

# Enthalpie libre et potentiel chimique 2<sup>nd</sup> principe de la TD

## La fonction enthalpie libre: G

1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> principe de la TD pour un système fermé

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{\substack{\text{entrées} \\ \text{au système (chauff)}}} - P_e dV + \underbrace{\delta W'}_{\text{Travail utile (}\neq \text{FP)}}'$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{\text{créée}}$$

$\delta S_{\text{créée}} > 0$  irréversible

$S_{\text{créée}} = 0$  réversible

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_e} \text{ inégalité de Clausius}$$

## Définition de l'enthalpie libre

$$\boxed{G = H - TS}$$

$G$  fct d'état  
grandeur énergétique (J)

$\rightarrow$  par des react chimique

## Identité thermodynamique pour un système physique fermé avec $W'=0$

Transf. élémentaire réversible

$$\begin{array}{lll} T = T_e & W' = 0 & \delta Q = T ds \\ P = P_e & \delta S_{\text{créée}} = 0 & \delta W = -P dV \end{array}$$

$$dG = d(U + PV - TS) = T ds - P dV + P dV + V dP - T ds - S dT = V dP - S dT$$

$$\boxed{dG = V dP - S dT}$$

## Transformation élémentaire non réversible

$U, H, G, S, T, P$  sont des fonctions d'état =

$$\boxed{\begin{array}{l} dU = T ds - P dV \\ dG = V dP - S dT \end{array}}$$

Identités TD.

transf. irréversible  $\rightarrow W$  et  $Q$  ne sont pas des fct d'état

## G est un potentiel TD à T et P constantes

On suppose  $T = T_e$  et  $P = P_e$

- Système fermé susceptible d'être le siège d'une react. X
- d'échange de travail  $\delta W'$  et la react X sont sources d'irréversibilité.

$$dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{\text{créée}}$$

$$\delta Q = T ds - T \delta S_{\text{créée}} \quad \text{force de pression}$$

$$dU = T ds - T \delta S_{\text{créée}} - P dV + \delta W' \Rightarrow$$

$$\boxed{dG = V dP - S dT + \delta W' - T \delta S_{\text{créée}}}$$

$$dG = dU + d(PV) - dTS$$

Si T et P sont constantes:

$$dG_{T,P} = \delta W' - T \delta S_{\text{créée}} \leq \delta W' \Rightarrow dG_{T,P} \leq \delta W'$$

• Si  $S_{wi} = 0$   
 $dG_{T,P} = -T dS_{tot} < 0$   
 ↳ G est un potentiel AD à T et P car G ne peut que diminuer dans une transformation spontanée.

On suppose maintenant P: Fe, T: Te et S<sub>wi</sub> = 0  
 par fonction et

## Potentiel chimique

### Expression de dg et de g en fonction du potentiel chimique

pour le de matière varie = par échange avec l'ent → G(T, P, n<sub>i</sub>)  
 • par transfert de X.

$$dg = v dp - s dt + \sum \left( \frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i$$

Définition:

$$\left( \frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i$$

potentiel X du constituant A<sub>i</sub> dans le S.  
 = enthalpie molaire partielle du constituant A<sub>i</sub> dans le S.

$$dg = v dp - s dt + \sum \mu_i dn_i$$

μ<sub>i</sub> = grandeur intensive en J.mol<sup>-1</sup>

\* = corps pur

Adm grandeur molaire partielle:

↳ enthalpie molaire partielle =  $H_{m,i} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P}$  mais appelle  $H_{m,i}$  et  $H_{m,i}^0$

↳ Volume molaire partielle et volume molaire: \* GP = PV (S, n, P) →  $\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \bar{v}_i = \frac{V}{n}$

\* mélange constituant équivalents =  $\bar{v}_{tot} = \sum n_i \bar{v}_i$

Δ μ<sub>i</sub> ≠ μ<sub>i</sub><sup>0</sup>(T)

### Expression de G en fonction des potentiels chimiques

Théorème d'Euler:

$$G = \sum n_i \mu_i$$

### Relation de Gibbs-Duhem

$$dg = v dp - s dt + \sum \mu_i dn_i$$

$$G = \sum n_i \mu_i \Rightarrow dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow \sum n_i d\mu_i = v dp - s dt$$

À T et P constantes ∑ μ<sub>i</sub> dn<sub>i</sub> = 0

### Influence de la pression sur un potentiel chimique

$$dg = v dp - s dt + \sum \mu_i dn_i$$

$$\left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_{T,P} = v = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,P} = \sum n_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,P} = \sum n_i \bar{v}_i$$

$$\left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_{T, \text{compo}} = V_{m,k}$$

Cas particulier corps pur =  $\left( \frac{\partial \mu_k}{\partial P} \right)_T = V_{m,k}^*$  volume molaire du corps pur

## Expression des potentiels chimiques, potentiel chimique standard

### Modèle du gaz parfait pur

$G = n\mu$   $d\mu = V_m^* dP - S_m^* dT$   $d\mu_T = V_m^* dP$  à T.cte.  
 $GP \rightarrow V_m^* = \frac{RT}{P}$   
 $d\mu = \frac{RT}{P} dP$  à T.cte.  $\rightarrow \mu(T, P) - \mu(T, P^0) = RT \ln \frac{P}{P^0}$   $P^0 = 1 \text{ bar}$

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

$\mu^0(T)$   
potentiel chimique standard du corps pur

activité du constituant gazeux

Etat standard (de ref.): GP pur à l'état (T, P<sup>0</sup>) (depend que de T)

### Constituant condensé pur

à T.cte  $d\mu^* = V_m^* dP$   
 On suppose la phase condensée incompressible ( $X_{T,P} \rightarrow \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0$ )  
 $\mu(T, P) - \mu(T, P^0) = V_m^* (P - P^0)$

$$\mu(T, P) = \mu^0 + V_m^* (P - P^0)$$

$V_m^* = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 18 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$

Les  $\mu^0$  sont à 0,3 kJ·mol<sup>-1</sup> près

Si le constituant peu participer à un équilibre chimique on pourra négliger l'influence de P sur son  $\mu$ .  $\mu(T, P) = \mu^0(T) \Rightarrow a = 1$ .

### Cas des mélanges ou des solutions, état standard

$$\mu_k(T, P, \text{compo}) = \mu_k^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln a_k$$

activité du constituant k dans le mélange l'apparait dans un LHM

### Gaz parfait dans un MIEG (mélange idéal de GP)

$$\mu_k = \mu_k^0(T) + RT \ln \left( \frac{P_k}{P^0} \right)$$

$a_k = \frac{P_k}{P^0} = \frac{x_k P}{P^0}$  fact. mélangé de l'espèce k dans le mélange gazeux  $x_k = \frac{n_k}{\sum n_j}$  quantité tot. gaz.

Etat standard = GP à l'état (T, P<sup>0</sup>)

### Constituants condensés en mélange idéal

In admot

$$\mu_k(T, P, \text{compo}) = \mu_k^0(T, P) + RT \ln x_k$$

$\mu_k = \mu_k^0(T) + V_m^* (P - P^0) + RT \ln x_k$   $\mu_k^0(T) = \mu_k^0(T) + V_m^* (P - P^0)$

$$a_k = x_k \text{ mélange idéal.}$$



# Grandesurs de mélange en phase liquide idéale

$n_1$  mole de liq  $A_1$  pur à  $T(P)$   
 $n_2$  mole de liq  $A_2$  pur à  $T(P)$   $\rightarrow$  mélange à  $T$

Mélange idéal = les interactions croisées sont égales aux interactions non croisées

Expressions des  $\neq$  grandeurs:

$$\Delta G = G_{\text{mélange}} - G_i$$

$$G = \sum n_k \mu_k$$

$\mu_i \approx \mu_i^0 + RT \ln x_i$   $x_i$ : fact. mélange de  $A_i$  dans le mélange  
 $\leftarrow$  considère les molécules isolées  $x_i < 1$

$$G_i = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*$$

$$G_f = n_1 (\mu_1^* + RT \ln x_1) + n_2 (\mu_2^* + RT \ln x_2)$$

$$G_f - G_i = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2 < 0 \Rightarrow \text{irréversible}$$

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \text{compo}}$$

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{P, x_i}$$

$$\Delta S = -n_1 R \ln x_1 - n_2 R \ln x_2$$

$$G = H - TS$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = 0$$

$$\text{idéal} \rightarrow \Delta H_{\text{mélange}} = 0$$

Dans le cas d'idéalité, mélange isotherme = adiabatique  $\Rightarrow Q = 0$

$$\Delta S = \frac{Q}{T_c} + S_{\text{créé}} > 0 \quad \text{on a bien connu } \Delta S > 0$$

Ex: Mélange idéal isolé de GP.

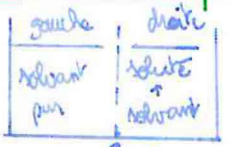
$n_1$  mole de  $A_1$ , GP à  $T, P$   $\rightarrow$  mélange à  $(T, P)$   
 $n_2$  mole de  $A_2$ , GP à  $T, P$

$$P_1' = x_1 P \quad P_2' = x_2 P$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right)$$

$\rightarrow$  on obtient les expressions des grandeurs de mélange.

## Osmose et pression osmotique



↑ membrane perméable au seul solvant

Potentiel chimique du solvant =

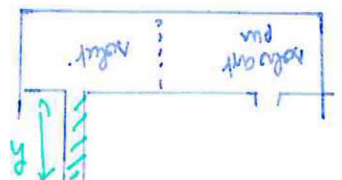
$$\mu_s(g) = \mu_s^*(T, P) + RT \ln x_s^{-1}$$

$$\mu_s(d) = \mu_s^*(T, P) + RT \ln x_s < \mu_s(g) \quad x_s < 1$$

$\Rightarrow$  Passage (lent) du solvant de g à droite. (de  $\mu$  le + élevé au  $\mu$  le + faible)

$$dG_{T,P} = \mu_s^d dm_s^d + \mu_s^g dm_s^g$$

$$= (\mu_s^d - \mu_s^g) dm_s^d < 0 \quad \text{c'est l'osmose}$$



on pose  $\pi = p^d - p^s = p^g$   
 Equilibre:  $p^s^g = p^s^d$

cor solution diluée  
 $p^s^*(T, p^g) = p^s^*(T, p^d) + RT \ln x_s^d$   
 $p^s^*(T, p^s) - p^s^*(T, p^s) - p^s^*(T, p^d) = RT \ln x_s^d$

$dp^* = \left( \frac{\partial p^*}{\partial p} \right) dp$   
 volume molaire du corps pur

solvant pur suppose incompressible:

$\Rightarrow \int \frac{1}{V_m^*} dp = -RT \ln x_s^d$   
 Soit diluée  $x_s = 1 - x_2$

part molaire du solute (ou  $x_2$ )

$\ln x_s^d = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$

$\int \frac{1}{V_m^*} dp = RT x_2^d$

$\Rightarrow \pi = CRT$

Application à la détermination d'une masse molaire

$\pi = CRT \rightarrow C = \frac{\pi}{RT}$  or  $C_m = \frac{m}{V} \Rightarrow M$

osmose inverse

Si on impose  $p^d - p^s > \pi \Rightarrow p^s^d > p^s^g \rightarrow$  Eau quitte l'eau salée et rejoint l'eau douce.

variance d'un système

nombre de paramètres intensifs dont on peut choisir arbitrairement la valeur, ou le nombre de relations que l'on peut imposer entre ces paramètres, pour que soient imposés les valeurs de tous les paramètres intensifs décrivant le système.

iii) nombre de paramètres intensifs de description du  $\Sigma$  qui peuvent subir des variations indépendantes, ces variations provoquant une modification de l'état du système mais ne provoquant pas de rupture d'équilibre.

$\Rightarrow$  focal de  $\oplus$  de param. que la variance  $\Rightarrow$  rupture de l'équilibre.

Détermination de la variance de la variance:

nombre de paramètres intensifs indep. décrivant le  $\Sigma$   
 - nbe de degrés entre ces paramètres

Variance réduite = variance - nbre de contraintes.

Pour éviter les ambiguïtés calculer  $V_g$  et le dire puis  $V_{réduite}$ .

Passage d'un état à un autre dans un  $\bar{n}$  système = déplacement d'équilibre.

Passage d'un système à un autre = modification de la nature des constituants = apparition ou disparition d'une espèce  $X$  d'une phase.  $\Rightarrow$  Rupture d'une  $\bar{e}g$ .

Pour une transformation monotherme et monobare  $\Delta G < 0$  :

Demo :

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$= \Delta U + P_e \Delta V - T_e (S^{uée} - T_e S^{éch.})$$

$$= Q - P_e \Delta V + P_e \Delta V - T_e S^{uée} - T_e \frac{Q}{T_e}$$

$$= \underline{-T_e S^{uée}} < 0$$

Grandeur d'exci<sup>t</sup> = différence entre la valeur d'une grandeur thermos. d'un mélange et la valeur de cette grandeur dans un mélange idéal de  $\bar{n}$  composition.

$$e_{11} = p^E = RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln(\gamma_i)$$

Articles =

\*  $\Delta$  unite  $K \leftrightarrow ^\circ C$

pour  $\frac{1}{C_0}$  qd adurant ou solute majoritaire.

expression en  $x_2$  quand mélange ou  $a_1$  pas + de l'un que de l'autre.

\*  $p_0^o - p_0 = \Delta a_1^o$

\* On peut évaluer des potentiels si ils correspondent à des réaction  
différentes mais ayant la même équation de réaction.  
\* pas potentiel



Théorème de Gibbs-Konovalev = pour un mélange binaire en eq. physique,  
un extremum de T (ou P) entraîne une égalité des coefficients des 2 phases