

# Enthalpie libre

## Identités thermodynamiques

### Plan du cours

<b>I</b>	<b>Enthalpie libre</b>	<b>2</b>
I.A	Définition . . . . .	2
I.B	Évolutions spontanées : $G$ minimale à l'équilibre . . . . .	3
I.C	Travail maximal récupérable . . . . .	3
I.D	Généralisation : potentiels thermodynamiques . . . . .	4
<b>II</b>	<b>Identités thermodynamiques pour un système de composition constante</b>	<b>4</b>
II.A	Démonstrations et énoncés . . . . .	4
II.B	Application importante : expression des fonctions d'état . . . . .	5
II.C	Une autre interprétation de la température et de la pression. . . . .	6
<b>III</b>	<b>Identités thermodynamiques pour un système de composition variable, potentiel chimique</b>	<b>6</b>
III.A	Énoncés, définition du potentiel chimique. . . . .	6
III.B	Activité chimique . . . . .	7
III.C	Conséquences pour les changements d'état . . . . .	8

### Au programme

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique et mécanique des fluides », bloc 2 « Expression différentielle des principes de la thermodynamique ».

Dans le but d'unifier la présentation en physique et en chimie, les identités thermodynamiques sont introduites dans le cas d'un système de composition variable. Toute étude générale de la notion de potentiel thermodynamique est strictement hors-programme. Pour une grandeur extensive  $A$ , on note  $a$  la grandeur massique et  $A_m$  la grandeur molaire associée.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Potentiel thermodynamique. Fonction enthalpie libre $G$ .	Justifier que $G$ est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition variable. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de $U$ , $H$ , $G$ . Définir la température thermodynamique, la pression thermodynamique, et le potentiel chimique. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Écrire les principes et les identités thermodynamiques par unité de masse du système.
Système fermé de composition constante.	Simplifier les identités thermodynamiques.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel : partie 1 « Thermodynamique de la transformation chimique », bloc 2 « Application du deuxième principe à la transformation chimique ».

On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale  $\mu_i(T, \text{composition}) = \mu_{i,\text{réf}} + RT \ln a_i$  qui fait référence aux expressions des activités vues en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On

se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une espèce en solution aqueuse très diluée et d'une espèce en mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Activité.	Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Extrait du programme officiel : appendice 2 « Outils mathématiques », bloc 4 « Calcul différentiel ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
Différentielle d'une fonction de plusieurs variables. Dérivée partielle.	Connaître l'expression de la différentielle en fonction des dérivées partielles. Identifier la valeur d'une dérivée partielle, l'expression de la différentielle étant donnée.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

## Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : épreuve B 2019, 2020, 2022.
- ▷ Oral : régulièrement.

L'objectif de ce chapitre est d'avancer dans le formalisme de la thermodynamique en introduisant d'abord une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie libre, qui va permettre une reformulation du second principe plus efficace sur le plan de la mise en œuvre calculatoire. Introduire l'outil essentiel des identités thermodynamiques fera l'objet de la deuxième partie.

## I - Enthalpie libre

### I.A - Définition

(R!)



On appelle **enthalpie libre** la fonction d'état

$$G = H - TS.$$

Considérons une transformation isobare isotherme et exprimons la différentielle de l'enthalpie libre à partir des principes de la thermodynamique.

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS \\ &= \delta W_i + \delta Q - T \left( \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c \right) \\ &= \delta W_i - T \delta S_c. \end{aligned}$$

et si on avait raisonné sur une transformation finie on aurait trouvé  $\Delta G = W_i - T S_c$

## I.B - Évolutions spontanées : G minimale à l'équilibre

Une transformation est dite **spontanée** si elle a lieu sans échange de travail autre que celui des forces de pression :  $\delta W_i = 0$ .

↪ conséquence :

$$dG = -T \delta S_c \text{ comme } \delta S_c \geq 0, \text{ alors } dG \leq 0$$

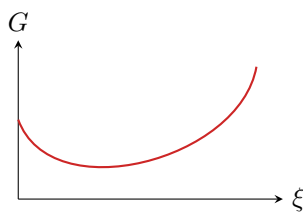
Espace 1



Au cours d'une transformation isobare isotherme spontanée, l'enthalpie libre d'un système ne peut que diminuer. L'état d'équilibre est celui qui minimise l'enthalpie libre.

↪ l'enthalpie libre fournit un critère précis (autre que l'intuition!) permettant de déterminer les variables d'état à l'équilibre.

**Exemple :** Imaginons connaître l'enthalpie libre d'un système dans lequel a lieu une transformation chimique isobare isotherme en fonction de l'avancement  $\xi$  de la transformation.



L'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$  est celui qui minimise  $G$ , que l'on identifie comme le minimum de la courbe.

## I.C - Travail maximal récupérable

Considérons une transformation isobare isotherme dont le but est de récupérer un travail mécanique. En notant  $W' = -W_i > 0$  le travail fourni par le système,

$$\Delta G = -W' - T S_c \quad \text{soit} \quad W' = -\Delta G - T S_c$$

Puisque  $W' > 0$  par hypothèse, et que  $S_c > 0$  d'après le second principe, on a forcément  $\Delta G < 0$ . On peut alors écrire

$$W' = |\Delta G| - T S_c \leq |\Delta G| .$$



Le travail maximum récupérable au cours d'une transformation isobare isotherme allant d'un état  $I$  à un état  $F$  est borné par la variation d'enthalpie libre du système entre ces deux états,

$$W_i \leq |\Delta G|$$

La borne maximale est atteinte pour une transformation réversible.

↪ plus la transformation est irréversible, moins il est possible d'en extraire du travail.

Que se passe-t-il au cours d'une transformation irréversible entre les mêmes états, lorsque la borne maximale n'est pas atteinte ?

Les variations des fonctions d'état sont les mêmes, donc le premier principe impose que toute l'énergie qui n'a pas été cédée sous forme de travail l'ait été sous forme de transfert thermique.

Espace 2



Qualitativement, la création d'entropie traduit une mauvaise utilisation de l'énergie, dont une partie est dissipée dans l'environnement sous forme de transfert thermique.



**Remarque culturelle :** En thermodynamique industrielle, on parle parfois de « dégradation d'énergie noble », la noblesse d'une énergie étant la possibilité de la récupérer sous forme de travail. Pour optimiser un processus industriel, une des pistes est toujours de minimiser les irréversibilités.

## I.D - Généralisation : potentiels thermodynamiques

Les propriétés établies ci-dessus pour l'enthalpie libre ne sont valables que pour les transformations isobares isothermes ... mais il existe des analogues pour toute transformation, si bien que toutes les conclusions qualitatives peuvent se généraliser.



On appelle **potentiel thermodynamique** une fonction dépendant des variables d'état du système et des contraintes extérieures qui lui sont imposées qui est décroissante au cours de toute évolution spontanée et atteint son minimum à l'équilibre.

La variation de potentiel thermodynamique au cours d'une transformation quelconque renseigne sur le travail maximal qu'il est possible d'extraire.

**Exemple culturel :** pour une transformation monotherme isochore au contact d'un thermostat à température  $T_{\text{ext}}$ , le potentiel thermodynamique est appelé *exergie* ou *énergie libre*, donné par

$$F^* = U - T_{\text{ext}}S.$$

... mais l'étude générale des potentiels thermodynamiques est hors programme en PT.

## II - Identités thermodynamiques pour un système de composition constante

Dans ce paragraphe, on considère un système de composition constante : les systèmes qui subissent une transformation physique ou chimique sont donc exclus de ce paragraphe.

### II.A - Démonstrations et énoncés

Les identités thermodynamiques sont des relations entre les différentielles des grandeurs d'état d'un système thermodynamique. Comme elles ne concernent que les différentielles, c'est-à-dire les variations, elles sont valables au cours de n'importe quelle transformation infinitésimale ... et on peut donc choisir une transformation « pratique » pour les établir. Ainsi, considérons une transformation réversible, sans travail indiqué, telle qu'il y ait équilibre thermique et mécanique entre le système et l'extérieur dans l'état initial et final :  $T = T_{\text{ext}}$  et  $P = P_{\text{ext}}$ .

Les deux principes s'écrivent alors

$$\begin{cases} dU = \delta Q + \delta W_p + \cancel{\delta W_i} = \delta Q - P dV \\ dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \cancel{\delta S_{\text{créée}}} = \frac{\delta Q}{T} \end{cases}$$

d'où on déduit

$$dU = T dS - P dV$$

Comme il ne s'agit que de fonctions d'état, dont les variations sont insensibles aux détails des transformations, cette relation se généralise à n'importe quelle transformation, y compris irréversible avec travail indiqué, qui a le même état initial et le même état final.

Par définition,  $H = U + PV$  donc  $dH = dU + P dV + V dP = T dS + V dP$

Par définition,  $G = H - TS$  donc  $dG = dH - T dS - S dT = -S dT + V dP$

Pour tout système thermodynamique fermé de composition constante ( $n = \text{cte}$ ),

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = T dS + V dP$$

$$dG = -S dT + V dP$$



## II.B - Application importante : expression des fonctions d'état

### Application 1 : Entropie d'une phase condensée indilatable et incompressible

Partant d'une identité thermodynamique, établir l'expression de l'entropie d'une phase condensée idéale à la température  $T$  en fonction de son entropie  $S_0$  dans un état de référence à la température  $T_0$ .

(M!)

Volume constant donc  $dV = 0$ . On déduit de l'identité sur  $U$  :

$$dU \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} C dT \underset{\substack{\uparrow \\ \text{IT}}}{=} T dS + 0 \quad \text{soit} \quad dS = C \frac{dT}{T}$$

et on intègre entre l'état de référence et l'état courant :

$$\int_{S_0}^S dS = C \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \quad \text{d'où} \quad S(T) - S_0 = C \ln \frac{T}{T_0}.$$

Espace 4

### Application 2 : Variation d'entropie d'un gaz parfait lors d'une compression isotherme

Considérons un gaz parfait subissant une compression isotherme au cours de laquelle sa pression passe de  $P_1$  à  $P_2$ . Exprimer sa variation d'entropie  $\Delta S$ .

(M!)

On connaît la variation de pression, donc on utilise l'identité thermodynamique en enthalpie :

$$dH \underset{\substack{\uparrow \\ \text{IT}}}{=} T dS + V dP \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Joule}}}{=} C_p dT = 0 \quad \text{d'où} \quad dS = -\frac{V}{T} dP = -nR \frac{dP}{P}$$

Ainsi, par intégration,

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = -nR \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} \quad \text{d'où} \quad \Delta S = -nR \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Espace 5

## II.C - Une autre interprétation de la température et de la pression

### • Préambule mathématique : différentielle des fonctions de plusieurs variables

Qualitativement<sup>1</sup>, on appelle **différentielle** d'une fonction  $f$  dépendant de deux variables  $x$  et  $y$  sa variation infinitésimale sous l'effet d'une variation infinitésimale simultanée  $dx$  et  $dy$  de ses variables :

$$df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y).$$

En utilisant deux fois la formule de Taylor, on peut montrer le résultat suivant :

La différentielle d'une fonction de plusieurs variables est reliée à ses dérivées partielles :

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

↔ connaître l'expression de  $df$  en fonction de  $dx$  et  $dy$  permet d'identifier les expressions des dérivées partielles.

### • Conséquence des identités thermodynamiques

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

Espace 6

La température et la pression ainsi calculées sont appelées « température et pression thermodynamiques ». On postule qu'elles coïncident avec la température et la pression cinétiques définies en PTSI à partir de l'agitation moléculaire. En pratique, elles servent surtout à contrôler la cohérence de modèles thermodynamiques décrivant certains systèmes ... ce que nous ne ferons absolument jamais en PT.

## III - Identités thermodynamiques pour un système de composition variable, potentiel chimique

### III.A - Énoncés, définition du potentiel chimique

Dans un système en transformation, les quantités de matière de deux constituants physico-chimiques ou plus varient au cours de la transformation, ce qui peut modifier les fonctions d'état énergétiques : il est nécessaire d'en tenir compte dans les identités thermodynamiques.

**Notation** : l'usage est de repérer les différents constituants physico-chimiques d'un mélange par l'indice  $i$ .

Pour tout système thermodynamique fermé de composition variable,

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

où la grandeur intensive  $\mu_i$  est appelée **potentiel chimique** du constituant  $i$  :

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

Le potentiel chimique  $\mu_i$  dépend a priori de  $T$ ,  $P$  et de toutes les quantités de matière  $n_j$ .

**Remarque** : comment retrouver le cas d'un système de composition constante? si composition constante,  $\forall i, dn_i = 0$

1. Une définition rigoureuse sera donnée par M. Louatron ©

En pratique, il est impossible de travailler à entropie constante donc seule la définition à partir de l'enthalpie libre a un intérêt autre que formel. On admet alors le résultat suivant, ni intuitif, ni simple à démontrer :

L'enthalpie libre d'un système fermé est reliée aux potentiels chimiques par

$$G(T, P, \{n_j\}) = \sum_i n_i \mu_i.$$

► **Pour approfondir** : La difficulté de la démonstration vient du fait que le potentiel chimique  $\mu_i$  peut a priori dépendre de toutes les quantités de matière, et pas seulement de celle du constituant  $i$ . En particulier, et malgré la ressemblance apparente des identités thermodynamiques,

$$U \neq \sum n_i \mu_i \quad \text{et} \quad H \neq \sum n_i \mu_i.$$

La différence tient au caractère extensif des variables fixées dans les dérivées partielles définissant  $\mu_i$ . ■

### III.B - Activité chimique

On admet que la dépendance du potentiel chimique vis-à-vis de la composition du système est donnée par son activité chimique.

Par définition de l'**activité chimique**  $a_i$ , le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique  $A_i$  au sein d'un mélange est donné par

$$\mu_i(T, P, \{n_j\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

où  $\mu_i^\circ(T)$  est son potentiel chimique standard, qui ne dépend que de la température  $T$ .

L'activité d'un constituant  $A_i$  au sein d'un mélange dépend de son état physique.

▷ Liquide ou solide pur, solvant :  $a_i = 1$

▷ Gaz parfait pur ou en mélange :  $a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$

avec  $p_i = x_i P$  la pression partielle et  $p^\circ = 1$  bar la pression standard de référence.

▷ Soluté :  $a_i = \frac{[A_i]}{c^\circ}$

avec  $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration standard de référence.

► **Pour approfondir** : Les expressions des activités peuvent se démontrer à l'aide des identités thermodynamiques. La pression et la quantité de matière étant deux variables indépendantes, le théorème de Schwartz permet de permuter l'ordre de dérivation. Ainsi, en dérivant par rapport à la pression à température et composition fixées,

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j \neq i} = \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right) \underset{\text{Schwartz}}{\uparrow} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) \underset{\text{IT}}{\uparrow} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, n_j \neq i}$$

Or le volume est une grandeur additive, que l'on peut exprimer à partir du volume molaire des différents constituants (volume qu'occuperait une mole de ce constituant dans les mêmes conditions de température et de pression) :

$$V = \sum_k n_k V_{m,k} \quad \text{donc} \quad \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, n_j \neq i} = \sum_k \frac{\partial}{\partial n_i} (n_k V_{m,k}) = \sum_k \delta_{ik} V_{m,k} = V_{m,i}$$

où  $\delta_{ik}$  désigne le symbole de Kronecker (1 si  $i = k$ , 0 sinon). Ainsi,

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j \neq i} = V_{m,i}$$

Il reste ensuite à exprimer le volume molaire en fonction de la nature du système avant d'intégrer. Par exemple, pour un gaz parfait pur,  $V_m = RT/P$ , et en intégrant par rapport à la pression à température fixée,

$$\int_{\mu(p^\circ, T)}^{\mu(P, T)} d\mu = RT \int_{p^\circ}^P \frac{dP}{P} \quad \text{soit} \quad \mu(P, T) = \mu(p^\circ) + RT \ln \frac{P}{p^\circ},$$

ce qui permet d'identifier l'activité

$$a = \frac{P}{p^\circ}.$$

De même, le volume molaire d'un solide ou d'un liquide étant négligeable devant celui d'un gaz, on peut considérer

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = 0 \quad \text{d'où} \quad \mu(P, T) = \mu(p^\circ, T) \quad \text{soit} \quad a = 1.$$

Le cas des mélanges de gaz et plus encore des solutés demande quelques précautions dans le calcul, mais les idées physiques restent les mêmes. ■

### III.C - Conséquences pour les changements d'état

**Exemple :** vaporisation d'un fluide. On raisonne sur une transformation infinitésimale au cours de laquelle une quantité de matière  $dn$  (masse  $dm$ ) se vaporise, ce qui se fait de manière isobare isotherme.

- **Condition d'évolution et d'équilibre**

Variation d'enthalpie libre au cours de la transformation :

$$dG = -S dT + V dP + \mu_L dn_L + \mu_V dn_V = (\mu_V - \mu_L)dn$$

Espace 7

Conséquence du critère d'évolution : comme  $dG \leq 0$ , alors

▷ si  $\mu_V < \mu_L$  :  $dn > 0$  il y a bien vaporisation

Espace 8

▷ si  $\mu_V > \mu_L$  :  $dn < 0$  il y a cette fois forcément liquéfaction

Espace 9

▷ si  $\mu_V = \mu_L$  : alors le chgt d'état peut avoir lieu dans les deux sens tout en restant à l'équilibre

Espace 10

La phase de potentiel chimique le plus élevé d'un système diphasé est consommée jusqu'à disparaître. Le système reste diphasé si et seulement si les deux phases ont même potentiel chimique.

► **Pour approfondir :** C'est ainsi que s'explique le phénomène d'évaporation, à première vue contradictoire avec ce que l'on vous a toujours dit des changements d'état, car il s'agit d'un passage de l'état liquide à l'état de vapeur sous pression atmosphérique alors que la température est inférieure à 100 °C. Le secret vient de la présence de l'air : la vapeur d'eau n'est pas un corps pur. Pour qu'elle soit en équilibre diphasé, il faudrait que le potentiel chimique de l'eau liquide  $\mu_L^\circ(T)$  soit égal au potentiel chimique de la vapeur d'eau dans l'air,

$$\mu_V(T, x_{\text{H}_2\text{O}}) = \mu_V^\circ(T) + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^\circ} = \mu_V^\circ(T) + RT \ln \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{atm}}}{p^\circ} = \mu_V^\circ(T) + RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$$

Lorsque la fraction molaire d'eau contenue l'air  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  est suffisamment faible,

$$\mu_V(T, x_{\text{H}_2\text{O}}) < \mu_L^\circ(T)$$

ce qui implique que de l'eau liquide passe en phase vapeur ... même si  $T \neq 100$  °C. Lorsque l'égalité est atteinte, on dit que l'air est saturé en humidité : il y a alors de la rosée, voire du brouillard. ■

- **Lien entre enthalpie et entropie de changement d'état**

On raisonne toujours sur une transformation infinitésimale au cours de laquelle une masse  $dm$  de fluide se vaporise à température  $T = T_{\text{sat}}(P)$  sous une pression  $P$ , et on ajoute l'hypothèse que l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre où les phases liquide et vapeur coexistent.

▷ Variation d'enthalpie :  $dH = dm \Delta_{\text{vap}}h(P)$

Espace 11

▷ Variation d'entropie :  $dS = dm \Delta_{\text{vap}}s(P)$

Espace 12

▷ Identité thermodynamique :

$$dH = T dS + V dP + \mu_L dn_L + \mu_V dn_V = T dS$$

ou encore  $dS = dH/T$

Espace 13

### Conclusion :

L'enthalpie et l'entropie de changement d'état sont reliées par

$$\Delta_{\text{vap}}s(P) = \frac{\Delta_{\text{vap}}h(P)}{T_{\text{sat}}(P)}$$

↪ dans la pratique, les entropies de changement d'état ne sont jamais données mais se déduisent des enthalpies.