

Applications du second principe à la chimie

Ce chapitre introduit les concepts d'entropie et d'enthalpie libre, principes déjà abordés en physique, ainsi qu'une notion fondamentale liée à l'enthalpie libre : le potentiel chimique. Tout comme le chapitre sur le premier principe, il s'agit surtout de *notions* et de *définitions* qui servent à la compréhension des formules utilisées ultérieurement.

Rappels de physique

La notion d'**entropie** a été créée afin de rendre compte du sens spontané d'une transformation physico-chimique. C'est une grandeur extensive, notée S (unité : $J.K^{-1}$).

D'après le second principe, lors d'une transformation élémentaire, la variation d'entropie du système est la somme de deux termes : $dS = \delta_e S + \delta_i S$. Le premier terme représente l'entropie échangée avec l'extérieur alors que le second terme est l'entropie créée par le système.

Le terme $\delta_i S$ est strictement positif pour une transformation irréversible et nul pour une transformation réversible.

Le terme $\delta_e S$ se calcule par $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$ avec δQ la chaleur échangée par le système avec l'extérieur.

Remarque : dans le cas d'un système isolé, $dS = \delta_i S \geq 0$

Pour les corps purs, on utilise l'entropie molaire standard notée $S_{m,i}^0$. D'après le troisième principe, elle est nulle pour un corps pur cristallisé à 0 K.

La fonction **enthalpie libre** est définie par $G = H - TS$ (appelée aussi fonction de Gibbs).

Le **potentiel chimique** est la grandeur molaire partielle associée à cette fonction :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad \text{On a donc } G = \sum_i n_i \mu_i$$

Savoir

Il faut savoir exprimer le potentiel chimique dans divers cas.

- Pour un gaz parfait pur :

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad \text{avec } \mu^\circ(T) \text{ le potentiel chimique standard du gaz parfait}$$

- Pour une phase condensée (solide ou liquide) pure :

$$\mu(T,P) = \mu^\circ(T)$$

Remarque : on voit apparaître ici la notion d'activité, avec $a = \frac{P}{P^\circ}$ dans le premier cas et $a = 1$ dans le second.

- Pour un gaz parfait dans un mélange :

$$\mu(T,P,x_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad \text{avec } a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \cdot \frac{P}{P^\circ}$$

où x_i est la fraction molaire du gaz i considéré et P_i sa pression partielle.

Rmq : Dans le cas de gaz réels, on aurait $a_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot \frac{P}{P^\circ} = \gamma_i \cdot \frac{P_i}{P^\circ} = \frac{f_i}{P^\circ}$. Le terme f_i s'appelle fugacité (en bar) et γ_i est un terme correctif sans dimension appelé coefficient de fugacité (quelquefois noté ϕ_i) compris entre 0 et 1.

- Pour un mélange idéal de liquides :

$$\mu(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad \text{avec } a_i = x_i$$

avec x_i la fraction molaire du liquide considéré.

- Pour un soluté en solution diluée :

$$\mu(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad \text{avec } a_i = \frac{C_i}{C^0}$$

Rmq : dans le cas de solutions peu diluées, on introduit un terme correctif γ_i et l'activité devient alors $a_i = \gamma_i \cdot \frac{C_i}{C^0}$ avec γ_i le coefficient d'activité (compris entre 0 et 1).

Savoir-faire

- Calcul de ΔS pour un changement d'état

$$\Delta_{\text{fus}} S^0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{T_{\text{fus}}} \quad ; \quad \Delta_{\text{vap}} S^0 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T_{\text{vap}}}$$

- Calcul d'une entropie de réaction

- En utilisant les entropies molaires standard données dans les tables : $\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{m,i}^0$

- Utilisation de la deuxième loi de Kirchhoff

Elle permet de calculer l'entropie (standard) de réaction pour n'importe quelle température si on la connaît pour une température donnée (en général 298 K, température utilisée dans les tables) :

$$\Delta_r S_{T_2}^0 = \Delta_r S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r C_{p,m}^0(T)}{T} \cdot dT$$

- Calcul de l'enthalpie libre de réaction

- Méthode la plus simple, utilisant $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$: $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$

- Relation de Gibbs-Helmoltz, méthode utilisant $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r G^0$ à une autre température :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \Leftrightarrow \frac{\Delta_r G_{T_2}^0}{T_2} = \frac{\Delta_r G_{T_1}^0}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} \cdot dT$$

- Méthode utilisant $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ à une autre température :

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dT} = -\Delta_r S^0 \Leftrightarrow \Delta_r G_{T_2}^0 = \Delta_r G_{T_1}^0 - \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r S^0 \cdot dT$$