

## Thermodynamique chimique

## 1. Les potentiels thermodynamiques

## 1.1 Fonctions caractéristiques

Les fonctions caractéristiques sont des fonctions d'état extensives, homogènes à une énergie; à chacune d'entre elles est associé un jeu de variables "naturelles". Le produit d'une variable intensive et d'une variable extensive associée donne un terme d'énergie.

énergie interne :  $U(S, V)$

Enthalpie :  $H(S, P) = U + P.V$

énergie libre :  $F(T, V) = U - T.S$

Enthalpie libre :  $G(T, P) = U + P.V - T.S$

On verra que la notion supplémentaire de l'entropie (partie 1. 3) explique pourquoi on a fabriqué ces potentiels là.

## 1.2 Identités thermodynamiques

Système homogène de composition constante :

L'état macroscopique d'un système homogène de composition constante (non réactif) est entièrement déterminé par la donnée de deux variables d'état. En exprimant chaque fonction thermodynamique à l'aide de ses variables naturelles, on a

$$dU = TdS - PdV \quad dH = TdS + VdP \quad dF = -SdT - PdV \quad dG = -SdT + VdP \quad (1)$$

Les relations (1) sont l'écriture différentielle du fait que chaque fonction thermodynamique est une fonction de deux variables. Ce sont des identités mathématiques.

Les relations (1) peuvent s'écrire pour une évolution infinitésimale depuis un état d'équilibre (car P et T qui y figurent doivent être définies pour le système), quel que soit le statut futur (réversible ou irréversible) de la transformation.

Les relations (1) ne peuvent a priori pas être écrites au cours d'une transformation quelconque. Cependant, comme elles portent sur des fonctions d'état dont les variations entre deux états sont indépendantes du chemin suivi, on peut les intégrer entre l'état initial et l'état final d'une transformation, le long d'un chemin réversible hypothétique :

$$dU_{irrev} \neq TdS - PdV \text{ mais } \Delta U_{irrev} = \int_1^2 dU_{rev} = \int_1^2 TdS - PdV.$$

## Relations de Gibbs-Helmholtz :



## Relations de Gibbs-Helmholtz

Il s'agit des relations entre  $G$  et  $H$  qui sont les plus courantes :  $U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$  et  $H =$

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

### 1.3 Potentiel thermodynamique

Un potentiel thermodynamique est une fonction thermodynamique  $X$  permettant de donner le sens d'évolution spontanée possible d'un système à partir d'un état donné :

évolution spontanée :  $dX < 0$

équilibre :  $dX = 0$  (équilibre stable si  $X$  minimale)

On considère pour la suite un système fluide décrit par les 3 variables d'état  $P$ ,  $V$  et  $T$ , reliées par une équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ .

(a) évolution isotherme et isochore

L'énergie libre  $F$  joue le rôle de potentiel thermodynamique pour une telle transformation :  $dF < 0$  pour une évolution spontanée, et  $dF = 0$  à l'équilibre.

(b) évolution isotherme et isobare L'enthalpie libre  $G$  joue le rôle de potentiel thermodynamique pour une telle transformation :  $dG < 0$  pour une évolution spontanée, et  $dG = 0$  à l'équilibre.

(c) évolution monotherme Si le système subit une évolution monotherme, en contact avec une source de chaleur à la température  $T_0$ , le potentiel thermodynamique est  $F_0 = U - T_0 S$ .

Le travail  $W_u = -W$  reçu par le milieu extérieur de la part du système est donné par  $W_u \leq -\Delta F_0$ .

La diminution du potentiel  $F_0$  représente le *travail maximal récupérable* lors de la transformation.

Le potentiel thermodynamique  $F_0$  n'est pas une fonction caractéristique du système, car il dépend de la température  $T_0$  de la source de chaleur.

Si  $T_i = T_f = T_0$ , on a  $\Delta F = \Delta F_0$ , mais on n'a a priori pas  $dF = dF_0$  au cours de la transformation.

Si  $W = 0$ , on a quand même  $\Delta F_0 \leq 0$  lors d'une transformation donc "le système s'use même si on ne s'en sert pas".

(d) évolution monotherme et monobare

Si les échanges thermiques se font avec une source de chaleur à la température  $T_0$  et si le travail des forces de pression est échangé avec un réservoir à la pression  $P_0$ , le potentiel thermodynamique est  $G_0 = U + P_0 V - T_0 S$ . Le travail échangé par le système s'écrit  $W = W_p + W_a$ , où  $W_p = -P_0 \Delta V$  est le travail des forces de pression et  $W_a$  le travail des autres forces.

Le travail utile  $W_u = -W_a$  reçu par le milieu extérieur de la part du système est donné par  $W_u \leq -\Delta G_0$ .

La diminution du potentiel  $G_0$  représente le travail maximal récupérable lors de la transformation.

Le potentiel thermodynamique  $G_0$  n'est pas une fonction caractéristique du système, car il dépend de la température  $T_0$  de la source de chaleur et de la pression  $P_0$  du réservoir.

Si  $T_i = T_f = T_0$ , on a  $\Delta G = \Delta G_0$ , mais on n'a a priori pas  $dG = dG_0$  au cours de la transformation.

Si  $W = 0$ , on a quand même  $\Delta G_0 \leq 0$  lors d'une transformation donc "le système s'use même si on ne s'en sert pas".

On a supposé un système au repos; dans le cas général, le potentiel thermodynamique est  $G_0 = (U + Ec + Ep) + P_0V - T_0S$ , où  $Ec$  est l'énergie cinétique macroscopique et  $Ep$  l'énergie potentielle du système.

## 2. Le potentiel chimique

### 2.1 Grandeur molaire partielle

#### (a) Description d'un système réactif



#### Utilité de $G$



Les réactions chimiques se faisant usuellement en contact avec l'atmosphère, elles sont monothermes et monobares : l'enthalpie libre  $G$  est la fonction thermodynamique de la chimie.

Considérons un système de  $N$  constituants susceptibles de participer à des réactions chimiques.

L'état du système est décrit par les  $N + 2$  variables de Gibbs  $(T, P, n_i)$ , où  $n_i$  est la quantité du constituant  $A_i$ . L'identité thermodynamique relative à l'enthalpie libre  $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$  s'écrit alors

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i.$$

#### (b) Grandeur molaire partielle

Soit  $X(T, P, n_1, \dots, n_N)$  une grandeur extensive; la grandeur molaire partielle relative au constituant

$$A_i \text{ est } X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}.$$

(c) La grandeur molaire partielle relative à un constituant dépend de la composition du milieu.

(d) On note  $X_{m,i}^* = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P}$  pour un corps pur.

(e) Dans un mélange idéal :  $X_{m,i} = X_{m,i}^*$ .

(f) Identité d'Euler

L'identité d'Euler appliquée à la grandeur extensive  $X(T, P, n_1, \dots, n_N)$  s'écrit  $X = \sum_i n_i X_{m,i}$ .

(g) Potentiel chimique



**Définition du potentiel chimique  $\mu_i$  du corps pur  $i$**

Le potentiel chimique de l'espèce  $A_i$  dans le système est l'enthalpie libre molaire de ce constituant :  $\mu_i = G_{m,i} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$ .

(h) L'identité thermodynamique s'écrit  $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ .

Le potentiel chimique de l'espèce  $A_i$  dans le système est l'enthalpie libre molaire de ce constituant

(i) L'identité d'Euler donne  $G = \sum_i n_i \mu_i$ .

(j) On a  $\delta S_p = -\frac{\sum_i \mu_i dn_i}{T}$ .

Les potentiels chimiques commandent l'évolution spontanée et irréversible du système.

(k) Relation de **Gibbs-Duhem**

$$\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP$$

.

A température et à pression constante, les potentiels chimiques des constituants ne sont pas indé-

pendants :  $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ .

## 2. 2 Potentiel chimique d'un corps pur

On a  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S_{m,i}$  et  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_{m,i}$ . Le potentiel chimique d'un corps pur  $\mu^*(T, P)$  n'étant fonction que de la température et de la pression, on a :  $d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP$ .

### (a) Activité chimique



#### Définition du lien entre $\mu_i$ et l'activité $a_i$ du corps pur $i$

Le potentiel chimique d'un constituant  $A_i$  dans un système se met sous la forme générale :  
 $\mu_i(T, P) = \mu_i^o(T) + RT \ln a_i$ , où  $\mu_i^o(T)$  est le potentiel chimique standard, c'est-à-dire sous  $P^o = 1,0$  bar à T, dans des conditions particulières selon l'état physique du constituant, et où  $a_i$  est l'activité chimique du constituant  $A_i$  dans le système.

### (b) Expression du potentiel chimique

| Constituant  | Potentiel chimique   | État standard de référence  |
|--|--|---|
| Gaz parfait pur  | $\mu(T, P) = \mu^o(T) + RT \ln \frac{P}{P^o}$  | Gaz parfait pur sous $P^o = 1,0$ bar à T  |
| Constituant gazeux $A_i$ dans un mélange de gaz parfaits | $\mu_i(T, p_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln \frac{p_i}{P^o}$ où $p_i = x_i P$ est la pression partielle du gaz. | Gaz parfait pur sous $P^o = 1,0$ bar à T  |
| Phase condensée pure                                     | $\mu(T, P) \approx \mu^o(T)$   | Corps condensé pur sous $P^o = 1,0$ bar à T   |
| Constituant $A_i$ d'un mélange solide ou liquide idéal   | $\mu_i(T, p_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln x_i$ où $x_i$ est la fraction molaire du constituant                | Corps pur sous $P^o = 1,0$ bar à T dans l'état physique du mélange  |
| Soluté $A_i$ dilué dans une solution idéale              | $\mu_i(T, p_i) = \mu_{i,c^\circ}^o(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$                                      | Constituant $A_i$ sous $P^o = 1,0$ bar à T tel que $A_i$ se comporte comme si la solution était infiniment diluée et $c_i = c^\circ = 1$ mol/L. Cet état standard est hypothétique. |

Remarques : l'activité d'un constituant est une grandeur sans dimension.

Les activités des divers constituants vérifient :

Pour une phase condensée pure,  $a = 1$ .

La fraction molaire du solvant dans une solution étant  $x \approx 1$ , son activité vaut  $a = 1$ .

Pour un soluté,  $a = \frac{c}{c^\circ}$ ; comme  $c^\circ = 1$  mol/L, on trouve fréquemment la notation  $a = c$  qui est dimensionnellement erronée, mais dont l'utilisation est sans conséquence tant que les concentrations sont notées en mol/L.

### 3. Réaction chimique

#### 3.1 Avancement d'une réaction

On considère un système réactif, dont l'équation bilan de la réaction est  $\sum_i \nu_i A_i = 0$ , où  $\nu_i$  est le coefficient stoechiométrique algébrique de l'espèce  $A_i$  ( $\nu_i > 0$  pour un produit,  $\nu_i < 0$  pour un réactif). On définit l'avancement de la réaction à partir des variations de quantité de matière de chaque espèce :

$$d\xi(t) = \frac{dn_i(t)}{\nu_i}$$

. En prenant  $\xi(0) = 0$ , on a  $n_i(t) = n_i(0) + \nu_i \xi(t)$ .

L'avancement est homogène à une quantité de matière (il s'exprime en moles).

L'avancement dépend de l'écriture de l'équation-bilan (via les coefficients stoechiométriques).

Les conditions initiales étant données, l'état ultérieur du système réactif sera entièrement déterminé par les variables de De Donder  $(T, P, \xi)$ .

#### 3.2 Grandeur de réaction

Soit  $X(T, P, \xi)$  une grandeur extensive du système.

La grandeur  $X$  de réaction est définie par  $\Delta_r X(T, P, \xi) = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ .

Une grandeur de réaction est une grandeur instantanée qui dépend en particulier de l'avancement  $\xi$  de la réaction.

La grandeur de réaction a la dimension de  $[X]$  divisée par une quantité de matière. Elle s'exprime en  $[X] \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'opérateur de Lewis  $\Delta_r$  ne doit pas être confondu avec la variation  $\Delta$  d'une grandeur.

La grandeur de réaction est liée aux grandeurs molaires partielles par

$$\Delta_r X(T, P, \xi) = \sum_i \nu_i X_{m,i}(T, P, \xi).$$

A T et P fixés, la variation d'une grandeur X extensive est liée à la grandeur de réaction par

$$dX = \Delta_r X d\xi.$$

## 3.3 Grandeur standard de réaction

Quand tous les constituants sont pris dans leur état standard à la température  $T$ , on définit la grandeur standard  $X$  de réaction par  $\Delta_r X^o(T) = \left( \frac{\partial X^o}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i X_{m,i}^o(T)$ .

Une grandeur standard de réaction n'est fonction que de la température, car dans leur état standard, les constituants sont pris purs sous la pression  $P^o = 1$  bar. En particulier,  $\Delta_r X^o$  ne dépend pas de l'avancement  $\xi(t)$ .

**Variation avec la température : lois de Kirchoff**

$$\boxed{\frac{d\Delta_r S^o}{dT} = \frac{\Delta_r C_P^o(T)}{T}}$$

$$\boxed{\frac{d\Delta_r H^o}{dT} = \Delta_r C_P^o(T)}$$

## 3.4 Enthalpie libre standard de réaction

(a) Expression

$$\Delta_r G^o(T) = \sum_i \nu_i \mu_i^o(T).$$

(b) Relation entre les grandeurs standard de réaction

$$\Delta_r G^o(T) = \Delta_r H^o(T) - T \Delta_r S^o(T).$$

(c) **Hypothèse d'Ellingham**

On suppose  $\Delta_r C_p^\circ \approx 0$ .

D'après les lois de Kirchoff, cela revient à considérer que  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  ne dépendent pas de la température.

L'enthalpie libre standard de réaction est alors une **fonction affine de T** :  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$ .

(d) Influence de la température : relation de **Gibbs-Helmholtz**

$$\frac{d}{dT} \left[ \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{T} \right] = - \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$