

## FORMULAIRE

## THERMOCHEMIE DU SECOND PRINCIPE / POTENTIEL CHIMIQUE

❖ Bilan d'entropie

Système	Bilan d'entropie
Isolé	
Fermé	

❖ Enthalpie et enthalpie libre

Relation entre enthalpie et énergie interne

Relation entre enthalpie libre et enthalpie

❖ Différentielle totale exacte d'une fonction d'état extensive

Dans le cas de l'enthalpie libre, la différentielle totale  $dG(T, P, n_1 \dots n_N)$  s'écrit en fonction de ses dérivées partielles :

L'enthalpie libre molaire partielle est aussi appelée potentiel chimique (variable chimique conjuguée de la quantité de matière) :

La différentielle  $dG$  peut également s'écrire en fonction des dérivées partielles avec les variables  $T$ ,  $P$  et  $\xi$  :

L'identité thermodynamique pour  $G$  s'écrit :

On peut en déduire une expression du volume, de l'entropie et de l'enthalpie libre de réaction en fonction des dérivées partielles de l'enthalpie libre :

On peut en déduire une expression du volume, de l'entropie et de l'affinité chimique en fonction des dérivées partielles de l'enthalpie libre :

❖ Enthalpie libre de réaction en fonction des potentiels chimiques❖ Relation entre enthalpie libre et potentiels chimiques (relation d'Euler)

- ❖ Différentielles des fonctions d'état pour un système fermé monophasé siège d'une transformation physique ou chimique (variables : P, V ; T, S et  $\Delta_r G, \xi$ )

Différentielle issue des principes de la thermodynamique	Identité thermodynamique
$dU(V, S, \xi) = -P dV + T dS - T\delta S_c$	$dU(V, S, \xi) = -P dV + T dS + \Delta_r G d\xi$
$dH(P, S, \xi) = V dP + T dS - T\delta S_c$	$dH(P, S, \xi) = V dP + T dS + \Delta_r G d\xi$
$dG(T, P, \xi) = V dP - S dT - T\delta S_c$	$dG(T, P, \xi) = V dP - S dT + \Delta_r G d\xi$

- ❖ Relation entre enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  et entropie créée  $\delta S_c$
- ❖ Conséquence : Condition d'évolution spontanée et condition d'équilibre chimique

Condition d'évolution spontanée ( $\delta S_c > 0$ ) et condition d'équilibre chimique ( $\delta S_c = 0$ )

- ✓ Si  $\Delta_r G < 0$  : le système évolue spontanément dans le sens direct.
- ✓ Si  $\Delta_r G > 0$  : le système évolue spontanément dans le sens indirect.
- ✓ Si  $\Delta_r G = 0$  : le système est à l'équilibre chimique.

- ❖ Cas du transfert d'un constituant entre deux phases

Relation d'ordre entre les potentiels chimiques	Signe de $\Delta_r G$	Évolution du système
$\mu_{A(\alpha)} > \mu_{A(\beta)}$		
$\mu_{A(\alpha)} < \mu_{A(\beta)}$		
$\mu_{A(\alpha)} = \mu_{A(\beta)}$		

- ❖ Expression générale du potentiel chimique

Dans la plupart des cas, l'expression du potentiel chimique est de la forme suivante :

Dans le cas des phases condensées, si l'influence de la pression doit être prise en compte, on ajoute le terme  $V_{mi}^* (P - P^\circ)$  et on utilise l'expression :

- ❖ Influence de la pression et de la température sur le potentiel chimique
- ❖ Loi de Van't Hoff pour la pression osmotique

[VIDÉO : pour vérifier que tu as correctement complété la fiche](#)

