

Chapitre VI. Energie libre – Enthalpie libre

VI.1 : Introduction.

Considérons un système thermodynamique (fermé ou ouvert) évoluant d'un état (1) à un état (2). Les transformations subites par le système sont des transformations monothermes (en contact avec une source de chaleur constituée par le milieu extérieur) de température θ .

On suppose d'une façon générale qu'il n'y a aucune irréversibilité au sein du milieu extérieur. Les irréversibilités de la transformation envisagée se situeront donc à deux niveaux.

- ▲ Au sein du système (gradient de température, gradient de pression, frottements internes, diffusion...) irréversibilités caractérisées par le terme δiS
- ▲ A l'interface (système – milieu extérieur) échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur, s'ils ne sont pas de même température.

Ces dernières irréversibilités ne sont pas comptabilisées dans le terme δiS , mais apparaissent dans l'expression :

$$\begin{aligned} \delta f' &= \delta f + (\theta - T)dS & dS &: \text{Variation d'entropie du système} \\ dS_t &= \delta f' / \theta & dS_t &: \text{Variation d'entropie totale.} \end{aligned}$$

VI.2 : Energie libre. (Energie libre de HELMHOLTZ)

Considérons un système thermodynamique (fermé) évoluant d'un état (1) à un état (2), transformation que l'on suppose totalement réversible ($\Delta S_t = 0$).

Le premier principe s'exprime par :

$$\begin{aligned} W + Q &= \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p & (\Delta E_c, \Delta E_p &\cong 0) \\ W + Q &= \Delta U & \text{avec } W &= -W_e \text{ (travail récupérable par le milieu extérieur).} \end{aligned}$$

$$-W_e + Q = \Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow \boxed{W_e = Q + U_1 - U_2} \quad (1)$$

Le 2^{ème} principe s'exprime par : $\Delta S_t = \Delta S - Q/\theta$ avec $\Delta S_t \geq 0$.

$$\text{Soit : } \boxed{Q = \theta(S_2 - S_1) - \theta \Delta S_t} \quad (2)$$

Remplaçons (2) dans (1), il vient :

$$We = \theta (S_2 - S_1) - \theta \Delta S_t + U_1 - U_2 \quad \boxed{We = [(U_1 - \theta S_1) - (U_2 - \theta S_2)] - \theta \Delta S_t} \quad (3)$$

Il est évident d'après la relation obtenue que We sera maximum si la transformation est totalement réversible ($\Delta S_t = 0$).

$$\boxed{We_{\max} = (U_1 - \theta S_1) - (U_2 - \theta S_2)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

Posons $Fu = U - \theta S$

La fonction $Fu = U - \theta S$ apparaît donc, comme une fonction dont la diminution est égale à l'énergie maximale récupérable. $Fu = U - \theta S$ s'appelle énergie utilisable

$$We_{\max} = Fu_1 - Fu_2 = -(\Delta U - \theta \Delta S) = -\Delta Fu \quad \text{avec : } \Delta Fu = Fu_2 - Fu_1$$

Remarque :

Dans le cas où la température du système et celle de la source sont égales à T ; alors l'expression $U - TS$ apparaît comme caractéristique du système. On définit alors :

$$\boxed{F = U - TS} \quad \text{Energie libre du système.}$$

F , est une fonction d'état du système car U, S fonctions d'état, T : variable d'état. C'est une grandeur extensive dont la variation permet d'obtenir le travail susceptible d'être fourni par un système.

Puisque $We_{\max} = -\Delta F \Rightarrow We \leq -\Delta F$;
 $We = -\Delta F$ pour une transformation réversible.

Avec

ΔF	=	ΔU	-	$T\Delta S$	(5)
Energie utile (Libre d'être transformée intégralement en travail)		Energie totale emmagasinée		Energie inutilisable	

Variation élémentaire d'énergie libre d'un fluide homogène.

$$\begin{cases} dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT \\ dU = -\underbrace{PdV}_{\delta W_p} + \underbrace{TdS}_{\delta Q} \end{cases}$$

$$\Rightarrow dF = -pdv + TdS - TdS - SdT$$

$$\boxed{dF_{(T,V)} = -SdT - PdV} \quad (6)$$

Relations entre dérivés partielles

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S. \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{Or}$$

$$\left. \begin{aligned} dS &= C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \Rightarrow \left(\frac{dS}{dV}\right)_T = \frac{R}{V} \\ P.V &= RT \Rightarrow \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (7)$$

S'appellent relation de MAXWELL

Relation de HELMHOLTZ

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad \text{donc} \quad U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \quad \dots\dots\dots(8)$$

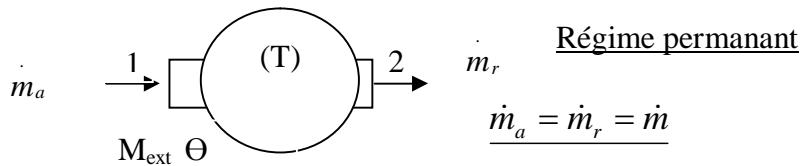
A température constante on a :

$$\Delta \left[T \cdot \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \right] = T \cdot \Delta \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v \quad \text{donc} \quad \Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v \quad \text{À température constante.}$$

NB : *Le rôle de la fonction F (énergie libre) est beaucoup moins important en thermochimie que celui de la fonction Enthalpie libre qui est indispensable à l'étude des équilibres chimiques.*

VI.3 : Enthalpie libre. (Energie libre de GIBBS des Anglo-Saxons)

Considérons un système ouvert en régime permanent.



Le premier principe donne.

$$W_T + Q = \Delta H + \Delta Ec + \Delta Ep \quad (\Delta Ec \cong 0 ; \Delta Ep \cong 0)$$

$$W_T = - (We)_T$$

W_T : Travail fournit par la machine.

$(We)_t$: travail récupérable par le milieu extérieur.

$$-(We)_T + Q = \Delta H \quad \text{où} \quad \boxed{(We)_T = Q + H_1 - H_2} \quad (9)$$

Le second principe appliqué à la machine peut s'exprimer dans le cas d'un régime permanent par la relation :

$$Q = \theta(S_2 - S_1) - \theta \Delta St \quad (10) \quad \text{avec } \Delta St \geq 0$$

En remplaçons (10) dans (9), on obtient :

$$\begin{aligned} (We)_r &= \theta(S_2 - S_1) - \theta \Delta St + H_1 - H_2 \\ (We)_r &= [(H_1 - \theta S_1) - (H_2 - \theta S_2)] - \theta \Delta St \end{aligned}$$

$(We)_{Tmax}$ Si la transformation est totalelement réversible ($\Delta St = 0$).

$$(We)_{Tmax} = (H_1 - \theta.S_1) - (H_2 - \theta.S_2) \quad (11)$$

Posons $G_u = H - \theta.S$

On appelle G_u l'enthalpie utilisable.

$$\text{Alors } (We)_{Tmax} = G_{u1} - G_{u2} = -\Delta G_u \quad \text{avec } \Delta G_u = G_{u2} - G_{u1} \quad (12)$$

Remarque :

Dans le cas où la température du système et celle de la source sont égales à T (équilibre thermique) et la pression du système est égale à la pression du milieu extérieur (Equilibre mécanique), l'expression, $H - TS$ apparaît comme caractéristique du système.

On définit alors :

$$G = H - TS$$

G est une fonction d'état.

$$\begin{aligned} (We)_{Tmax} &= -\Delta G \Rightarrow (We)_T \leq -\Delta G \\ (We)_T &= -\Delta G \quad \text{pour transformation réversible.} \end{aligned}$$

Le travail récupérable est inférieur à la diminution de l'enthalpie libre.

$$\text{Si } (We)_T = 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0.$$

L'évolution spontanée d'un système subissant une transformation isobare et isotherme sans échange de travail autre que, celui des forces de pression, se fait dans le sens d'une diminution de l'enthalpie libre.

VI.3.1 : Variation élémentaire d'enthalpie libre d'un fluide homogène

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

Or, $dH = V.dP + T.dS \Rightarrow dG = V.dp + TdS - TdS - SdT$

Soit $\boxed{dG = V.dp - SdT}$ (13)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left. \begin{aligned} dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} &\Rightarrow \left(\frac{dS}{dP}\right)_T = -\frac{R}{P} \\ P.V = RT &\Rightarrow \left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \frac{R}{P} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (14)$$

Relation de GIBBS-HELMHOLZ.

$dG = V.dP - SdT$ et $S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ D'où à la température constante

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = \Delta G - T\Delta\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \Delta G - T\partial\left(\frac{\Delta G}{\partial T}\right)_P \quad \boxed{\Delta H = \Delta G - T.\partial\left(\frac{\Delta G}{\partial T}\right)_P} \quad (15)$$

VI.3.2 : Variation de l'enthalpie libre G avec la température et la pression.

$$G = H - TS \Rightarrow dG = V.dP - SdT$$

Si P constante $\Rightarrow dG = -SdT \Rightarrow \Delta G = -\int_1^2 SdT$

Si T constante $\Rightarrow dG = V.dP \Rightarrow \Delta G = \int_1^2 VdP$

$T = cte \Rightarrow V = n \frac{RT}{P} = \frac{Cte}{P} \Rightarrow \Delta G = \int_1^2 VdP = RT \int_1^2 \frac{dP}{P} \quad \boxed{\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_{finale}}{P_{initiale}}\right)} \quad (16)$

VI.3.3 : Enthalpie libre lors d'une réaction chimique (loi de HESS)

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \sum \Delta G^{\circ}_{f \text{ produits } 298} - \sum \Delta G^{\circ}_{f \text{ réactifs } 298} \quad (17)$$

Etat simple $\Delta G^{\circ}_f = 0$.

VI.3.4 : L'enthalpie lors d'une réaction à température T quelconque.

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} \Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298} + \Delta \int_{T_0=298^{\circ}K}^T C_p dT \\ \qquad \qquad \qquad \text{Produits ...-réactifs} \\ \Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta \int_{T_0=298^{\circ}K}^T C_p \cdot \frac{dT}{T} \\ \qquad \qquad \qquad \text{Produits ...-réactifs} \\ \Delta H^{\circ}_{298} = \sum \underbrace{v_i \Delta H^{\circ}_f}_\text{produits} - \sum \underbrace{v_i \Delta H^{\circ}_f}_\text{réactifs} \end{array} \right.$$

VI.3.5 : Enthalpie libre de réaction à une pression quelconque.

Pression $p_1 \rightarrow p_2$ à température constante.

Pour un gaz parfait $\Delta G = RT \ln (P_2/P_1)$.

Pour une phase condensée, $\Delta G = V \Delta P$.

Si la pression initiale = 1atm.

$$\Delta G = G_T^p - G_T^{\circ} = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \Rightarrow \boxed{G_T^p = G_T^{\circ} + RT \ln(P)} \quad (18)$$

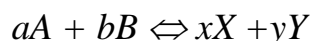
G_T° : Enthalpie libre d'une mole de gaz parfait dans les conditions ($p = 1 \text{ atm}$) à la température T.

Pour une phase condensée $\boxed{G_T^p = G_T^{\circ} + VdP}$ (19)

Remarque :

La pression influe très peu sur les propriétés d'un solide ou d'un liquide (phase condensée) :

Soit la réaction chimique suivante :



La variation d'enthalpie libre lors de cette réaction se déduit de la relation :

$$G_T^P = G_T^\circ + RT \operatorname{Ln} \left(\frac{P_{\text{finale}}}{P_{\text{initiale}}} \right) \quad (20)$$

D'où :

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + xRT \operatorname{Ln} P_x + yRT \operatorname{Ln} P_y - aRT \operatorname{Ln} P_A - bRT \operatorname{Ln} P_B$$

Avec

$$P_{\text{Totale finale}} = P_x + P_y$$

$$P_{\text{Totale Initiale}} = P_A + P_B$$

P_A, P_B, P_x, P_y Pressions partielles.

La variation d'enthalpie libre peut s'écrire :

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ + RT \operatorname{Ln} \left(\frac{P_x^x \cdot P_y^y}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \quad (21)$$

Remarque :

Si la réaction s'effectue sans variation de nombre de moles, la pression finale est égale à la pression initiale et le terme en Log est nul.

$\Delta G_T^P = \Delta G_T^\circ$ *la pression n'a aucune influence sur la variation d'enthalpie libre.*

Ne figurent dans le terme en logarithme que les corps à l'état gazeux

Fin du chapitre