

Potentiel thermodynamique et potentiel chimique

Sommaire

2.1 Potentiel thermodynamique	2
2.1.1 Rappels de mécanique	2
2.1.2 Recherche de l'état d'équilibre d'un système isolé	2
2.1.3 Potentiel thermodynamique d'une transformation isotherme et isobare	3
2.2 Potentiel chimique d'un corps pur	5
2.3 Changement d'état du corps pur	6
2.3.1 Différentielle de G	6
2.3.2 Équilibre diphasé	6
2.3.3 Grandeurs de transition de phase	6
2.4 Variance	7
2.5 Expression du potentiel chimique	7
2.5.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur (HP)	7
2.5.2 Potentiels chimiques des constituants dans un mélange	8
2.5.3 Enthalpie libre d'un mélange	8

Questions de cours :

- Présenter brièvement le concept de potentiel thermodynamique. Montrer que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes et isobares. Préciser le travail utile maximal récupérable.
- Définition du potentiel chimique d'un corps pur. Expression de G en fonction du potentiel chimique.
- Montrer à l'aide de G qu'il existe une courbe de transition de phase entre deux états physiques d'un corps pur dans un diagramme (P, T) et préciser les conditions d'équilibre.
- Variance : définition, cas d'un corps pur.
- Expression du potentiel chimique dans le cas général. Préciser l'expression de l'activité dans les cas standards. Donner l'expression de G en fonction des potentiels chimiques de différents constituants d'un mélange.

Capacités exigibles du BO :

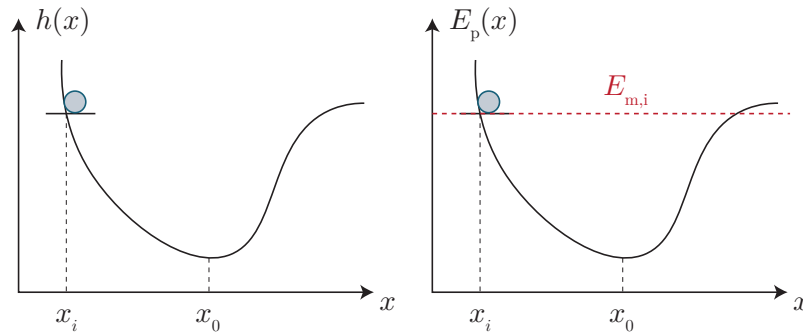
- Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
- Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
- Citer les expressions des différentielles de U , H , G .
- Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
- Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
- Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P, T) .
- Définir et déterminer la variance d'un système polyphasé en équilibre.
- Prévoir le sens de l'évolution d'un corps pur diphasé hors d'équilibre.
- Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.

I. Potentiel thermodynamique

I.1 Rappels de mécanique

Rappelons brièvement quelques éléments de mécanique. Lors de l'étude d'un système soumis entre autres à des forces conservatives, il est apparu assez naturellement que :

- l'énergie potentielle est une grandeur appropriée pour étudier l'évolution d'un système après lui avoir appliqué des conditions initiales ;
- elle permet de déterminer les éventuels états d'équilibre et leur stabilité.



Prenons un exemple concret : une bille placée initialement en haut d'une cuvette, bloquée par un taquet placé en $x = x_i$: x est la variable d'état de la bille, fixée par un opérateur extérieur. On lui associe une énergie potentielle $E_p(x)$. En relâchant la contrainte (on enlève le taquet), la bille va se mettre en mouvement, elle va osciller au fond de la cuvette puis s'arrêter en x_0 au bout d'un certain temps du fait de la dissipation.

L'énergie potentielle nous permet de justifier cela :

- le système évolue spontanément dans le sens d'une diminution d'énergie potentielle. En effet, d'après le théorème de l'énergie mécanique, l'énergie mécanique ne peut que décroître en l'absence de forces motrices : $dE_m = \mathcal{P}_{n.c.} dt < 0$. De plus, l'énergie cinétique, initialement nulle, va au début du mouvement augmenter, donc $dE_p = dE_m - dE_c < 0$ caractérise l'évolution du système ;
- de manière globale on note que $\Delta E_p \leq 0$;
- le nouvel état d'équilibre, de vitesse nulle, correspond à un minimum d'énergie potentielle compatible avec les contraintes restantes ;
- l'énergie potentielle perdue par le système au cours de cette transformations est récupérée partiellement en énergie cinétique (phase d'oscillation), mais est finalement entièrement dissipée (frottements).

On connaît même mathématiquement les conditions : une fois le taquet enlevé, la variable d'état x de la bille va évoluer et s'ajuster à une valeur $x_{eq} = x_0$ qui minimise l'énergie potentielle :

$$\frac{dE_p}{dx}(x = x_{eq}) = 0 \quad (2.1)$$

et on sait déterminer si l'équilibre est stable en repérant si l'énergie potentielle est minimale :

$$\frac{d^2 E_p}{dx^2}(x = x_{eq}) > 0 \quad (2.2)$$

L'énergie potentielle fournit donc un **critère d'évolution, d'équilibre et même de stabilité de cet équilibre**. En thermodynamique, l'idée est de pouvoir effectuer les mêmes opérations : trouver à la fois un critère d'évolution et d'équilibre. Il va néanmoins falloir construire de nouveaux outils, car des grandeurs purement thermodynamiques régissent les systèmes (comme la température ou l'entropie).

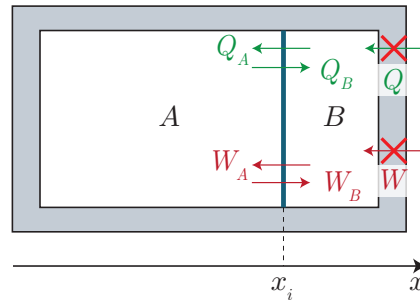
I.2 Recherche de l'état d'équilibre d'un système isolé

Prenons un premier exemple thermodynamique : un fluide est enfermé dans un récipient adiabatique séparé en deux parties A et B par une paroi mobile et diatherme. Cette dernière est initialement bloquée à la position x_i par un taquet que l'on libère. La position, et donc les volumes V_A et V_B , sont des

paramètres extérieurs, devenant des variables internes du système après relâchement de la contrainte. On peut appliquer le premier et le second principe au système constitué du fluide et de la paroi :

$$\begin{cases} \Delta U = W + Q = 0 & \text{car le système est isolé} \\ \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e} + S_{\text{créée}} = S_{\text{créée}} \geq 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

L'entropie d'un tel système isolé va augmenter jusqu'à atteindre sa position maximale, correspondant au critère d'évolution spontanée. La position de la cloison va donc s'ajuster afin de maximiser S (ou minimiser $-S$, appelée parfois la néguentropie).



Pour déterminer rigoureusement l'état d'équilibre, il suffit d'écrire la différentielle de l'entropie. On rappelle que $dU = -PdV + TdS$, donc $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$ et S apparaît comme une fonction des variables « naturelles » U et V . Justement ici, ce sont deux variables internes : le volume V_A par exemple ($V = V_A + V_B$ étant constant), et l'énergie interne U_A (l'énergie interne totale $U = U_A + U_B$ est constante, bien que des échanges thermiques soient possibles entre les deux compartiments). On néglige ici l'énergie cinétique de la paroi. Par extensivité de S :

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{P_A}{T_A}dV_A + \frac{dU_B}{T_B} + \frac{P_B}{T_B}dV_B \quad (2.5)$$

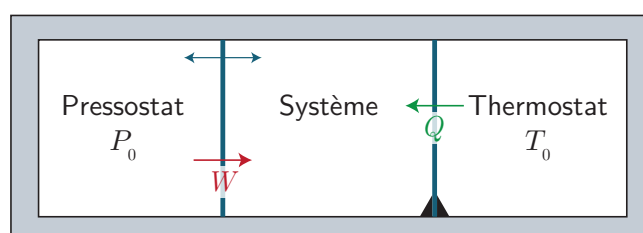
$$\begin{aligned} * \quad dS &= \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A + \left(\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \right) dV_A \\ &\quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow \\ &\quad dU_B = -dU_A \quad \quad dV_A = -dV_B \end{aligned} \quad (2.6)$$

À l'équilibre, $dS = 0$, et on trouve $T_A = T_B$ et $P_A = P_B$. On dit alors que S est un **potentiel thermodynamique** adapté à l'étude des systèmes thermodynamiques isolés, en référence à l'énergie potentielle des systèmes mécaniques. Certes, cette méthode paraît ici complexe pour ce cas simple. Elle va permettre, dans des cas plus généraux et complexes, de trouver effectivement un critère d'évolution et d'équilibre pour un système pouvant par exemple échanger de l'énergie thermique, du volume, des quantités de matière, de l'énergie électrique, etc.

I.3 Potentiel thermodynamique d'une transformation isotherme et isobare

a) Enthalpie libre

Lors de l'étude de réactions chimiques, par exemple, il est souvent d'usage de considérer les transformations comme isobares et isothermes, du fait de l'équilibre avec un thermostat de température $T_{\text{ext}} = T$ et avec un pressostat de pression $P_{\text{ext}} = P$ (la pièce dans laquelle se trouve un bécher).



Notons que le programme impose une transformation isotherme et isobare, mais l'ensemble des raisonnements qui vont suivre pourraient s'appliquer à une transformation monobare et monotherme (situation la plus réaliste lors de l'étude de transformations chimiques où d'éventuelles réactions exothermiques ou endothermiques pourrait amener des modifications temporaires du volume et de la température du système). Si la cinétique de réaction est suffisamment lente, on peut considérer être constamment à l'équilibre thermodynamique d'un point de vue mécanique et thermique.

En s'appuyant sur les deux principes de la thermodynamique appliqués à un système quelconque entre les états initial et final, on va chercher à construire un potentiel thermodynamique adapté :

$$\Delta U = W + Q = -P\Delta V + Q \quad (2.7)$$

en supposant que le système n'est soumis qu'aux forces extérieures de pression. Ainsi $Q = \Delta(U + PV)$. Le second principe s'écrit alors :

$$* \quad \Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_e} + S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T} + S_{\text{créée}} = \frac{\Delta(U + PV)}{T} + S_{\text{créée}} \quad (2.8)$$

soit en isolant l'ensemble des variations :

$$\Delta(U + PV - TS) = -TS_{\text{créée}} \leq 0 \quad (2.9)$$

On introduit alors une nouvelle grandeur thermodynamique :

Enthalpie libre

Par définition, on appelle **enthalpie libre**, notée G , la fonction d'état extensive et additive :

$$* \quad G = U + PV - TS = H - TS \quad (2.10)$$

homogène à une énergie et ne dépendant que des variables d'état du système.

L'enthalpie libre vérifie alors $\Delta G \leq 0$ constituant un critère d'évolution et d'équilibre pour un système thermodynamique évoluant de manière isobare et isotherme. C'est cette fonction qui joue ici le rôle de potentiel thermodynamique :

- toute évolution spontanée d'un système évoluant de manière isobare et isotherme s'accompagne nécessairement d'une diminution de G ;
- l'équilibre final sera atteint lorsque la fonction G aura atteint son minimum par rapport à toutes les variables internes, et $dG = 0$ à l'équilibre.

b) Différentielle de G

On peut écrire l'identité thermodynamique associée à G :

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = (-PdV + TdS) + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (2.11)$$

$$* \quad \Rightarrow \quad dG = VdP - SdT \quad (2.12)$$

Les variables d'état P et T sont alors les variables naturelles de la fonction $G(P, T)$, et on a même $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$.

Notons que la différentielle fait apparaître deux couples de variables dites conjuguées (P, V) et (T, S) : ces couples associent chacun une grandeur intensive (P ou T) à une grandeur extensive (resp. V et S), et leur produit est homogène à une énergie.

Rappelons les deux autres identités thermodynamiques :

$$\begin{cases} dU(S, V) = -PdV + TdS & (2.13) \\ dH(S, P) = VdP + TdS & (2.14) \end{cases}$$

À chaque situation expérimentale correspond un jeu de variables approprié auquel correspond une fonction thermodynamique. On passe de U à H ou G par une opération appelée transformation de Legendre.

c) Travail utile maximal récupérable

Revenons à l'étude d'un système lors d'une transformation isobare et isotherme. Considérons maintenant qu'il existe un autre travail que celui des forces extérieures de pression, noté W' . Par une même démonstration qu'en a), on aboutit à :

$$\Delta G = W' - TS_{\text{créée}} \quad (2.15)$$

Le travail reçu par l'extérieur, appelé ici travail utile, étant l'opposé de celui reçu par le système, $W_{\text{utile}} = -W' = -\Delta G - TS_{\text{créée}} \leq -\Delta G$ car $S_{\text{créée}} \geq 0$. Il vient :

$$W_{\text{utile}} \leq -\Delta G \quad (2.16)$$

c'est-à-dire que $-\Delta G$ quantifie le travail utile maximal récupérable par l'extérieur. C'est par exemple le cas de l'étude d'une pile électrochimique, où l'on veut pouvoir quantifier le travail électrique maximal que l'on pourra récupérer.

II. Potentiel chimique d'un corps pur

Dans cette partie, on s'intéresse à un système **ouvert** composé d'un seul corps pur sous une seule phase. Sa quantité de matière est variable (par échange avec l'extérieur, réaction chimique, etc.), son énergie interne s'écrit $U(S, V, n)$, et sa différentielle :

$$dU = -PdV + TdS + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \quad (2.17)$$

faisant apparaître un nouveau terme appelé **potentiel chimique**, noté μ :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \quad (2.18)$$

et s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. On retiendra nouvelle forme de l'identité thermodynamique :

$$dU = -PdV + TdS + \mu dn \quad (2.19)$$

faisant apparaître une quantité souvent appelée travail chimique (ou énergie chimique échangée) liée à la variation de quantité de matière μdn (homogène à une énergie). Les expressions de H et G en lien avec U conduisent à réécrire les deux autres identités thermodynamiques :

$$\begin{cases} dH(S, P, n) = VdP + TdS + \mu dn & \text{et} & \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,P} \\ dG(P, T, n) = VdP - SdT + \mu dn & \text{et} & \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$\quad (2.21)$$

Le potentiel chimique va plutôt nous servir pour l'étude des transitions de phase (cf. III.) et pour les réactions chimiques (chapitre C3), deux situations où les variables (P, T, n) sont les plus adaptées : on utilisera donc préférentiellement l'enthalpie libre et on retiendra :

$$dG(P, T, n) = VdP - SdT + \mu dn \quad \text{et} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \quad (2.22)$$

μ est une grandeur intensive, elle ne dépend donc pas de n : $\mu(P, T)$, si bien que l'intégration par rapport à n permet d'écrire G :

$$G(P, T, n) = n\mu(P, T) \quad (2.23)$$

c'est-à-dire encore que le **le potentiel chimique d'un corps pur seul dans sa phase s'identifie à son enthalpie libre molaire**. Voyons maintenant comment exprimer l'enthalpie libre dans le cas d'un corps pur sous plusieurs phases.

III. Changement d'état du corps pur

Considérons un système fermé constitué d'un corps pur pouvant être présent sous deux phases distinctes (par exemple liquide et gazeuse) notées A et B . Les deux sous-systèmes peuvent librement échanger de l'énergie, du volume et de la matière. Les paramètres extérieurs étant la température, la pression et la quantité de matière totale, toutes trois imposées par l'opérateur, on choisit d'utiliser G comme potentiel thermodynamique. Pour simplifier, on considère les équilibres thermiques et mécaniques déjà réalisés, seule la variable interne n_A (ou n_B) peut varier, avec $n = n_A + n_B = \text{cste}$.

III.1 Différentielle de G

Calculons la différentielle de G afin de déterminer les critères d'évolution et d'équilibre d'un tel système :

$$dG = dG_A(n_A) + dG_B(n_B) = \mu_A(P, T)dn_A + \mu_B(P, T)dn_B = \left(\mu_A(P, T) - \mu_B(P, T) \right) dn_A$$

\uparrow
 $dn_B = -dn_A$

(2.24)

* Avec l'utilisation du critère d'évolution spontanée $dG < 0$ et d'équilibre $dG = 0$:

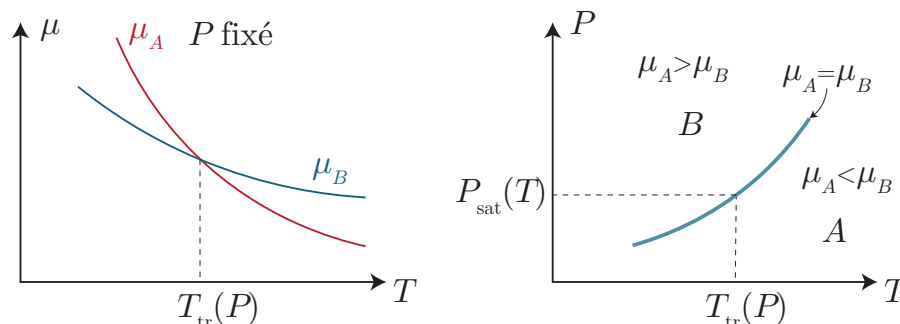
- si $\mu_A(P, T) > \mu_B(P, T)$, alors $dn_A < 0$ donc la phase A disparaît au profit de la phase B ;
- si au contraire $\mu_B(P, T) > \mu_A(P, T)$, alors $dn_A > 0$, donc la phase B disparaît au profit de la phase A ;
- si enfin $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$, on a une situation d'équilibre diphasé indépendamment de n_A , c'est-à-dire en des proportions quelconques entre les deux phases.

III.2 Équilibre diphasé

Pour résumer le paragraphe précédent :

Évolution et équilibre d'un corps pur diphasé

- si $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$, on a un équilibre diphasé (en proportions quelconques) ;
- sinon, c'est la phase de potentiel chimique la plus élevée qui disparaît.



Cela permet de justifier l'existence d'une courbe de transition de phase dans le diagramme (P, T) : l'équilibre diphasé n'est réalisé que pour des valeurs bien précises de température et de pression. En particulier à température fixée, l'égalité des potentiels chimiques impose une relation sur la pression à laquelle peut exister un équilibre, appelée **pression de saturation** $P_{\text{sat}}(T)$; de même à pression imposée, elle impose la température de la transition de phase $T_{\text{tr}}(P)$.

L'égalité $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ nous apporte donc sous une forme implicite l'équation de la courbe de transition de phase. Notons également que l'enthalpie libre étant indépendante de la proportion dans le mélange à l'équilibre diphasé, l'équilibre est indifférent. Ainsi une transition de phase constitue bien un exemple de transformation réversible isobare et isotherme au cours de laquelle la proportion du mélange varie continûment tout en restant constamment en équilibre avec l'extérieur.

III.3 Grandeurs de transition de phase

Rappelons quelques résultats : lors d'une transition de phase entre phases classiques (solide, liquide, gaz), il y a discontinuité de l'entropie et donc de l'enthalpie à l'issue d'une transition de phase. Cepen-

nant, comme on vient de le voir, l'enthalpie libre G est continue à la transition de phase .
On a donc $\Delta H_{12} = \Delta_{\text{ch}}H$ la chaleur latente de changement d'état, mais également $\Delta S_{12} = \Delta_{\text{ch}}H/T_{12}$ et $\Delta G_{12} = 0$.

On parle alors de transition de phase du premier ordre, car une des dérivées de G est discontinue, en l'occurrence S , faisant alors apparaître des chaleurs latentes de transition de phase.

IV. Variance

De manière générale, lorsqu'on étudie un système à l'équilibre constitué de plusieurs corps mélangés et répartis sous plusieurs phases, les variables intensives jouent un rôle essentiel car ce sont elles qui permettent de caractériser les propriétés intrinsèques du mélange (température, pression, fractions molaires, etc.) indépendamment des quantités de matières.

Variance

* La variance v d'un système physico-chimique à l'équilibre est le **nombre de paramètres intensifs ET indépendants** que l'expérimentateur peut choisir librement afin de fixer entièrement l'état d'équilibre du système (nature, concentration du mélange dans chaque phase, etc). On peut l'apparenter au nombre de degrés de liberté du système.

Prenons le cas d'un corps pur : les variables intensives nécessaires à la caractérisation complète de chaque phase du système sont la température T et la pression P . Ainsi :

- * si le corps pur est sous une seule phase, on peut fixer librement la température et la pression tout en maintenant un état d'équilibre, d'où $v = 2$;
- * si le corps pur est sous deux phases en équilibre, la relation $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T)$ doit être vérifiée, ce qui impose la valeur de la pression en fonction de la température (ou inversement), et si on change l'une tout en maintenant l'équilibre, l'autre est « contrainte » : on n'a plus qu'un paramètre modifiable, $v = 1$;
- * dans le cas du point triple, en présence de trois phases, on va avoir deux relations $\mu_A(P, T) = \mu_B(P, T) = \mu_C(P, T)$ qui imposent un seul couple de valeurs (P, T) : on ne peut plus rien modifier, $v = 0$.

On écrit généralement la formule $v = 3 - \varphi$ où φ est le nombre de phases à l'équilibre. Dans des cas plus complexes de mélanges, nous verrons comment calculer cette variance (chapitre C4 et C5).

V. Expression du potentiel chimique

On vient de voir un premier usage des potentiels chimiques dans l'étude des transitions de phase. Il est donc important de pouvoir exprimer le potentiel chimique pour les différentes phases d'un corps pur.

V.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur (HP)

On cherche à exprimer le potentiel chimique d'un gaz parfait seul dans sa phase, dont les variables naturelles sont (P, T) . Pour cela, exprimons la dérivée partielle de $\mu(P, T)$ par rapport à P :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} \right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} \right)_{T,P} \quad (2.25)$$

en se servant de l'égalité de Schwartz. Or, d'après la différentielle de G , $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$, et donc

* $\left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = V_m$, c'est-à-dire le volume molaire. Considérant un gaz parfait, $V_m = RT/P$, ainsi on aboutit à :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{RT}{P} \implies \mu(P, T) = \mu(T, P^\circ) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \mu(T, P^\circ) + RT \ln a_{(g)} \quad (2.26)$$

On a ici pris comme référence de pression la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$. On dit alors que $\mu(T, P^\circ) = \mu^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard du gaz à la température T .

V.2 Potentiels chimiques des constituants dans un mélange

Potentiel chimique

De manière générale, on admet l'expression générale du potentiel chimique μ_i d'un constituant i quelconque dans un système physico-chimique (avec des mélanges, différentes phases, etc.) :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (2.27)$$

où $\mu_i^\circ(T)$ et a_i sont le potentiel chimique standard et l'activité chimique du constituant i .

Ainsi on distingue plusieurs cas, résumés dans le tableau ci-dessous, avec $P^\circ = 1 \text{ bar}$:

Constituant	Expression du potentiel chimique	Activité du constituant i	État standard du constituant
Gaz parfait pur	$\mu(P, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$	$a = \frac{P}{P^\circ}$	Gaz parfait à T sous P°
Constituant gazeux i d'un mélange idéal de gaz parfaits	$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \frac{P_{\text{tot}}}{P^\circ}$	Gaz parfait i à T sous P°
Constituant liquide (ou solide) seul dans sa phase	$\mu(P, T) \simeq \mu^\circ(T)$	$a = 1$	Corps pur à T sous P°
Constituant liquide i d'un mélange idéal (ou solide d'un alliage solide idéal)	$\mu_i(P, T) \simeq \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$	$a_i = x_i$	Corps pur à T sous P°
Soluté i en solution aqueuse	$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	Constituant i à T sous P° se comportant comme si la solution était infiniment diluée à une concentration $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (hypothétique)
Solvant	$\mu_i(P, T) \simeq \mu_i^\circ(T)$	$a = 1$	Corps pur à T sous P°

Le fait que le potentiel chimique d'une phase liquide ou solide pure soit quasiment constant provient du fait qu'un liquide ou un solide est très peu compressible, le volume molaire est quasiment indépendant de la pression.



Pour les solides ou liquides en mélanges, on n'utilisera les fractions molaires que dans les phases où les constituants forment un mélange. Si les deux éléments sont chacun dans leur phase (ex : huile et eau liquides), leur activité vaut 1.

V.3 Enthalpie libre d'un mélange

Dans le cas d'un mélange de N constituants i , de quantité de matière respective n_i , on redéfinit le potentiel chimique pour chaque constituant comme étant l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

$$\mu_i(T, P, n_1, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, n_N) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (2.28)$$

La différentielle de G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.29)$$

*

et la relation d'Euler démontrée au chapitre précédent s'écrit dans le cas particulier de l'enthalpie libre :

$$G(T, P, n_1, \dots, n_N) = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.30)$$

Exercices

2.1 Solubilité du diiode

On considère d'une part le diiode solide à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne $\mu^\circ(I_{2(s)}) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (convention arbitraire).

On considère d'autre part le diiode aqueux à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne $\mu^\circ(I_{2(aq)}) = 16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Préciser les deux états standard à considérer.
2. Déterminer la solubilité du diiode à 25°C.

-
1. Pour le solide : pur à P° et à la température T ; pour le soluté : de concentration $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comportant comme une solution infiniment diluée, sous P° et T .
 2. Lorsque l'on atteint la limite de solubilité, on a un équilibre liquide-solide qui est vérifié, et qui implique l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(T, I_{2(aq)}) = \mu(T, I_{2(s)}) \iff \mu^\circ(T, I_{2(aq)}) + RT \ln\left(\frac{c}{c^\circ}\right) = \mu^\circ(T, I_{2(s)}) \quad (2.31)$$

$$\iff c = c^\circ \exp\left(\frac{\mu^\circ(T, I_{2(s)}) - \mu^\circ(T, I_{2(aq)})}{RT}\right) = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad (2.32)$$

2.2 Partage d'un soluté entre deux solvants

1. Rappeler l'expression du potentiel chimique μ d'un soluté d'une solution idéale diluée en fonction de son potentiel chimique standard $\mu^\circ(T)$ et de sa concentration c .

On considère, à la température T , un soluté A en solution dans deux fluides non miscibles, notés par les indices 1 et 2. On rappelle que pour un soluté d'une solution idéale diluée, l'état standard n'est pas l'espèce pure mais l'espèce à la concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ se comportant comme une espèce infiniment diluée. Par conséquent, l'état standard du soluté dépend *a priori* de la nature du solvant. On notera donc μ_1° le potentiel standard de A dans le solvant 1 et μ_2° le potentiel standard de A dans le solvant 2.

2. Quelle relation a-t-on à l'équilibre entre le potentiel chimique μ_1 de A dans 1 et le potentiel chimique μ_2 de A dans 2 ?
3. En déduire qu'à l'équilibre, les concentrations c_1 et c_2 de A dans les solvants 1 et 2 sont reliés par $\frac{c_2}{c_1} = k$ où k est une constante à déterminer qui ne dépend que de la température.
4. Un récipient contient $V = 1 \text{ L}$ d'eau (solvant 1) et $V = 1 \text{ L}$ de benzène (solvant 2), liquides non miscibles. On introduit $n = 0,100 \text{ mol}$ de phénol (soluté A) dans le récipient. Celui-ci se dissout dans l'eau et le benzène. On donne la différence entre les potentiels chimiques standard du phénol dilué dans l'eau et dans le benzène : $\mu_1^\circ - \mu_2^\circ = -898 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. La température vaut $T = 298 \text{ K}$. Déterminer les concentrations c_1 et c_2 du phénol dans l'eau et dans le benzène.

1. $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c}{c^\circ}\right)$.

2. On a simplement $\mu_1 = \mu_2$.

3. Cette équation se retranscrit en terme de concentrations :

$$\mu_1^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_1}{c^\circ}\right) = \mu_2^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{c_2}{c^\circ}\right) \iff \frac{c_2}{c_1} = \exp\left(\frac{\mu_1^\circ(T) - \mu_2^\circ(T)}{RT}\right) = k \quad (2.33)$$

4. On a d'une part $c_1 + c_2 = \frac{n_1}{V} + \frac{n_2}{V} = \frac{n}{V}$, et d'autre part $\frac{c_2}{c_1} = k = 0,70$. On en déduit $c_1 = \frac{n/V}{1+k} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_2 = k c_1 = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.3 Ébullition du mercure

À 25°C, du mercure est en équilibre sous deux phases, l'une liquide, l'autre vapeur. On néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique du liquide.

1. (a) Donner l'expression des potentiels chimiques du mercure liquide et vapeur.

- (b) Déterminer la pression de vapeur saturante du mercure à 25 °C.
2. (a) Démontrer le lien entre $\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T}$ et l'entropie molaire standard. Comment varie l'entropie molaire standard avec la température ?
- (b) Déterminer la température d'ébullition du mercure sous une pression $P^\circ = 1$ bar (résoudre avec la calculatrice).

On donne $\int \ln T dT = T \ln T - T + \text{cste}$.

Données à 298 K : $\mu^\circ(\text{Hg}(\ell)) - \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g})) = -32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{Hg}(\ell)) = 76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{Hg}(\text{g})) = 175 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\circ(\text{Hg}(\ell)) = 28,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}^\circ(\text{Hg}(\text{g})) = 21,0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. (a) Pour le mercure liquide, $\mu(\text{Hg}(\ell))(T) = \mu^\circ(\text{Hg}(\ell))(T)$, pour le mercure vapeur, $\mu(\text{Hg}(\text{g})) = \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g})) + RT \ln \left(\frac{P(\text{Hg})}{P^\circ} \right)$.
- (b) Lorsque le mercure liquide est en équilibre avec sa phase vapeur, on a égalité entre les potentiels chimique, et la phase vapeur a comme pression la pression de vapeur saturante. Ainsi :

$$\mu(\text{Hg}(\ell))(T) = \mu(\text{Hg}(\text{g})) \iff \mu^\circ(\text{Hg}(\ell))(T) = \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g})) + RT \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^\circ} \right) \quad (2.34)$$

d'où

$$P_{\text{sat}} = P^\circ \exp \left(\frac{\mu^\circ(\text{Hg}(\ell))(T) - \mu^\circ(\text{Hg}(\text{g}))}{RT} \right) = 0,246 \text{ Pa} \quad (2.35)$$

2. Utilisons la formule de Schwartz :

$$\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial n} \right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G^\circ}{\partial T} \right) = - \frac{\partial S^\circ}{\partial n} = -S_m^\circ \quad (2.36)$$

D'autre part, il faut exprimer l'entropie molaire standard, qui dépend de la température. Pour cela, rappelons que la variation d'entropie à pression constante s'écrit :

$$S(T, P) = C_p \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) + \text{cste} \implies S_m^\circ(T) = S_m^\circ(T_i) + C_{p,m}^\circ \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) \quad (2.37)$$

Ainsi, après intégration et simplification :

$$\mu^\circ(T) = \mu^\circ(T_i) - S_m^\circ(T_i)(T - T_i) - C_{p,m}^\circ \left(T \ln \left(\frac{T}{T_i} \right) + T_i - T \right) \quad (2.38)$$

Ainsi, si on cherche la température d'ébullition du mercure à une pression P° , on cherche donc à quelle température l'égalité $\mu^\circ(T, \text{Hg}(\ell)) = \mu^\circ(T, \text{Hg}(\text{g}))$ est vérifiée. À l'aide des données en annexe et d'une résolution numérique, on trouve $T = 631 \text{ K}$.

2. 4 Carbone graphite et diamant

1. Calculer le volume molaire V_m des carbones graphite et diamant.
2. Déterminer la différence des enthalpies molaires standard H_m° des carbones graphite et diamant.
3. (a) Déterminer la différences des enthalpies libres molaires standard G_m° des carbones graphite et diamant.
- (b) Déterminer la forme la plus stable du carbone à $T = 298 \text{ K}$ et sous $P^\circ = 1$ bar.
4. On fait souvent l'approximation suivante pour un corps pur en phase condensée : $\mu(P, T) \simeq \mu^\circ(T)$.
- (a) Montrer qu'on a en fait $\mu(P, T) = \mu^\circ(T) + V_m \times (P - P^\circ)$ (en supposant le volume molaire V_m indépendant de P).
- (b) Estimer la pression P à laquelle les deux formes cristallines sont en équilibre à $T = 298 \text{ K}$.

Données : Masse molaire du carbone $M = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

À 298 K,		C (diamant)	C (graphite)
	$\Delta_r H^\circ$ de la réaction $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{g})}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-395,3	-393,4
	S_m° ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2,439	5,694
	masse volumique ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	3513	2270

1. $V_m = \frac{V}{n} = \frac{V}{m} \times M = \frac{M}{\rho}$, soit $V_m(\text{C}(\text{gr})) = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V_m(\text{C}(\text{d})) = 3,4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Il suffit d'effectuer la différence d'enthalpie de réaction selon que l'on parte du graphite ou du diamant :

$$H_m^\circ(\text{gr}) - H_m^\circ(\text{d}) = \Delta_r H^\circ(\text{d}) - \Delta_r H^\circ(\text{gr}) = -1,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.39)$$

3. (a) Avec $G = H - TS$

$$\Delta G_m^\circ = G_m^\circ(\text{gr}) - G_m^\circ(\text{d}) = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ = -2,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2.40)$$

- (b) Comme on identifie pour un corps pur enthalpie libre molaire et potentiel chimique, c'est la phase de potentiel chimique le plus élevé qui disparaît : c'est donc le graphite qui est stable.

4. (a) On a montré dans le cours que $\frac{\partial \mu}{\partial P} = V_m$, donc l'intégration entre P° et P conduit à la formule donnée.

- (b) Équilibre si égalité des potentiels chimiques $\mu(\text{gr}) = \mu(\text{d})$, d'où :

$$\Delta G_m^\circ = (V_m(\text{d}) - V_m(\text{gr}))(P - P^\circ) \iff P = P^\circ + \frac{\Delta G_m^\circ}{V_m(\text{d}) - V_m(\text{gr})} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15 \cdot 10^3 \text{ bar} \quad (2.41)$$

2.5 Gaz parfait dans un mélange

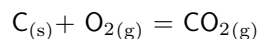
1. On considère un mélange gazeux assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits, sous pression P et température T fixées.

- (a) Rappeler l'expression du potentiel chimique $\mu_i(P, T)$ du constituant A_i dans le mélange en fonction de quantités que l'on définira.

- (b) Rappeler l'expression de $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}$.

- (c) En déduire que l'entropie molaire $S_{m,i}$ du constituant A_i s'exprime par $S_{m,i}(P, T) = S_{m,i}^\circ(T) - R \ln \frac{P_i}{P^\circ}$.

2. On considère le système constitué par $n = 1$ mol de dioxygène gazeux $\text{O}_{2(\text{g})}$ sous T , P° ainsi que x moles de carbone solide $\text{C}_{(\text{s})}$. Il se produit la réaction isobare, isotherme supposée totale (on prendra $x < n$) :



- (a) Exprimer l'enthalpie libre G_1 du système à l'état initial.

- (b) Exprimer l'enthalpie libre G_2 du système à l'état final.

- (c) Exprimer la variation $\Delta G = G_2 - G_1$ en fonction des potentiels chimiques standard μ_i° , de T , x et n . Quel serait numériquement le signe de ΔG ?

- (d) Déterminer ΔS .

1. (a) $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$, avec μ_i° le potentiel chimique du constituant A_i pris dans son état standard à la température T , P_i la pression partielle.

- (b) D'après $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$, il vient $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$.

- (c) Ainsi, à l'aide de la formule de Schwartz :

$$S_{m,i}(T, P) = -\frac{\partial S}{\partial n_i} = -\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} - R \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) \quad (2.42)$$

conduisant à la formule demandée, en posant $S_{m,i}^\circ = -\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T}$.

2. (a) D'après l'expression du cours de l'enthalpie libre d'un mélange :

$$G_1 = x\mu(\text{C(s)}) + n\mu(\text{O}_{2(\text{g})}) = x\mu^\circ(\text{C(s)}) + n\mu^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}) \quad (2.43)$$

car $P(\text{O}_2) = P^\circ$.

- (b) À l'état final, que reste-t-il ? La réaction est supposée totale, le carbone solide est entièrement consommé, mais $n_f(\text{O}_{2(\text{g})}) = n - x$ et $n_f(\text{CO}_{2(\text{g})}) = x$. La pression totale est constante, la quantité de matière totale gazeuse est n . D'où :

$$P(\text{O}_2) = \frac{n-x}{n}P^\circ \quad \text{et} \quad P(\text{CO}_2) = \frac{x}{n}P^\circ \quad (2.44)$$

Donc l'enthalpie libre G_2 du système à l'état final s'écrit :

$$G_2 = n_f(\text{O}_{2(\text{g})})\mu(\text{O}_2) + n_f(\text{CO}_{2(\text{g})})\mu(\text{CO}_2) \quad (2.45)$$

$$= (n-x)\mu^\circ(\text{O}_2) + (n-x)RT \ln \left(\frac{n-x}{n}\right) + x\mu^\circ(\text{CO}_2) + xRT \ln \left(\frac{x}{n}\right) \quad (2.46)$$

(c) Exprimons alors ΔG :

$$\Delta G = (n-x)\mu^\circ(\text{O}_2) + (n-x)RT \ln\left(\frac{n-x}{n}\right) + x\mu^\circ(\text{CO}_2) + xRT \ln\left(\frac{x}{n}\right) - x\mu^\circ(\text{C}) - n\mu^\circ(\text{O}_2) \quad (2.47)$$

$$= x\left(\mu^\circ(\text{CO}_2) - \mu^\circ(\text{O}_2) - \mu^\circ(\text{C})\right) + RT\left((n-x) \ln\left(\frac{n-x}{n}\right) + x \ln\left(\frac{x}{n}\right)\right) \quad (2.48)$$

Le signe de ΔG est négatif, comme G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude de cette transformation.

(d) On dérive par rapport à la température :

$$\Delta S = -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -x \frac{\partial}{\partial T} \left(\mu^\circ(\text{CO}_2) - \mu^\circ(\text{O}_2) - \mu^\circ(\text{C}) \right) - R \left((n-x) \ln\left(\frac{n-x}{n}\right) + x \ln\left(\frac{x}{n}\right) \right) \quad (2.49)$$

2. 6 Température de solidification de l'eau de mer

L'eau de mer peut être assimilée à une solution idéale à 3% en masse de chlorure de sodium NaCl.

L'objectif est de déterminer à quelle température (supposée proche de 0°C) apparaît le premier glaçon (formé d'eau pure) à pression ordinaire, $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

1. Exprimer la condition d'apparition du glaçon en termes de potentiels chimiques en faisant intervenir la fraction molaire x_{NaCl} du sel dans l'eau de mer.
2. Déterminer une autre expression de la différence des potentiels standard de l'eau liquide $\mu_{\text{H}_2\text{O},l}^\circ(T)$ et de la glace $\mu_{\text{H}_2\text{O},s}^\circ(T)$ en fonction de la température T de solidification de l'eau de mer, de la température T_0 de solidification de l'eau pure et des entropies molaires $S_{\text{m},\text{H}_2\text{O},s}^\circ$ et $S_{\text{m},\text{H}_2\text{O},l}^\circ$ de la glace et de l'eau liquide.
3. Déterminer l'entropie standard de la réaction de fusion de l'eau à T_0 , pour exprimer la température T de solidification de l'eau de mer en fonction de T_0 , $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et x_{NaCl} .
4. Calculer la fraction molaire x_{NaCl} , puis en déduire la valeur de la température d'apparition du premier glaçon.

Données : $M_{\text{H}} = 1,08 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; Enthalpie de fusion de l'eau : $L = 6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

1. En notant x_{NaCl} la fraction molaire en sel, la fraction molaire en liquide est donc $1 - x_{\text{NaCl}}$. À l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide, on a alors l'égalité des potentiels chimiques, c'est-à-dire encore :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) + RT \ln(1 - x_{\text{NaCl}}) \quad (2.50)$$

2. Comme $\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} = -S_{\text{m}}^\circ$, en considérant ici que l'entropie molaire standard est une constante, on peut intégrer :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O})(T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O})(T_0) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O})(T - T_0) \quad (2.51)$$

On peut donc écrire une autre expression de la différence de potentiels standards :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s))(T) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s))(T_0) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T_0) + (S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)))(T - T_0) \quad (2.52)$$

et comme à T_0 , on a équilibre entre les potentiels chimiques pour la phase liquide et solide, il vient simplement :

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s))(T) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell))(T) = RT \ln(1 - x_{\text{NaCl}}) = (S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)))(T - T_0) \quad (2.53)$$

3. Lors du changement d'état à la température T_0 , on peut montrer que

$$\Delta_{\text{fus}}S^\circ = S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\ell)) - S_{\text{m}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(s)) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T_0} \quad (2.54)$$

on peut donc isoler la température en combinant les deux dernières équations. Il vient :

$$T = \frac{T_0}{1 - \frac{RT_0}{\Delta_{\text{fus}}H^\circ} \ln(1 - x_{\text{NaCl}})} \quad (2.55)$$

4. Le plus simple pour passer d'une fraction massique à une fraction molaire consiste à considérer un système, de masse $m = 1 \text{ kg}$, et de convertir les masses en quantité de matière :

$$\begin{cases} m(\text{NaCl}) = w(\text{NaCl})m = 30 \text{ g} \implies n(\text{NaCl}) = 0,51 \text{ mol} \end{cases} \quad (2.56)$$

$$\begin{cases} m(\text{H}_2\text{O}) = (1 - w(\text{NaCl}))m = 970 \text{ g} \implies n(\text{H}_2\text{O}) = 53,9 \text{ mol} \end{cases} \quad (2.57)$$

d'où $x_{\text{NaCl}} = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = 9,5 \cdot 10^{-3}$. Ainsi la température d'apparition du premier glaçon est $T = 272 \text{ K}$, plus faible que la température de fusion de l'eau pure (d'où l'utilisation de sel pour éviter le verglas sur les routes).