

# ENTHALPIE LIBRE

## I. Rappel du deuxième principe de la thermodynamique

Inégalité de CLAUSIUS

Théorème de NERNST (3ème principe de la thermodynamique)

## II. Entropie standard de réaction

## III. Entropie et désordre

## IV. Enthalpie libre G

Variation élémentaire

Relation de Gibbs-Helmholtz

## V. Potentiel chimique

Définition

Variation élémentaire de l'Enthalpie libre

Expression d'une grandeur en fonction des grandeurs molaires partielles

Relation de GIBBS-DUHEM

# I. DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## *1.1 Notion d'entropie*

Soit un système qui est le siège d'une transformation isotherme ou monotherme.

Ce système échange de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail.

Lors d'une transformation élémentaire, la variation d'entropie peut être considérée comme résultant de la somme de 2 termes :

$$dS_{\text{syst}} = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$ : correspond à la contribution due aux échanges de chaleur  $\delta Q$  avec le milieu extérieur.

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$$

$T = T_{\text{syst}}$  si la transformation est isotherme

$T = T_{\text{ext}}$  si la transformation est monotherme.

L'entropie créée au sein d'un système  $\delta_i S$  dépend du caractère de la transformation, elle est toujours positive ou nulle.

$$\delta_i S \geq 0$$

$\delta_i S = 0$  si la transformation est réversible

$\delta_i S > 0$  si la transformation est irréversible

## 1.2 L'inégalité de CLAUSIUS

Considérons une transformation monotherme (  $T = T_{\text{ext}}$  )

**Si elle est effectuée de manière réversible :**

$$\delta_i S = 0 \quad \text{donc} \quad dS_{\text{syst}} = \delta_e S$$

$$dS = \delta_e S = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

**Si elle est effectuée de manière irréversible :**  $\delta_i S > 0$

$$dS = \delta_e S + \delta_i S = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \delta_i S$$

L'entropie étant une fonction d'état on a :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T} + \delta_i S \quad \text{or} \quad \delta_i S > 0$$

Ces 2 résultats peuvent être regroupés de la manière suivante :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

*Inégalité de CLAUSIUS*

## 1.3 Le théorème de NERNST (3<sup>ème</sup> principe)

A  $T = 0$  K, tous les corps purs sont à l'état solide et possèdent une structure cristalline parfaitement ordonnée et toute agitation moléculaire cesse.

*A  $T=0$  K, l'entropie de tous les corps purs est nulle.*

Ce théorème permet de calculer l'entropie absolue de n'importe quel corps pur à n'importe quelle température

$$\int_0^T dS = S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S(T) \text{ car } S(0) = 0$$

## Exemple

*Calculer  $S(T)$  ( $H_2O, g$ ) pour  $n$  mol  $H_2O$  à  $T > 373$  K sous une pression  $p$*

$$T_{\text{fus}} = 273 \text{ K} ; T_{\text{vap}} = 373 \text{ K}$$

On peut représenter la série de transformations que vont subir  $n$  mol  $H_2O$  en passant de la température de 0 K à celle de  $T(K)$ .

$$S(T) = \int_0^{273} \frac{nC_p(H_2O, s)dT}{T} + n \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + \int_{273}^{373} \frac{nC_p(H_2O, l)dT}{T} + n \frac{L_{vap}}{T_{vap}} + \int_{373}^T \frac{nC_p(H_2O, g)dT}{T}$$

Si  $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ ,  $\Rightarrow S(T) = S^\circ(T)$

Ces valeurs sont tabulées pour les corps purs (généralement pour  $T = 298 \text{ K}$ ).  
 $S^\circ(T)$  est une grandeur molaire qui s'exprime donc en  $J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$

Par exemple :

$$S^\circ(298 \text{ K}) (H_2O, l) = 69,9 J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$$

## II. ENTROPIE STANDARD DE REACTION

On considère un système réactif, dont l'équation bilan de la réaction est :

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad \alpha \mathbf{A} + \beta \mathbf{B} \rightarrow \gamma \mathbf{C} + \delta \mathbf{D}$$

où  $\nu_i$  est le coefficient stœchiométrique algébrique de l'espèce  $B_i$  ( $\nu_i > 0$  pour un produit,  $\nu_i < 0$  pour un réactif ).

On définit:

L'entropie de réaction : 
$$\Delta_r S = \left( \frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i S_i$$

L'entropie standard de réaction : 
$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

La connaissance des entropies standard des différents réactants permet donc de calculer  $\Delta_r S^\circ$  à une température



## Exemple

Calculer  $\Delta_r S^\circ$  à une température  $T = 298^\circ\text{C}$  de la réaction suivante:



$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ$$

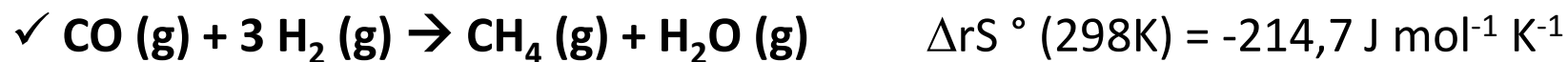
$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CH}_4, \text{g}) + S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S^\circ(\text{CO}, \text{g}) - 3.S^\circ(\text{H}_2, \text{g})$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 186,2 + 188,7 - 197,8 - (3 \times 130,6) = -214,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

### III. ENTROPIE ET DESORDRE

- ✓ *Lors d'une transformation si le désordre moléculaire augmente alors  $\Delta_r S^\circ > 0$ .*
- ✓ *La valeur de  $\Delta_r S^\circ$  est d'autant plus élevée que l'augmentation de désordre est importante.*
- ✓ *La valeur de l'entropie reflète donc l'évolution de l'état d'ordre ou de désordre d'un système lors d'une transformation.*

## Exemples:



A l'état initial il y 4 mol gazeuses.

A l'état final il n'y en a plus que 2.

Le nombre de mol gazeuses diminue, donc le désordre diminue  $\Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$ .

## Exemples:

✓ Le désordre moléculaire peut donc être d'origine thermique, mais il peut aussi s'agir d'un désordre de position :



La pression diminue. Il s'agit d'une détente à T constante

⇒ le volume augmente

⇒ l'espace disponible augmente

⇒ le désordre augmente

$$\Rightarrow \Delta_{\text{dét}} S^{\circ} > 0.$$

## IV. LA FONCTION ENTHALPIE LIBRE G

L'énergie de Gibbs ou enthalpie libre G d'un système d'enthalpie H, d'entropie S et de température T, est, par définition:

$$G = H - TS$$

## IV.1 Variation élémentaire

$$G = H - TS$$

$$G = U + pV - TS$$

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) \text{ avec}$$

$$dG = TdS - pdV + Vdp + pdV - TdS - SdT$$

$$\mathbf{dG = Vdp - S dT}$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q = TdS$$

$$\delta W = -pdV$$

## Conséquences:

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

$$dG = -SdT + Vdp$$

*donc*

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

## IV. 2 Relation de Gibbs-Helmholtz

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

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

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

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

**Relation de Gibbs-Helmholtz**



## V. Potentiel chimique

Pour un système fermé dont la composition ne varie pas, les fonctions d'état ne dépendent que de 2 variables par exemple,  $G(T,P)$ ;  $U(V,S)$ ; .....

Pour un système monophasé de composition variable, comportant  $N$  constituants, les quantités  $n_i$  des constituants sont aussi des variables. Les fonctions d'état extensives dépendent de  $N+2$  variables indépendantes par exemple:

$G(T,P, n_1, n_2, \dots, n_N)$ ; écrit plus simplement  $G(T,P, n_i)$

## V. 1 Définition

Soit  $n_i$ , la quantité de matière du constituant  $B_i$   
et  $G$  l'enthalpie libre du système.

Par définition, le potentiel chimique du constituant  $B_i$  est :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

## V. 2 Variation élémentaire de l'Enthalpie libre

L'enthalpie libre est fonction d'état des variables T, P et  $n_i$  :  $G(T, P, n_i)$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} dn_i$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,ni} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,ni} dP + \sum_i \mu_i dni$$

Si ni restent constantes:

$$dG = -SdT + Vdp$$

*donc*

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,ni} = -S \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,ni} = V$$

**Donc la variation d'enthalpie libre s'écrit:**

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dni$$

## V. 3 Expression d'une grandeur extensive en fonction des grandeurs molaires partielles

Cas général:

$$X(T, P, n_i) = \sum_i n_i x_i$$

Diagram illustrating the general expression for an extensive property  $X$  as a function of temperature  $T$ , pressure  $P$ , and the amounts of substances  $n_i$ .

Labels and arrows:

- Grandeur extensive (points to  $X$ )
- Quantité de matière (points to  $n_i$ )
- Grandeur molaire partielle (points to  $x_i$ )

Exemple:

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Diagram illustrating the example of Gibbs free energy  $G$  as a function of temperature  $T$ , pressure  $P$ , and the amounts of substances  $n_i$ .

Labels and arrows:

- Enthalpie libre (J) (points to  $G$ )
- quantité (mol) (points to  $n_i$ )
- Potentiel chimique (J/mol) (points to  $\mu_i$ )

## V.4 Relation de Gibbs-Duhem

Pour une transformation élémentaire, on peut montrer que:

$$\sum_i n_i d\mu_i = Vdp - SdT$$

Pour une transformation à température et pression constantes, la relation de Gibbs-Duhem devient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{Relation de Gibbs-Duhem}$$