

Enthalpie libre

Identités thermodynamiques

I - Enthalpie libre

- **Définition** : $G = H - TS$
- **Critère d'évolution** : au cours de toute transformation isobare, isotherme et spontanée ($\delta W_i = 0$), on a

$$\delta S_c \geq 0 \quad \Longleftrightarrow \quad dG \leq 0.$$

- **Travail maximal récupérable** : quelle que soit la façon dont la transformation est réalisée, le travail récupérable en partant d'un état I et aboutissant à un état F est borné par la variation d'enthalpie libre

$$W_{\text{fourni}} \leq |\Delta G|$$

Borne atteinte pour une transformation réversible.

- **Interprétation physique de l'entropie créée** : quand de l'entropie est créée, c'est que de l'énergie est « mal utilisée », c'est-à-dire dissipée par transfert thermique dans l'environnement alors qu'elle aurait pu être récupérée sous forme de travail.

II - Identités thermodynamiques et potentiel chimique

- **Expressions** : système de composition variable

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

avec le potentiel chimique défini par

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \left(= \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, P, n_{j \neq i}} \right)$$

- **Lien entre différentielle et dérivées partielles** : p.ex. pour $f(x, y)$:

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy.$$

ce qui permet d'identifier de nouvelles expressions de T et P :

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n} = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P, n} \quad \text{et} \quad P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n}.$$

- **Expression des fonctions d'état** : combiner les identités thermodynamiques avec la loi de Joule permet d'établir des expressions des (variations des) fonctions d'état des systèmes modèles, et en particulier de leur entropie.
- **Potentiel chimique et activité** : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$
 - ▷ Liquide ou solide pur, solvant : $a_i = 1$
 - ▷ Mélange de gaz : $a_i = p_i/p^\circ$ avec $p_i = x_i P$ la pression partielle et $p^\circ = 1$ bar la pression standard de référence.
 - ▷ Soluté : $a_i = c_i/c^\circ$ avec $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration standard de référence.