

Enthalpie libre G et potentiel chimique

Introduction

Nous avons défini et utilisé en classe de PCSI (en cours de physique et de chimie), trois fonctions thermodynamiques d'état : l'énergie interne U , l'enthalpie H et l'entropie S . Ces trois fonctions d'état, extensives, permettent de caractériser un système, quelle que soit sa nature, qu'il soit ou non le siège d'une transformation physico-chimique.

Nous allons dans ce chapitre définir une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G .

L'influence de la composition du système sur la fonction G nous permettra d'introduire la notion de potentiel chimique dont nous préciserons les expressions pour les différents états du corps pur.

Plan du chapitre 1

A. La fonction G	10
1. Définition	10
2. Variations élémentaires de la fonction G	11
3. L'équation de Gibbs-Helmholtz	12
B. Le potentiel chimique μ_B	13
1. Définition	13
2. Influences de la pression et de la température sur μ_B	14
3. Expressions du potentiel chimique	16
C. Les états du corps pur	18
1. Le diagramme d'état du corps pur	18
2. Condition d'équilibre du corps pur	19
3. La relation de Clapeyron	19
Méthodes	
L'essentiel ; mise en œuvre	22
Énoncés des exercices	26
Indications	28
Solutions des exercices	29

1. James Prescott Joule (1818-1889). Physicien anglais, il énonce la loi qui porte son nom sur le dégagement de chaleur dans une résistance, il interprète en 1851 la loi de Mariotte par la théorie cinétique des gaz et calcule la vitesse moyenne des molécules gazeuses.

2. William Thomson (lord Kelvin) : 1824-1907. Ses nombreux travaux en thermodynamique ont permis l'introduction de la température absolue : $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$.

Suite aux notions de Thermodynamique abordées dans le cours de Physique de première année, nous présentons dans ce chapitre une nouvelle fonction thermodynamique, l'enthalpie libre G , le potentiel chimique d'un constituant B et les différentes expressions de ce potentiel chimique selon les différents états physiques de l'espèce B .

Notations utilisées en thermodynamique :

- Les grandeurs thermodynamiques extensives X associées à un système sont exprimées en joule¹ (J), à l'exception de l'entropie qui est exprimée en joule par kelvin² ($J \cdot K^{-1}$).

La variation $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$ s'exprime en **joule**.

- Nous avons relié les grandeurs thermodynamiques intensives caractérisant un système en réaction chimique à l'avancement ξ (en mole) de la réaction par la relation :

$$\Delta_r X = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{p, T} \text{ en } J \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'unité joule par mole est une abréviation de joule par mole d'avancement.

Remarque : $\Delta_r S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T}$ s'exprime en $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Par définition, l'avancement ξ de la réaction est :

$$n_B(\xi) = n_B(\xi = 0) + \nu_B(\xi).$$

$n_B(\xi = 0)$, $n_B(\xi)$: quantités de matière (en mol) de l'espèce B pour les avancements $\xi = 0$ et ξ ;

ν_B est le nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce B .

$\nu_B > 0 \Rightarrow B$ est un produit ; $\nu_B < 0 \Rightarrow B$ est un réactif.

A. La fonction G

Nous avons vu en classe de PCSI que la quantité $U + pV = H$, enthalpie, apparaissait naturellement lors des mesures calorimétriques à pression constante.

En ajoutant les variables température T et entropie S , on peut obtenir d'autres fonctions.

A.1. Définition

Définition 1

L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G , est définie par la relation :

$$G = H - TS$$

S	entropie ($J \cdot K^{-1}$)
T	température en kelvin (K)
G	enthalpie libre (J)
H	enthalpie (J)

U , H et G sont des grandeurs extensives qui s'expriment en joule (J).

Si un système (Σ) contient plusieurs sous-systèmes (α) , (β) , etc. (fig. 1),

alors :

$$G^{\Sigma} = G^{\alpha} + G^{\beta} + \dots ; \text{ de même : } \begin{cases} S^{\Sigma} = S^{\alpha} + S^{\beta} + \dots \\ H^{\Sigma} = H^{\alpha} + H^{\beta} + \dots \\ U^{\Sigma} = U^{\alpha} + U^{\beta} + \dots \end{cases}$$

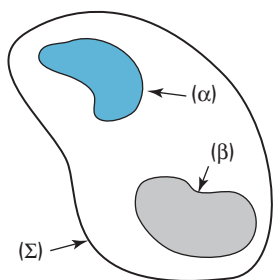


Fig. 1 – Schématisation d'un système et de sous-systèmes.

A.2. Variations élémentaires de la fonction G

1. **Système fermé** : il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, en revanche il peut y avoir des transferts thermiques et des échanges de travaux.

2. Dans un système fermé, $n_B^\alpha = \text{cte}$ quel que soit B.

3. Nous distinguons dans l'écriture des **infiniment petits**, les grandeurs associées à une différentielle totale exacte et relatives à une fonction d'état du système :

$$dU, dH, dS, dG, dF$$

et celles qui ne sont pas relatives à des fonctions d'état :

$$\delta Q, \delta W.$$

A.2.1 – Étude d'un système fermé¹ de composition constante

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent des quantités de matières des différents constituants B. Comme la composition reste constante² : $dn_B^\alpha = 0$.

La température du système est T, sa pression est p.

• La variation infinitésimale³ de l'énergie interne dU s'écrit $dU = \delta Q + \delta W$. S'il s'agit d'une **transformation réversible** $\delta Q = TdS$, si le travail mis en jeu n'est qu'un **travail de refoulement de l'atmosphère**, alors $\delta W = -p_e dV = -pdV$, le système étant en équilibre hydrostatique avec le milieu extérieur (pression p_e).

$$dU = TdS - pdV.$$

• Dans ce cas : $dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$.

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp.$$

• Application à la fonction G : $dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT$.

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

$$dG = Vdp - SdT.$$

Cette dernière équation montre que la variation infinitésimale de l'enthalpie libre G d'un système de volume V et d'entropie S dépend des variations des deux paramètres intensifs T et p qui caractérisent l'état du système dont la composition reste constante.

Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes (α, β et g par exemple) de compositions constantes (fig. 2), nous avons :

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^g ; dV = dV^\alpha + dV^\beta + dV^g = d(V^\alpha + V^\beta + V^g) ;$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^g ; dS = dS^\alpha + dS^\beta + dS^g = d(S^\alpha + S^\beta + S^g).$$

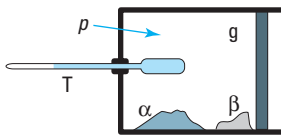


Fig. 2 – Le cylindre contient une phase gazeuse (g) et deux phases solides non miscibles (α) et (β). L'ensemble est à l'équilibre ou en évolution sous la pression p, à la température T.

Chaque sous-système peut être une phase homogène, non miscible aux autres, le système Σ ($\Sigma = \alpha \cup \beta \cup g$) est soumis à la pression p et l'ensemble est à la température T.

On peut appliquer l'équation de variation de G à chaque phase ; c'est-à-dire : $dG^\alpha = V^\alpha dp - S^\alpha dT$, et de même pour les phases β et g.

• G étant une fonction d'état des deux paramètres p et T, dG est une différentielle totale exacte qui s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT.$$

Par identification : $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$.

Cette formulation est valable pour n'importe quelle phase du système Σ , en particulier :

$$\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T = V^\alpha ; \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p = -S^\alpha.$$

1. Un système en réaction chimique peut être ouvert ou fermé, adiabatique ou non. Il peut contenir une ou plusieurs phases miscibles ou non, certaines pouvant être partiellement miscibles.

2. La dernière relation, relative à G, montre que pour un système maintenu à p et T constantes, la variation de l'enthalpie libre dG est conditionnée par une variation des quantités de matière dn_B .

3. **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903) est un des premiers grands physiciens américains. Ses travaux ont porté essentiellement sur la thermodynamique, la mécanique statistique et la physico-chimie.

4. **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** (1821-1894). Physicien et physiologiste allemand, véritable touche à tout de génie, il s'intéresse à la thermodynamique, à l'acoustique, à l'optique.

A.2.2 – Étude d'un système fermé en réaction chimique¹ ou siège d'une transformation physique

Les fonctions thermodynamiques d'état dépendent, comme dans le cas précédent, des quantités de matière n_B des différentes espèces B, mais en plus il est nécessaire de faire apparaître la variation dn_B de la quantité de matière de chaque espèce.

Propriété 1

Si une fonction d'état X dépend des paramètres u, v, n_A, n_B, \dots , alors :

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_{v, n_B} du + \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_{u, n_B} dv + \sum_B \left(\frac{\partial X}{\partial n_B}\right)_{u, v, n_{A \neq B}} dn_B.$$

La dernière sommation est étendue à toutes les espèces B réagissantes.

D'où pour les fonctions d'état U, H, F et G² :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{S, V, n_{A \neq B}} dn_B ;$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S, p, n_{A \neq B}} dn_B ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{p, T, n_{A \neq B}} dn_B.$$

Dans la suite du cours, nous utilisons essentiellement les deux paramètres intensifs (pression p et température T) car ce sont ceux que l'opérateur peut contrôler le plus facilement et par la même occasion fixer.

Lorsque le réacteur dans lequel s'effectue la réaction chimique est placé dans un thermostat maintenu à la **température constante T**, de telle manière que les transferts thermiques n'aient lieu qu'entre le réacteur et le thermostat, **la réaction est dite monotherme**.

Lorsque le système réactionnel est soumis à une **pression extérieure constante**, **la réaction est dite monobare**.

A.3. L'équation de Gibbs³-Helmholtz⁴

À partir de l'équation de définition de G : $G = H - TS$, nous obtenons :

$$H = G + TS ; \text{ or } S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \text{ d'où : } H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$

Propriété 2

L'**équation de Gibbs-Helmholtz** permet si l'on connaît la variation de $H(T)$ à pression constante en fonction de la température d'en déduire $G(T)$ et réciproquement :

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

Cette équation peut aussi s'écrire :

$$H = G - \left(\frac{\partial G}{\partial \ln T}\right)_p ; \quad H = \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}\right]_p ; \quad H = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p.$$

1. On peut employer ces quatre expressions avec :

- les grandeurs extensives : H, S, G ;
- leurs variations : $\Delta H, \Delta S, \Delta G$;
- les grandeurs intensives liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H, \Delta_r S, \Delta_r G$ (voir chapitre 2) ;
- les grandeurs standard liées aux réactions chimiques : $\Delta_r H^0, \Delta_r S^0, \Delta_r G^0$ (voir chapitre 2).

Ces quatre expressions¹ de l'équation de Gibbs-Helmholtz sont aussi utilisables pour un sous-système α du système Σ :

$$H^\alpha = G^\alpha - T \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T} \right)_p ; \quad H^\alpha = G^\alpha - \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial \ln T} \right)_p ;$$

$$H^\alpha = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^\alpha}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p ; \quad H^\alpha = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^\alpha}{T} \right)}{\partial T} \right]_p .$$

Application 1 Calculer ΔS à l'aide de $C_{p,m}$

a) Montrer comment la connaissance de l'expression de la capacité thermique molaire d'un gaz en fonction de la température permet d'accéder à la différence d'entropie $\Delta S = S(T_2, p^0) - S(T_1, p^0)$.

b) Application numérique : pour O_2 , $C_{p,m}^0 = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - \frac{3,76 \cdot 10^5}{T^2}$ en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Calculer $\Delta S = S(T_2 = 600 \text{ K}, p^0) - S(T_1 = 300 \text{ K}, p^0)$.

Solution

a) Il faut utiliser la relation de Gibbs-Helmholtz : $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$.

En dérivant (à p constante) par rapport à la température, nous obtenons :

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

or $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$; soit : $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$;

d'où : $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$.

Par définition : $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$, d'où : $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$.

En intégrant entre deux températures T_1 et T_2 , on obtient la relation cherchée :

$$S(T_2, p) - S(T_1, p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT .$$

b) Application numérique : le système étudié correspond à une mole de dioxygène gazeux pris dans l'état standard, d'où :

$$\Delta S = S(600, p^0) - S(300, p^0) = \int_{300}^{600} \left[\frac{31,46}{T} + 3,39 \cdot 10^{-3} - \frac{3,76 \cdot 10^5}{T^3} \right] dT = 21,26 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} .$$

B. Le potentiel chimique μ_B

B.1. Définition

À partir des expressions différentielles de U , H et G , nous pouvons écrire :

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B ; \quad dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B ;$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_B \mu_B dn_B .$$

D'où :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_{A \neq B}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$$

Le potentiel chimique peut être défini par chacune de ces relations. Le calcul à partir de G est le plus utilisé car la dérivée est effectuée à T et p constantes. Pour effectuer ce calcul, il est cependant nécessaire de s'intéresser à la phase α qui contient le composé B :

$$\mu_B^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B^\alpha} \right)_{p, T, n_{A \neq B}^\alpha}$$

μ_B^α est une grandeur intensive et s'exprime en joule par mole ($J \cdot mol^{-1}$).

Définition 2

Le **potentiel chimique μ_B du constituant B** dans une phase déterminée est par définition :

$$\mu_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_{A \neq B}}$$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B , grandeur intensive ($J \cdot mol^{-1}$)

G enthalpie libre du système (J)

n_B quantité de matière de l'espèce B (mol)

B.2. Influences de la pression et de la température sur le potentiel chimique μ_B

1. Ce résultat est généralisable à une phase contenant plusieurs composants.

Pour envisager ces influences, nous considérons un système composé d'une seule phase α .

L'enthalpie libre du système s'écrit¹ : $G^\alpha = \sum_B n_B^\alpha \mu_B^\alpha$.

B.2.1 – Influence de la température

À pression constante : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{dG^\alpha}{dn_B^\alpha} \right)$.

Soit, en inversant l'ordre des dérivations : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dT} = \frac{d}{dn_B^\alpha} \left(\frac{dG^\alpha}{dT} \right)$.

Or $\frac{dG^\alpha}{dT} = -S^\alpha$ avec S^α l'entropie de la phase α en $J \cdot K^{-1}$.

D'où : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dT} = -\frac{dS^\alpha}{dn_B^\alpha} = -S_B^\alpha$, entropie molaire partielle du composé B dans la

phase α en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Propriété 3

Si B constitue seul la phase α : $\frac{d\mu_B}{dT} = -S_B^*$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($J \cdot mol^{-1}$)

S_B^* entropie molaire du corps B dans sa phase ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

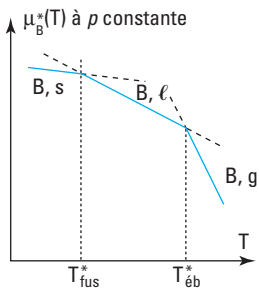


Fig. 3 – Influence de la température sur $\mu_B^*(T)$.

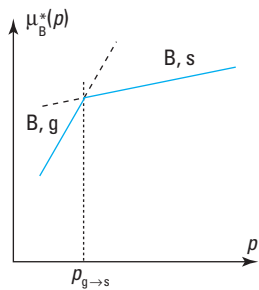


Fig. 4 – Influence de la pression sur μ_B^* à $T < T_{\text{point triple}}$.

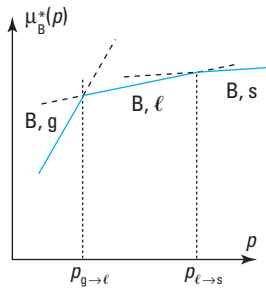


Fig. 5 – Influence de la pression sur μ_B^* à $T > T_{\text{point triple}}$.

1. Un corps pur est d'autant plus stable, à une température donnée, que son potentiel chimique est faible.

$T < T_{\text{fus}}^*$: état solide.

$T = T_{\text{fus}}^*$: solide \rightleftharpoons liquide.

$T_{\text{fus}}^* < T < T_{\text{éb}}^*$: état liquide.

$T = T_{\text{éb}}^*$: liquide \rightleftharpoons vapeur.

$T > T_{\text{éb}}^*$: état vapeur.

Par intégration de la relation de la propriété 3, on obtient :

$$\mu_B(T_2, p) - \mu_B(T_1, p) = - \int_{T_1}^{T_2} S_B^* dT.$$

B.2.2 – Influence de la pression

À température constante : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{dG^\alpha}{dn_B^\alpha} \right)$.

Soit, en inversant l'ordre des dérivations : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dp} = \frac{d}{dn_B^\alpha} \left(\frac{dG^\alpha}{dp} \right)$.

Or $\frac{dG^\alpha}{dp} = V^\alpha$ avec V^α le volume de la phase α en m^3 .

D'où : $\frac{d\mu_B^\alpha}{dp} = \frac{dV^\alpha}{dn_B^\alpha} = V_B^\alpha$, volume molaire partiel du composé B dans la phase α en $m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Propriété 4

Si B constitue seul la phase α : $\frac{d\mu_B}{dp} = V_B^*$

μ_B potentiel chimique de l'espèce B ($J \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_B^* volume molaire du corps B dans sa phase ($m^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Par intégration de la relation de la propriété 4, on obtient :

$$\mu_B(T, p_2) - \mu_B(T, p_1) = \int_{p_1}^{p_2} V_B^* dp.$$

B.2.3 – Conséquence

On peut regrouper les deux résultats précédents sous la forme :

$$\mu_B(T, p) - \mu_B(T^0, p^0) = - \int_{T^0}^T S_B^* dT + \int_{p^0}^p V_B^* dp.$$

B.2.4 – Application au corps pur

• **Influence de T** : l'entropie molaire de B augmente dans l'ordre

$$S^*(B, s) < S^*(B, \ell) < S^*(B, g)^1.$$

Le potentiel chimique de B va donc être une **fonction décroissante de la température** (fig. 3). Il faut noter que le liquide peut persister à $T < T_{\text{fus}}$, il s'agit du phénomène de **surfusion**, en l'absence du solide.

• **Influence de p** : pour les phases condensées, cette **influence est très faible**, car les volumes molaires des liquides et des solides dépendent peu de la pression (fig. 4 et 5).

Propriété 5

Lorsque deux phases d'un corps pur coexistent, leurs potentiels chimiques sont **égaux**.