

Chapitre T2

APPLICATION DU DEUXIÈME PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Identités thermodynamiques ; potentiel chimique. Entropie, entropie molaire standard absolue. Enthalpie libre.	Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U , H et G . Distinguer et justifier le caractère intensif ou extensif des grandeurs physiques utilisées. Interpréter qualitativement une variation d'entropie en termes de nombre de micro-états accessibles.
Potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \times \ln(p_i / p^\circ)$ Potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^{\text{réf}} + RT \times \ln a_i$ dans les cas modèles de : <ul style="list-style-type: none">espèces chimiques en phase condensée en mélange idéal ;solutés infiniment dilués. - Influence de la pression sur $\mu_i^{\text{réf}}$ pour des espèces en phase condensée.	Établir l'expression du potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits purs. Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états du système chimique.
Osmose, pression osmotique d'une solution.	Utiliser le potentiel chimique pour interpréter le transfert d'un solvant au travers d'une membrane. Relier la pression osmotique à la différence de potentiel chimique du solvant dans les deux phases.

Pré-requis :

- ▷ Évolution d'un système siège d'une transformation chimique (PCSI)
- ▷ Deuxième principe de la thermodynamique (Physique - PCSI)

Aux concours ces dernières années :

 *À l'écrit* : globalement rarement. Cependant, la partie sur le potentiel chimique a été renforcée par le nouveau programme donc il n'est pas possible à l'heure actuelle d'élaborer des statistiques.

* 2024 : ENS Chimie B (Ulm).

* e3a 2019, Mines-Ponts 2019.

* 2023 : aucun.

 *À l'oral* : Plutôt rarement.

Plan du cours

Introduction	3
I. Rappels sur le deuxième principe de la thermodynamique	3
I.1 Énoncé	3
I.2 Interprétation de l'entropie	4
I.2.a Relation de BOLTZMANN	4
I.2.b Comparaison des entropies molaires de corps purs selon l'état physique	5
I.2.c Comparaison des entropies molaires de corps purs selon la ramification	6
I.2.d Troisième principe de la thermodynamique	6
I.3 Échauffement isobare du corps pur	6
I.4 Identités thermodynamiques	8
II. Fonction enthalpie libre	9
II.1 Définition et identité thermodynamique	10
II.2 Enthalpie libre de réaction	11
II.3 Sens d'évolution d'un système en transformation	12
III. Potentiel chimique d'une espèce physico-chimique	14
III.1 Définition	14
III.2 Relation d'Euler et calculs de variation des fonctions d'état	15
III.3 Variation du potentiel chimique avec p et T	16
IV. Expressions du potentiel chimique	17
IV.1 Cas du gaz parfait	17
IV.2 Cas d'une espèce en phase condensée	20
IV.3 Bilan	22
V. Applications	22
V.1 Transfert de phase	22
V.2 Osmose	24
Synthèse	27

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique, étudié au cours du chapitre T1, nous a permis de déterminer l'énergie thermique libérée par une transformation physico-chimique. L'idée est à présent de prévoir le **sens d'évolution** spontanée (c'est-à-dire, sans rien toucher) d'une transformation. Pour cela, il faut utiliser le deuxième principe de la thermodynamique qui est un principe d'évolution.

I. Rappels sur le deuxième principe de la thermodynamique

I.1 Énoncé

Le deuxième principe postule l'existence d'une fonction d'état **extensive** appelée **entropie**, notée S et exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Deuxième principe de la thermodynamique

Il existe une fonction d'état extensive, appelée **entropie**, notée S et exprimée en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ qui vérifie les conditions suivantes pour un système fermé :

- pour une **transformation infinitésimale** :

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}$$

avec $\delta S_{\text{éch}}$ l'**entropie échangée** et $\delta S_{\text{créée}}$ l'**entropie créée**.

Par principe, $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$ (= 0 si la transformation est **réversible**).

- pour une **transformation finie** :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}} = \int_{\text{EI}}^{\text{EF}} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_{\text{créée}}$$

Par principe, $S_{\text{créée}} \geq 0$ (= 0 si la transformation est **réversible**).

Important

Attention aux notations « d » et « δ ». S étant une **fonction d'état**, sa variation élémentaire s'écrit dS . En revanche, $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ **ne sont pas des fonctions d'état** mais des termes de transferts (elles dépendent du chemin suivi) d'où la notation « δ ».

🗨 **Remarque** : T_{ext} est la **température extérieure** et non la température du système. Elles sont égales si la transformation est à l'équilibre thermique à tout instant.

Pour l'entropie, tout comme pour l'enthalpie, une grandeur molaire associée peut-être définie :

entropie molaire d'un corps pur	entropie molaire standard d'un corps pur
$S_m^* = \frac{S}{n}$	$S_m^\circ(T) = S_m^*(T, p^\circ)$

Pour un gaz parfait, on a $H_m^*(T, p) = H_m^\circ(T)$ d'après la deuxième loi de JOULE ($dH = C_p dT$) mais attention, ce n'est pas vrai pour l'entropie : $S_m^*(T, p) \neq S_m^\circ(T)$.

Le deuxième principe met en évidence une distinction des cas entre les transformations réversibles et irréversibles.

Lorsque la transformation est réversible :

.....

Conséquence

Dans le cas d'une transformation **réversible**, le bilan d'entropie s'écrit :

$$\delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

L'irréversibilité peut être due à :

- une transformation **brutale**;
- des **hétérogénéités** de concentration ou de température;
- des **frottements**;
- une **réaction chimique** (et c'est à cette source dont on s'intéresse dans ce chapitre).

I.2 Interprétation de l'entropie

I.2.a Relation de Boltzmann

La thermodynamique statistique montre que l'entropie est liée au **degré de désordre** qui peut être :

- **spatial** s'il est lié à la distribution des positions parmi toutes les positions possibles des particules;
- **énergétique** s'il est lié à la distribution des énergies parmi tous les niveaux d'énergie accessibles.

Propriété

BOLTZMANN a proposé une **définition statistique** de l'entropie :

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

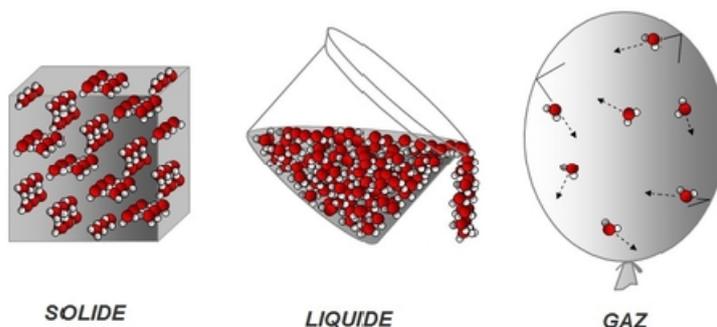
où $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelé la constante de BOLTZMANN et Ω est le **nombre de micro-états** du système pour un **état macroscopique donné**.

En chimie, le nombre de micro-états est associé à la notion de **désordre moléculaire**. Ce désordre croît avec le nombre de particules dans le système ainsi, entre autre, qu'avec le nombre de conformations possibles pour les entités chimiques.

- $S_{\text{éch}}$ correspond au **gain ou à la perte de désordre** dû à l'agitation thermique transférée vers ou hors du système;
- $S_{\text{créé}}$ correspond à l'**augmentation** intrinsèque du désordre dans tous les systèmes physiques isolés (*Exemple* : la chambre lorsque l'on ne la range pas).

I.2.b Comparaison des entropies molaires de corps purs selon l'état physique

Puisque l'entropie est liée à l'augmentation du nombre de micro-états accessibles (donc au désordre), il y a naturellement un lien entre l'entropie molaire d'une espèce et l'état physique de la matière dans lequel elle se trouve.



espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(s)}$
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	189	70,0	44,5

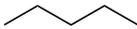
Conclusion

L'entropie molaire d'une espèce dépend notamment de son état physique :

$$S_m^\circ(\text{gaz}) \gg S_m^\circ(\text{liquide}) \gtrsim S_m^\circ(\text{solide})$$

I.2.c Comparaison des entropies molaires de corps purs selon la ramification

Le nombre de **micro-états accessibles** est également lié au nombre de **conformations accessibles** par l'entité chimiques. C'est la raison pour laquelle la **ramification** a une influence sur la valeur de l'entropie molaire d'une espèce.

espèce	<i>n</i> -pentane	cyclopentane
structure		
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	348	293

Le *n*-pentane (alcane linéaire) possède davantage de **degrés de liberté** rotationnels et vibrationnels que le cyclopentane (alcane cyclique) d'où son entropie molaire plus importante.

I.2.d Troisième principe de la thermodynamique

Troisième principe de la thermodynamique

À $T = 0 \text{ K}$ (appelé « zéro absolu »), **un seul micro-état est accessible** au système ($\Omega = 1$) pour un solide parfaitement cristallisé. L'entropie de ce système est donc **nulle** ($S = 0$).

Le troisième principe permet de **fixer une origine** aux entropies molaires des corps purs, alors que les enthalpies molaires sont définies à une constante additive près.

Conséquence

L'entropie molaire des corps purs est nulle à $T = 0 \text{ K}$:

$$S_m^*(p, T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En particulier, si $p = p^\circ$:

$$S_m^\circ(p^\circ, T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

I.3 Échauffement isobare du corps pur

Considérons une transformation **isobare** et **réversible**. Appliquons le premier principe de la thermodynamique :

.....
.....

Conclusion

Pour une transformation **isobare** et **réversible** sans changement d'état :

$$S_m^*(T_f) = S_m^*(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} c_{p,m} \frac{dT}{T}$$

Dans le cas où $p = p^\circ$:

$$S_m^\circ(T_f) = S_m^\circ(T_i) + \int_{T_i}^{T_f} c_{p,m} \frac{dT}{T}$$

● **Remarque** : C'est par cette méthode que l'entropie molaire absolue peut être déduite, en prenant $T_i = 0$ K.

Dans le cas où un changement d'état a lieu :

Conclusion

Lors d'un changement d'état se produisant à la température T_{chgt} :

$$\Delta_{\text{chgt}} S^* = \frac{\Delta_{\text{chgt}} H^*}{T_{\text{chgt}}} \quad \text{et} \quad \Delta_{\text{chgt}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{chgt}} H^\circ}{T_{\text{chgt}}}$$

avec $\Delta_{\text{chgt}} H^\circ$ l'enthalpie molaire standard de changement d'état du corps pur.

- **Remarque** : le signe de la variation d'entropie dépend de celui de la variation d'enthalpie.
- pour la **vaporisation**, la **fusion** et la **sublimation**, $\Delta_{\text{chgt}} H^\circ > 0$ donc $\Delta_{\text{chgt}} S^\circ > 0$: le nombre de micro-états accessibles (le désordre moléculaire) augmente lors du passage d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée.
 - pour la **condensation**, la **liquéfaction** et la **fusion**, $\Delta_{\text{chgt}} H^\circ < 0$ donc $\Delta_{\text{chgt}} S^\circ < 0$: le nombre de micro-états accessibles (le désordre moléculaire) diminue lors du passage d'une phase désordonnée à une phase plus ordonnée.

I.4 Identités thermodynamiques

On s'intéresse au cas d'un système **fermé**, ne contenant **qu'une seule phase** soumis uniquement à des forces de pressions dont la **composition est constante**. Par ailleurs, on suppose également un **équilibre mécanique et thermique**.

Le premier principe de la thermodynamique donne :

.....

Le deuxième principe sur un **chemin réversible** donne :

.....

On obtient donc la première identité thermodynamique (relative à l'énergie interne) :

.....

Conclusion : première identité thermodynamique

Pour un système :

- fermé;
- monophasé;
- de composition constante (pas de transformation physico-chimique);
- soumis uniquement à des forces de pression;

la variation infinitésimale d'énergie interne s'écrit :

$$dU = TdS - pdV$$

L'énergie interne U est une différentielle exacte, on en déduit des expressions pour la pression et la température du système :

.....

.....

⚠ prendre garde aux variables laissées constantes!

Il apparaît donc que si l'on connaît la variation de l'énergie interne U avec l'entropie et le volume, on en déduit facilement les autres variables du système. Malheureusement, l'entropie n'est pas la variable la plus simple à mesurer...!

Intéressons nous plus particulièrement à l'enthalpie. Pour cela, partons de sa définition et prenons sa différentielle :

.....

.....
.....
Cette relation est alors appelée **deuxième identité thermodynamique**.

Conclusion : deuxième identité thermodynamique

Pour un système :

- fermé;
- monophasé;
- de composition constante (pas de transformation physico-chimique);
- soumis uniquement à des forces de pression;

la variation infinitésimale d'enthalpie s'écrit :

$$\boxed{dH = TdS + Vdp}$$

L'enthalpie H est une différentielle exacte, on en déduit des expressions pour la température et le volume du système :

.....
.....

Si l'on connaît les variations de l'enthalpie H avec la pression et l'entropie, il est aisé de remonter aux autres variables d'état T et V . Mais là encore, il faut connaître l'entropie qui n'est pas une variable pratique.

II. Fonction enthalpie libre

Lorsque l'on étudie un système en transformation physico-chimique, il est plus facile de mesurer la pression et la température que de mesurer l'entropie. C'est la raison pour laquelle une nouvelle fonction d'état est posée : l'**enthalpie libre**.

On considère un **système siège d'une réaction** chimique d'avancement ξ :

$$0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$$

Hypothèses

- Le système est **fermé** (les variations de quantité de matière sont éventuellement dues à la réaction chimique).

- Il y a **équilibre mécanique** : la pression p , définie à tout instant, est égale à la pression extérieure p_{ext} (qui peut varier lentement).
- Il y a **équilibre thermique** : la température T , définie à tout instant, est égale à la température extérieure T_{ext} (qui peut varier lentement).
- La transformation physico-chimique est la **seule source d'irréversibilité** lors de l'évolution.
- Il n'y a pas de travail autre que celui des **forces de pression** : $\delta W = -p_{\text{ext}}dV = -pdV$.

II.1 Définition et identité thermodynamique

Prenons le cas d'une transformation d'un état d'équilibre A évoluant vers un état d'équilibre B dans le cadre des hypothèses vues plus haut. En particulier, l'évolution est donc supposée **monotherme** ($T_A = T_B = T_{\text{ext}}$) et **monobare** ($p_A = p_B = p_{\text{ext}}$).

Le premier principe de la thermodynamique donne :

.....

La différence d'entropie ΔS se calcule à l'aide du deuxième principe :

.....

.....

.....

Puisque la transformation se déroule en conditions monothermes :

.....

Une nouvelle fonction d'état apparaît. Il s'agit de l'enthalpie libre, notée G .

Définition : enthalpie libre

L'**enthalpie libre** (ou énergie de GIBBS), notée G , est la **fonction d'état** extensive définie par :

$$G = H - TS$$

Unité : joule (J)

Prenons la différentielle de cette fonction :

.....

La relation obtenue s'appelle la **troisième identité thermodynamique**.

Conclusion : troisième identité thermodynamique

Pour un système :

- fermé;
- monophasé;
- de composition constante (pas de transformation physico-chimique);
- soumis uniquement à des forces de pression;

la variation infinitésimale d'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = Vdp - SdT$$

L'enthalpie G est une différentielle exacte, on en déduit des expressions pour l'entropie et le volume du système :

.....
.....

C'est donc bon, cette fois : la mesure de la pression et de la température (faciles à mesurer) permettent de déduire toutes les grandeurs du système.

II.2 Enthalpie libre de réaction

Jusqu'alors, le système considéré ne subissait aucun changement de composition. Dans le cas où le système contient N espèces chimiques A_i , les quantités de matière de celles-ci peuvent évoluer du fait d'une **transformation chimique**.

L'enthalpie libre est une fonction d'état **extensive**, elle doit donc **dépendre des quantités de matière** des espèces physico-chimiques : $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_N)$. Sa différentielle fait alors apparaître un terme qui rend compte de la **modification de la composition** du système :

.....
.....

G peut alors être exprimée comme une fonction de l'avancement ξ de la réaction dont le système est le siège : $G(T, p, \xi)$. Cela permet de s'affranchir de la dépendance en quantité de matière de **chaque espèce**.

.....
.....

Définition : enthalpie libre de réaction

L'**enthalpie libre de réaction**, notée $\Delta_r G$, est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à l'avancement ξ à température et pression constantes :

$$\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p}$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

☛ **Remarque** : on retrouve le même type d'expression que pour l'enthalpie H . À l'image de $\Delta_r H$ pour l'enthalpie, $\Delta_r G$ quantifie la **variation d'enthalpie libre** G quand la réaction avance de $d\xi$ à T et p constantes.

II.3 Sens d'évolution d'un système en transformation

On considère toujours un système siège d'une réaction chimique d'avancement ξ :

$$0 = \sum_{i=1}^N \nu_i A_i$$

Les hypothèses énoncées plus haut sont toujours valables.

Application des principes de la thermodynamiques pour un système en transformation :

.....

.....

.....

.....

On dispose ainsi de deux expressions de dG :

- l'une provenant de la différentielle exacte de G :

.....

- l'autre des principes de la thermodynamiques montrés ci-dessus :

.....

Par identification :

.....

Conclusion

L'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ traduit l'**irréversibilité** de la transformation :

$$\Delta_r G d\xi = -T \delta S_{\text{créée}}$$

Or, d'après le deuxième principe de la thermodynamique, $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$. Ainsi, il vient que $\Delta_r G d\xi \leq 0$ pour toute réaction chimique. Le signe de l'enthalpie libre de réaction va donc être déterminant quant au signe de $d\xi$, *ie.* sur le sens d'évolution du système.

Conclusion : critère d'évolution spontanée

signe de $\Delta_r G$	signe de $d\xi$	évolution
$\Delta_r G < 0$	$d\xi > 0$	spontanée dans le sens direct (« \longrightarrow »)
$\Delta_r G > 0$	$d\xi < 0$	spontanée dans le sens indirect (« \longleftarrow »)
$\Delta_r G = 0$	$d\xi = 0$	système à l' équilibre

Dans le cas des transformations **isobares** et **isothermes** (T et p maintenues constantes au cours de la transformation) dG s'écrit :

.....
L'enthalpie libre **ne peut que décroître** au cours de la transformation. Une telle fonction est appelée **potentiel thermodynamique**.

Conséquence

Lorsque la transformation s'effectue dans des conditions **isobare** et **isotherme**, l'enthalpie libre **décroît** jusqu'à l'équilibre (s'il est atteint).

$$dG < 0$$

À l'équilibre, l'enthalpie libre a atteint sa valeur minimale :

$$dG_{\text{éq}} = 0$$

En fonction de la valeur de l'avancement maximal ξ_{max} de la transformation, l'équilibre pourra être atteint ou non (voir chapitre T3) :

Dans les deux cas, $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} < 0$. Or, à température constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Ainsi, il y a deux forces motrices pour une transformation :

- **Le terme enthalpique ΔH :**

Il correspond globalement au **bilan des interactions** (covalentes ou non) créées et brisées entre l'état initial et l'état final.

Si $\Delta H < 0$: le système final est **plus stable** que le système initial.

- **Le terme entropique ΔS :**

Il correspond à la **variation du désordre moléculaire** du système entre l'état initial et l'état final.

Si $-T\Delta S < 0$, soit $\Delta S > 0$: le système final est **plus désordonné** que le système initial.

III. Potentiel chimique d'une espèce physico-chimique

III.1 Définition

La différentielle de l'enthalpie libre $G(T, p, n_1, \dots, n_N)$ s'écrit :

.....

Par définition, l'avancement ξ de la réaction vaut :

.....

.....

.....

.....

On en déduit une autre expression de l'enthalpie libre de réaction :

.....

Définition : potentiel chimique

Le **potentiel chimique** d'une espèce i , noté μ_i , est défini comme la variation de l'enthalpie libre G par rapport à la quantité de matière en i , à température et pression constantes.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Unité : $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

🗨 **Remarques :**

- le potentiel chimique est une grandeur **intensive**.
- le potentiel chimique d'un corps pur est noté usuellement avec une astérisque (μ_i^*)

Le potentiel chimique permet d'indiquer de combien varie l'enthalpie libre du système quand seule la quantité de l'espèce i varie à p et T constantes.

Le potentiel chimique dépend :

- de la **nature chimique** de l'espèce i ;
- de son **état physique**;
- de la **température** et de la **pression**;
- de toutes les autres espèces présentes dans le système.

Conséquence

L'enthalpie libre peut être écrite en fonction des potentiels chimiques des espèces du système comme :

$$\Delta_r G(T, p, \xi) = \sum_i \nu_i \mu_i$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i et ν_i son nombre stœchiométrique.

III.2 Relation d'Euler et calculs de variation des fonctions d'état

La relation d'EULER (hors programme) montre que l'enthalpie d'un système s'exprime en fonction des enthalpies molaires partielles $\bar{H}_{m,i}$ de toutes ses espèces.

.....
Cette relation se généralise à toutes les grandeurs extensives dont l'enthalpie libre. Comme $\bar{G}_{m,i} = \mu_i$, on obtient une expression de G en fonction des potentiels chimiques de tous les constituants.

Propriété

Il est possible d'exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique grâce aux potentiels chimiques de chaque espèce à l'aide de la relation d'EULER :

$$G(T, p, n_1, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Cette relation montre que le potentiel chimique de l'espèce i correspond à la contribution molaire de l'espèce i à l'enthalpie libre globale du système (comme la masse molaire est la contribution molaire de chaque constituant à la masse totale).

Elle permet de calculer la variation d'enthalpie libre du système entre deux états (initial et final par exemple ici) :

.....
 À partir de l'expression de ΔG , il est facile d'obtenir les expressions de ΔS et de ΔH :

III.3 Variation du potentiel chimique avec p et T

Calculons la variation du potentiel chimique avec la pression, *ie.* sa dérivée par rapport à p , à T et n_i constantes :

.....

Conclusion

- Dans le **cas général** :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, n_i} = V_{m,i}$$

où $V_{m,i}$ est le **volume molaire partiel** de l'espèce i .

- Dans le **cas du corps pur** :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = V_{m,i}^*$$

où $V_{m,i}^*$ est le **volume molaire** de l'espèce i .

Faisons de même avec la température, *ie.* calculons la dérivée du potentiel chimique par rapport à T , à p et n_i constantes :

.....

.....

.....

.....

Conclusion

- Dans le **cas général** :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_i} = -S_{m,i}$$

où $S_{m,i}$ est l'**entropie molaire partielle** de l'espèce i .

- Dans le **cas du corps pur** :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right|_p = -S_{m,i}^*$$

où $S_{m,i}^*$ est l'**entropie molaire** de l'espèce i .

IV. Expressions du potentiel chimique

Dans cette partie, on cherche les différentes expressions que peut prendre le potentiel chimique d'une espèce selon la nature de cette espèce.

IV.1 Cas du gaz parfait

Considérons dans un premier temps un gaz parfait pur i . La démonstration part de la dépendance en pression de son potentiel chimique avec la pression :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Conclusion : potentiel chimique du GP pur

Le potentiel chimique d'un **gaz parfait pur** s'écrit en fonction de la pression p comme :

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

où $\mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T, p = p^\circ)$ est le **potentiel chimique standard** du gaz parfait pur i , c'est-à-dire le potentiel de cette espèce dans son état standard (à T et $p = p^\circ$).

Il convient alors de revenir sur la notion d'**état standard**. Cette notion a été rapidement abordée dans le chapitre T1. Le potentiel chimique est une énergie molaire : il est donc défini à une **constante près**. On décide arbitrairement que cette constante correspond à la valeur du potentiel chimique lorsque le constituant est dans un état particulier appelé **état standard**.

Définition : état standard (nouvelle définition)

L'**état standard** d'une espèce physico-chimique est l'état pour lequel son potentiel chimique est égal à son potentiel chimique standard.

⚠ Erreur classique ⚠

⚠ Cela n'a rien à voir avec l'**état standard de référence**!

Pour le gaz parfait pur, c'est ainsi **le même gaz parfait à la même température T** mais à la pression standard p° car $\ln(p/p^\circ)$ s'annule lorsque $p = p^\circ$.

On considère maintenant un gaz parfait non plus pur, mais en mélange. Dans le cadre du programme de PC, on s'intéresse uniquement aux mélanges dits **idéaux**.

Définition : mélange idéal

Un **mélange** d'espèces physico-chimiques A et B est dit **idéal** si les interactions mutuelles A-B sont de **même intensité** que les interactions propres A-A et B-B.

Exemples :

- Le mélange 1,2-dibromoéthane et 1,2-dichloroéthane est supposé idéal.
- Le mélange (en phase liquide) benzène-toluène est supposé idéal.

La pression à considérer n'est alors plus la pression totale, mais la pression partielle p_i du gaz parfait i en mélange idéal :

.....

.....

.....

Conclusion : potentiel chimique du GP en mélange idéal

Le potentiel chimique d'un **gaz parfait en mélange idéal** s'écrit comme :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln(x_i)$$

où x_i est la fraction molaire du gaz parfait i dans sa phase et $\mu_i^*(T, p)$ est le **potentiel chimique du gaz parfait pur** i , c'est-à-dire le potentiel de cette espèce lorsqu'elle est seule dans sa phase.

L'expression du potentiel peut être généralisée en utilisant la notion d'**activité** vue en PCSI.

Conclusion : expression générale du potentiel chimique

De **manière générale**, le potentiel chimique s'écrit sous la forme :

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

où a_i est l'activité de l'espèce i et $\mu_i^\circ(T)$ son **potentiel chimique standard**.

Application 1 : enthalpie libre de l'air

🚩 Estimer l'enthalpie libre des gaz contenus dans la salle de classe.

Données : $\mu_{\text{N}_2(\text{g})}^\circ = -58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu_{\text{O}_2(\text{g})}^\circ = -62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

IV.2 Cas d'une espèce en phase condensée

Tout comme pour les gaz, commençons par voir le cas du corps pur en phase condensée :

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Conclusion : potentiel chimique d'une espèce pure en phase condensée

Le potentiel chimique d'une **espèce pure en phase condensée** s'écrit :

$$\mu_i^*(T, p) = \mu_i^\circ(T) + \underbrace{V_{m,i}^*(p - p^\circ)}_{\text{souvent négligé}}$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce i .

Généralement, le volume molaire d'un constituant liquide ou solide est **peu dépendant de la pression**. De plus, il est beaucoup plus faible dans le cas d'un gaz. Ainsi, le potentiel chimique prend une forme très simple si la pression n'est pas trop différente de p° : il est égal à son potentiel chimique standard.

CO ₂	$V_m^* / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
gazeux	22,26
liquide	$4,0 \cdot 10^{-2}$
solide	$2,8 \cdot 10^{-2}$

✍ Application 2 : potentiel chimique du cuivre

➤ Déterminer la variation du potentiel chimique du cuivre lorsque la pression varie de 1 à 15 bar à 298 K.

Données : $d_{\text{Cu}} = 8,92$ et $M_{\text{Cu}} = 63,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

.....

Par analogie avec le gaz parfait en mélange idéal, on peut donner l'expression du potentiel chimique d'une espèce en phase condensée en mélange idéal par l'ajout d'un terme qui cette fois, correspond à sa concentration molaire (provient en fait de son activité).

Conclusion : potentiel chimique d'une espèce en phase condensée

Le potentiel chimique d'une espèce en **phase condensée** dans un **mélange idéal** s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + \underbrace{V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\text{souvent négligé}} + RT \ln(x_i)$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce i .

S'il s'agit d'un soluté, son état standard correspond à ce soluté infiniment dilué à T et p° , avec c_i extrapolé à c° . L'état standard n'a alors pas de réalité chimique, et le potentiel chimique standard se note alors $\mu_i^{\circ, \infty}$

Conclusion : potentiel chimique d'un soluté

Le potentiel chimique d'un **soluté** dans une **solution idéale** s'écrit :

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^{\circ, \infty}(T) + \underbrace{V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\text{souvent négligé}} + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)$$

où $\mu_i^\circ(T)$ est le **potentiel chimique standard** de l'espèce i .

IV.3 Bilan

espèce i	potentiel chimique	état standard associé	activité
GP pur	$\mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$	gaz parfait pur à T et p°	$\frac{p}{p^\circ}$
GP en mélange idéal	$\mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)$	gaz parfait pur à T et p°	$\frac{p_i}{p^\circ}$
phase condensée pure	$\underbrace{\mu_i^\circ(T) + V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\approx \mu_i^\circ(T)}$	φ condensée pure à T et p°	1
solvant	$\underbrace{\mu_i^\circ(T) + V_{m,i}^* (p - p^\circ)}_{\approx \mu_i^\circ(T)}$	φ condensée pure à T et p°	1
condensée en mélange idéal	$\mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i)$	φ condensée pure à T et p°	x_i
soluté dilué idéal	$\mu_i^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)$	soluté ∞ dilué à T et p°	$\frac{c_i}{c^\circ}$

V. Applications

V.1 Transfert de phase

On rencontre dans la nature de nombreux changements de phase d'un corps pur tant dans le domaine de la physique que de la chimie.

type de transfert de phase	exemple
changement d'état	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
allotropisme	$\text{C}_{(\text{graphite})} = \text{C}_{(\text{diamant})}$
transition magnétique	paramagnétique = diamagnétique

Considérons le changement de phase d'un corps pur A entre deux phases α et β :

.....

L'enthalpie libre de réaction s'écrit en fonction des potentiels chimiques :

.....

.....

Conséquence

Une espèce tend à **quitter la phase où son potentiel chimique est le plus élevé** pour rejoindre la phase où il est le plus faible.

Lorsque l'**équilibre** est atteint, les potentiels chimiques sont **égaux** dans les deux phases.

✍ Application 3 : stabilité de l'eau

➤ Quel est la forme stable de l'eau sous 1 bar et à 25 °C ?

Données :

état physique	gaz	liquide	solide
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ (298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-228,9	-237,1	-236,6

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

✍ Application 4 : vaporisation de l'eau

➤ Sous quelle pression la vaporisation de l'eau se produit-elle à 25 °C ?

.....

.....

.....

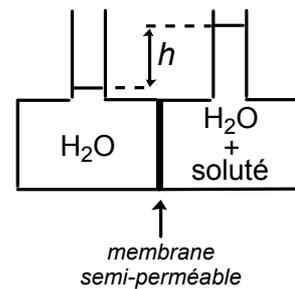
.....

.....

.....

V.2 Osmose

Considérons le système ci-contre contenant deux compartiments : l'un contient de l'eau, l'autre une solution aqueuse d'un soluté noté s . La membrane qui sépare ces deux compartiments est **semi-perméable** : elle ne laisse passer que les molécules d'eau et pas celles de soluté.



À l'équilibre, la hauteur d'eau dans le compartiment contenant le soluté est plus élevée. La pression du liquide est donc plus grande dans ce compartiment ($p^d > p^g$). La différence de pression entre les deux compartiments est appelée **pression osmotique** et est notée Π :

.....

En effet, les molécules d'eau du compartiment de gauche traversent la membrane pour participer à la solubilisation du soluté. Cela génère une **surpression** dans le compartiment de droite. Ce phénomène est appelé **osmose**.

À l'équilibre thermodynamique, il y a égalité du potentiel chimique de l'eau de part et d'autre de la membrane :

.....

Hypothèses :

- l'effet de la pression est **prise en compte**¹ ;
- le volume molaire est supposé indépendant de la pression $V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(T, p) \approx V_{m, \text{H}_2\text{O}(\ell)}^*(T)$;

1. c'est rare!

 **Application 5 : pression osmotique d'une solution**

➤ Calculer la pression osmotique à 40 °C d'une solution de glucose ($C_6H_{12}O_6$) à 5 % en masse par l'eau. La masse volumique de la solution est supposée inchangée par la présence du soluté.

Données : $M_{C_6H_{12}O_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Deuxième principe : énoncé complet.
- ☞ Pourquoi peut-on utiliser la notation « d » pour S et non pour $S_{\text{créée}}$ et $S_{\text{échangée}}$?
- ☞ Que donne le bilan d'entropie pour une transformation réversible ?
- ☞ Donner la relation de BOLTZMANN.
- ☞ Donner la première identité thermodynamique (pour U).
- ☞ Donner la deuxième identité thermodynamique (pour H).
- ☞ Définir l'enthalpie libre.
- ☞ Donner la troisième identité thermodynamique (pour G).
- ☞ Définir l'enthalpie libre de réaction.
- ☞ Indiquer quelle relation traduit l'irréversibilité d'une transformation chimique.
- ☞ Donner le critère d'évolution spontanée en fonction du signe de $\Delta_r G$.
- ☞ Que vaut G à l'équilibre dans le cas d'une transformation isotherme et isobare ?
- ☞ Définir le potentiel chimique.
- ☞ Écrire $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques.
- ☞ *Donner la relation d'EULER.*
- ☞ Décrire la variation du potentiel chimique avec la pression à l'aide d'une relation.
- ☞ *Variation du potentiel chimique avec la température.*
- ☞ Définir le potentiel chimique standard.
- ☞ Définir un mélange idéal.
- ☞ Définition de l'état standard via le potentiel chimique.
- ☞ Exprimer le potentiel chimique pour
 - une espèce quelconque en fonction de son activité.
 - un gaz parfait pur.
 - un gaz parfait en mélange idéal de gaz.
 - une espèce pure en phase condensée.
 - une espèce en mélange idéal en phase condensée.
 - un soluté en solution idéale
- ☞ Donner la loi de VAN'T HOFF pour l'osmose.

Les « savoir-faire »

- ⚡ Deuxième principe : énoncé, cas particulier de la transformation réversible, causes d'irréversibilité.
- ⚡ Entropie statistique selon BOLTZMANN : relation de BOLTZMANN, entropie molaire, cas de différences de valeurs, troisième principe et référence des entropies molaires.
- ⚡ Expression de l'enthalpie libre G : démonstration à partir de l'application des principes à une transformation en évolution monotherme et monobare.
- ⚡ Identités thermodynamiques relatives à U , H et G : démonstration.
- ⚡ Critère d'évolution spontanée : démonstration à partir des identités thermodynamiques.
- ⚡ Enthalpie libre standard de réaction : définition, sens physique, lien avec l'évolution de la réaction (schéma).
- ⚡ Potentiel chimique : dépendance avec la pression, démonstration de son expression pour un gaz parfait pur.
- ⚡ Transfert de phase : lien avec les potentiels chimiques.
- ⚡ Phénomène d'osmose : principe, lien, démonstration de la loi de VAN'T HOFF, applications.