définir une grandeur molaire par la dérivée :

$$Z_{mol} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{(T,P)}$$

2 – Volumes molaires :

- Cas d'un gaz parfait : $V_{mol} = \frac{RT}{P}$ (il dépend de T et de P)
- Cas d'un état condensé : le volume molaire est relié à la masse volumique. Il dépend peu de la température (phase peu dilatable) et pratiquement pas de la pression (phase incompressible) :

$$V_{mol}(T, P) \approx V_{mol}^0(T) \approx \frac{M}{\rho}$$

Ordre de grandeurs : pour l'eau liquide, le volume molaire est de l'ordre de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C , alors que pour la vapeur d'eau, il est de l'ordre de $25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3 – Grandeurs énergétiques molaires :

a) Energie interne et enthalpie molaires :

- Pour un GP : (discuter selon l'atomicité du gaz)

$$U_{mol}(T) = U_{mol}^0(T) = C_{V,mol}T \quad ; \quad H_{mol}(T) = H_{mol}^0(T) = C_{P,mol}T$$

- Pour une phase condensée :

La pression a une influence négligeable et on peut confondre énergie interne et enthalpie (le terme PV est \ll devant U).

$$U_{mol}(T, P) \approx U_{mol}^0(T) \approx H_{mol}(T, P) \approx H_{mol}^0(T)$$

b) Enthalpie libre molaire :

Pour un GP, l'entropie molaire dépend de T et de P : (à une constante près)

$$S_{mol}(T, P) = C_{P,mol} \ln(T) - R \ln(P)$$

Par conséquent, l'enthalpie libre molaire va dépendre de T et de P et on ne pourra confondre $G_{mol}(T, P)$ et $G_{mol}^0(T)$.

Pour une phase condensée, la pression joue là encore un rôle négligeable.

IV - Potentiel chimique du corps pur monophasé :

1 – Différentielle de l'enthalpie libre :

La fonction enthalpie libre dépend de (T,P,n). Sa différentielle est :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{(P,n)} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{(T,n)} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{(T,P)} dn$$

Par analogie avec le résultat que l'on obtient dans le cas d'un système fermé :

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{(T,P)} dn$$

Le potentiel chimique μ du corps pur est défini par :

$$\mu(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{(T,P)} \quad ; \quad dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

Cette définition montre que le potentiel chimique est en fait l'enthalpie libre molaire :

$$\mu(T, P) = G_{mol}(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{(T, P)}$$

Et l'extensivité de l'enthalpie permet alors d'écrire :

$$G(T, P, n) = nG_{mol}(T, P) = n\mu(T, P)$$

2 – Influence de la température et de la pression :

On écrit la différentielle du potentiel chimique :

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP$$

Le théorème des dérivées croisées dans :

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

permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,P} = -S_{mol}(T, P) \quad ; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = V_{mol}(T, P)$$

Par conséquent :

$$d\mu = -S_{mol}(T, P)dT + V_{mol}(T, P)dP$$

3 – Expressions du potentiel chimique d'un corps pur :

a – Cas de l'état gazeux :

Pour un gaz assimilé à un GP :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = V_{mol}(T, P) = \frac{RT}{P}$$

En intégrant :

$$\mu(T, P) = RT \ln(P) + f(T)$$

Pour fixer la fonction $f(T)$, on fait le choix d'un état standard correspondant au GP pur, sous $P^0 = 1$ bar à la même température T . Le potentiel chimique vaut alors :

$$\mu(T, P^0) = \mu^0(T) = RT \ln(P^0) + f(T)$$

Il vient :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Le rapport :

$$a = \frac{P}{P^0}$$

est noté dans la suite activité du gaz parfait :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln a = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

Remarque : cette expression du potentiel chimique (c'est-à-dire de l'enthalpie libre molaire) pouvait également se déduire de la connaissance de la fonction entropie d'un GP.

b – Cas d'un état condensé :

Pour un liquide ou un solide pur :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n} = V_{mol}(T, P) \approx \frac{M}{\rho} = cste = V_{mol}$$

On en déduit, par intégration :

$$\mu(T, P) = V_{mol}P + f(T)$$

De la même manière que précédemment :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + V_{mol} (P - P^0)$$

On souhaite obtenir une écriture « unifiée » pour le potentiel chimique, de la forme :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln a$$

On doit alors poser pour l'activité a de la phase condensée :

$$a = \exp\left(\frac{V_{mol}}{RT} (P - P^0)\right) = \exp\left(\frac{M}{\rho RT} (P - P^0)\right)$$

Cette activité vaut 1 pour $P = P^0$.

Pour l'eau, on calcule que l'activité vaut 1,007 à 298 K sous 10 bar.

On pourra considérer que l'activité d'une phase condensée reste proche de 1, même pour des pressions élevées, de l'ordre de 100 bar. Ainsi, pour une phase condensée :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) \quad ; \quad a_{\text{phase condensée}} = 1$$

