



 **SWISS
PLASMA
CENTER**

Faculté des Sciences de Base
Section de physique

Physique Générale II

**Systèmes thermodynamiques
ouverts et fermés, potentiels
thermodynamiques et chimiques,
équilibres**

Notes de cours (partie I) du 08 mai 2019

Ambrogio FASOLI

PPB 320
1015 Lausanne
Switzerland

Editées par Loïc CURCHOD
Révisées par Benoît LABIT

Table des matières

Approche de l'équilibre et potentiels thermodynamiques	1
1.1 Systèmes thermodynamiques fermés	1
1.1.1 Rappel et définitions	1
1.1.2 Évolution vers l'équilibre	2
1.1.3 Les potentiels thermodynamiques	3
1.1.4 Récapitulation des propriétés des fonctions d'état à l'équilibre	5
1.1.5 Exemple de la minimisation d'un potentiel thermodynamique	5
1.1.6 Application pratique du concept de potentiel thermodynamique : l'électrolyse de l'eau	7
1.2 Systèmes thermodynamiques ouverts	9
1.2.1 L'équation de Gibbs et le potentiel chimique	9
1.2.2 Relation entre l'enthalpie libre G et le potentiel chimique	10
1.2.3 Exemple d'équilibre chimique par l'application de l'équation de Gibbs . .	10

Approche vers l'équilibre et potentiels thermodynamiques

Dans un système isolé, c.-à-d. sans échange de chaleur ni de travail avec l'extérieur, l'entropie totale ne peut qu'augmenter : $dS > 0$. On a $dS = 0$ uniquement pour des transformations réversibles ou pour l'équilibre, c.-à-d. lorsqu'il n'y a pas de transformation du tout. L'état d'équilibre correspond donc à $S = S_{max}$, où S_{max} est la valeur maximale de l'entropie, compatible avec les contraintes du système. À entropie constante, un système approche l'équilibre en minimisant (comme en mécanique) la somme des énergies cinétiques et potentielles internes, c.-à-d. en minimisant U de manière compatible avec les contraintes du système.

Ces deux conditions ($S \rightarrow S_{max}$, $U \rightarrow U_{min}$) doivent être combinées pour décrire de manière générale l'approche de l'équilibre de tous les systèmes thermodynamiques. On veut donc aborder la question suivante :

Comment les systèmes thermodynamiques évoluent-ils vers un équilibre ?

Bien sûr, on voudrait aussi être capable de prédire les conditions d'équilibre et, si possible, les contrôler expérimentalement, par exemple lorsque l'on veut produire une réaction chimique ou une transformation de phase. On a donc intérêt à utiliser des quantités qui peuvent être reliées le plus directement possible à des variables « pratiques » mesurables (par exemple p , V , T , ...).

Pour un système hors équilibre à $T \neq T_{\text{équilibre}}$, $p \neq p_{\text{équilibre}}$ etc..., on cherche à comprendre comment il évolue jusqu'à $T = T_{\text{équilibre}}$, $p = p_{\text{équilibre}}$, etc... On veut aussi pouvoir traiter des systèmes non-isolés, voire ouverts (c.-à-d. avec échange de matière possible).

1.1 Systèmes thermodynamiques fermés

1.1.1 Rappel et définitions

Variables naturelles de U

Pour un système fermé (pas d'échange de matière), le 1er principe donne :

$$dU = \delta Q - \delta W. \quad (1.1)$$

Etant donné que $\delta W = p dV$ et que, pour les transformations réversibles, $\delta Q = T dS$, on a :

$$dU = T dS - p dV. \quad (1.2)$$

En reconnaissant l'expression de dU en termes de différentielles exactes, on déduit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) dV \implies \frac{\partial U}{\partial S} = T; \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p. \quad (1.3)$$

On dit que S et V sont les *variables naturelles* de U car leur **variation** détermine la variation de $U \Rightarrow U = U(S, V)$. On cherchera l'expression en termes de variables naturelles pour les différentes fonctions d'état que l'on introduira par la suite.

Production d'entropie

Pour formaliser plus clairement le problème de réversibilité dans la définition de l'entropie, on introduit le concept de production d'entropie. On écrit tout d'abord la variation d'entropie entre deux états A et B :

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B dS \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq 0 \quad (1.4)$$

où $dS \geq \frac{\delta Q}{T}|_{\text{irréversible}}$ et $dS = \frac{\delta Q}{T}|_{\text{réversible}}$ pour un chemin irréversible et réversible, respectivement. Pour s'affranchir de la distinction liée à la réversibilité, on peut écrire $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i$ pour **toutes** les transformations, avec $\delta S_i \geq 0$. δS_i est appelée *production d'entropie* et a les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} \delta S_i = 0 & \text{pour les processus réversibles} \\ \delta S_i \rightarrow 0 & \text{à l'équilibre (pas de production d'entropie)} \end{cases} \quad (1.5)$$

1.1.2 Évolution vers l'équilibre

En mécanique, on a vu qu'il existe deux types d'équilibre : les équilibres stables et instables, cf. figure 1.1. Une démonstration du cours a montré qu'un cube en mousse atteint son équilibre

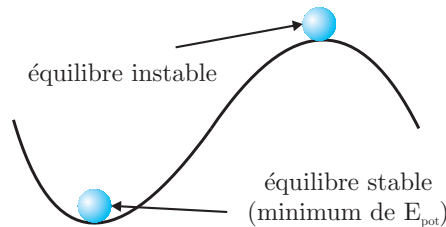


Figure 1.1: Stabilité de l'équilibre en mécanique.

stable quand son centre de gravité (centre de masse) se trouve au minimum de l'altitude. En thermodynamique, le nombre élevé de particules rend les équilibres instables statistiquement tellement peu probables que l'on peut considérer qu'ils ne se réalisent jamais en pratique. Donc, lorsqu'on parle d'équilibre en thermodynamique, on entend toujours équilibre stable.

Pour les systèmes isolés et fermés, une évolution telle que $\Delta S > 0$ est la « règle », c'est-à-dire que la condition $\Delta S > 0$ définit le sens de l'évolution du système. On veut ici trouver des règles de ce genre pour tous les systèmes, y compris les systèmes non-isolés et ouverts (voir la section 1.2). On partira généralement de cette même condition $\Delta S > 0$ et on l'appliquera en respectant les conditions des systèmes étudiés. On cherchera donc des variables d'états dont la minimisation décrit la transition vers l'équilibre pour différents types de systèmes. Ces fonctions d'états, dont le minimum correspond à l'équilibre, sont appelées *potentiels thermodynamiques*, par analogie avec les potentiels en mécanique.

1.1.3 Les potentiels thermodynamiques

Revenons au problème de l'identification de l'état d'équilibre dans des systèmes fermés à une composante (et une phase) sans échange de matière avec le monde extérieur. Selon la situation expérimentale (par exemple lorsque soit V , T ou p varie et les deux autres variables restent constantes), différents *potentiels thermodynamiques* décrivent l'équilibre :

(1) *Système isolé* (cf. introduction) :

$$\begin{aligned} dU = 0 \quad dS > 0 & \text{ l'entropie augmente jusqu'à atteindre la valeur maximale} \\ & \text{possible : } S \rightarrow S_{\max} \\ dS = 0 & \text{ à l'équilibre} \end{aligned}$$

(2) *Système à volume et entropie constants* :

À volume constant,

$$\delta W = p dV = 0.$$

Il n'y a donc pas de travail. Mais on peut échanger de la chaleur :

$$\delta Q = dU \text{ et } \delta Q = \underbrace{T dS}_{\rightarrow 0} - T \delta S_i = -T \delta S_i \leq 0$$

$\Rightarrow dU \leq 0 : U = U_{\min}$ correspond à l'équilibre ($dU = 0$) car $\delta S_i = 0$ à l'équilibre.

Ceci est intuitif : comme on n'échange pas de travail, l'énergie peut uniquement diminuer pour atteindre l'équilibre à S constante. Notez aussi que les transformations peuvent être irréversibles.

(3) *Système à pression et entropie constantes* :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i = 0 \Rightarrow \delta S_i = -\frac{\delta Q}{T}, \text{ mais } \delta Q = dU + p dV$$

$$\delta S_i = -\frac{dU + p dV}{T} = -\frac{d(U + pV)}{T} \Big|_{p=\text{const.}} \geq 0$$

Définition : enthalpie H , $H = U + pV$

Propriétés :

- $-dH \geq 0 \Rightarrow dH \leq 0$, c.-à-d. **à l'équilibre avec p et S constantes, l'enthalpie H est minimale.**
- H est une variable d'état.
- Pour des variations infinitésimales réversibles, on a :
 $dH = dU + d(pV) = T dS - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp$
 $\Rightarrow H = H(S, p)$; S et p sont les *variables naturelles* pour H .
- Dans un processus à $p = \text{const.}$ $dH = \delta Q|_p$ car $dH = dU + p dV = \delta Q|_p$, donc ΔH donne la chaleur échangée dans un processus à pression constante (comme dans beaucoup de réactions chimiques).
 Exemple : Transition de phase $p = \text{const.}$ (fusion, ébullition, ...), $\Delta H = mL$, chaleur latente.

- $H = U + pV$ est l'énergie d'un système + le travail nécessaire pour « lui faire de la place ».

(4) *Système à température et volume constants :*

Ceci est un cas de grand intérêt pratique, car on a souvent la possibilité de fixer T et V lors d'une transformation.

$$\begin{aligned}\delta S_i &= dS - \frac{\delta Q}{T} = dS - \frac{dU}{T} && \text{car } \delta W = p dV = 0 \\ &= \frac{TdS - dU}{T} = - \left. \frac{dU - d(TS)}{T} \right|_{T=const} && (\text{Note : } T = const. \text{ implique } dU = 0) \\ &= - \left. \frac{d(U - TS)}{T} \right|_{T=const} \geq 0 && \text{uniquement pour les gaz parfaits)}\end{aligned}$$

Définition : énergie libre (de Helmholtz), $F = U - TS$

Propriétés :

- $dF \leq 0$, c.-à-d. à l'équilibre avec T et V constants, l'énergie libre de Helmholtz F est minimale.
- F est une variable d'état.
- Pour des variations infinitésimales réversibles, on a :
 $dF = dU - d(TS) = TdS - p dV - TdS - SdT = -(p dV + SdT)$
 $\Rightarrow F = F(V, T)$; V et T sont les *variables naturelles* pour F .
- F est utile pour décrire l'évolution d'un système en termes de V et T
- Exemple : Soit une bouteille rigide (par exemple en verre) et fermée. On la remplit d'eau à 5°C, puis on la plonge dans un bassin à 20°C, suffisamment grand pour que sa température ne change pas de façon appréciable ($T = T_{ext} = const.$, $V = const.$). L'équilibre sera atteint pour $F = F_{min}$.
Note : on parle ici de l'équilibre total. Il est clair que $T_{bouteille}$ va augmenter.
- À $T = const.$, le travail que l'on peut extraire d'un système est $\delta W = p dV = -dF$ (et non pas dU). Voilà pourquoi on appelle F l'énergie libre. Ce concept est utile car le calcul peut être fait par le biais d'une différence entre état final et état initial, grâce au fait que F est une variable d'état.

(5) *Système à température et pression constantes*

Aussi un cas de grand intérêt pratique !

$$\begin{aligned}\delta S_i &= \frac{TdS - \delta Q}{T} = - \frac{dU + p dV - TdS}{T} = - \left. \frac{dU + d(pV) - d(TS)}{T} \right|_{\substack{T = const. \\ p = const.}} = \\ &= - \left. \frac{d(U + pV - TS)}{T} \right|_{\substack{T = const. \\ p = const.}} = - \left. \frac{d(H - TS)}{T} \right|_{\substack{T = const. \\ p = const.}} = - \left. \frac{dG}{T} \right|_{\substack{T = const. \\ p = const.}} \geq 0\end{aligned}$$

Définition : enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs, $G = U + pV - TS = H - TS$

Propriétés :

- $dG \leq 0$, c.-à-d. à l'équilibre avec T et p constantes, l'énergie libre de Gibbs G est **minimale**.
- Par analogie avec F : G est très utile pour caractériser l'approche de l'équilibre en chimie, car beaucoup de réactions chimiques se font à T et p constantes.
- G est une fonction d'état.
- Pour des variations infinitésimales réversibles, on a :

$$dG = d(U + pV - TS) = TdS - p dV + p dV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

$$\Rightarrow G = G(p, T); p \text{ et } T \text{ sont les variables naturelles pour } G.$$
- G est utile pour décrire l'évolution d'un système en termes de p et T .

1.1.4 Récapitulation des propriétés des fonctions d'état à l'équilibre

Le tableau 1.1 résume le paragraphe précédent : 4 fonctions d'état définissent les propriétés d'un système thermodynamique avec p , V , T et S comme variables.

Fonction d'état		Condition pour l'équilibre	Variation différentielle
U	énergie interne	$U \rightarrow U_{min}$ pour V, S constants	$dU = TdS - pdV$
$H = U + pV$	enthalpie	$H \rightarrow H_{min}$ pour p, S constantes	$dH = Vdp + TdS$
$F = U - TS$	énergie libre	$F \rightarrow F_{min}$ pour V, T constants	$dF = -(pdV + SdT)$
$G = H - TS$	enthalpie libre	$G \rightarrow G_{min}$ pour p, T constantes	$dG = Vdp - SdT$

Table 1.1: Les quatre fonctions d'état de la thermodynamique et leurs propriétés à l'équilibre

Note : Les variations différentielles dU et dH sont utiles pour les processus adiabatiques ($dS = 0$), dF et dG pour les processus isothermes ($dT = 0$).

Regardons par le biais d'un exemple (cf. section 1.1.5) la signification de la minimisation des potentiels thermodynamiques dans l'approche de l'équilibre. Comme d'habitude, pour arriver au coeur d'un concept thermodynamique il faut considérer le point de vue microscopique.

1.1.5 Exemple de la minimisation d'un potentiel thermodynamique

Nous avons vu que pour un système isolé, l'évolution irréversible vers l'équilibre correspond à une augmentation d'entropie. Cette augmentation correspond à une évolution vers un système moins ordonné. Par exemple, dans l'expansion libre, les particules qui étaient *confinées* d'un côté, vont occuper tout le volume disponible. On ne peut plus distinguer le récipient à gauche du récipient à droite en termes d'occupation du volume par les particules. Il y a perte d'information. Par exemple, une mesure de la pression (donc de la *présence* de particules) ne donne plus d'information qui permette de distinguer les deux parties du récipient.

Notons que pour un système non-isolé ce n'est pas l'entropie qui doit être considérée pour approcher l'état d'équilibre (voir la section 1.2).

- L'équilibre correspond à un état minimal de l'énergie libre (si T et V sont constants) ou de l'enthalpie libre (si T et p sont constantes), pour prendre les deux situations les plus fréquentes en pratique.
- Illustrons ce résultat avec un cas où T et V sont constants. L'équilibre sera donc atteint pour F minimum.
 - Première hypothèse : On considère des molécules de deux types, *blanc* et *rouge*.

- Deuxième hypothèse : Les molécules blanches s'attirent mutuellement, sauf à très courte distance où elles ont un *noyau dur* répulsif. Le potentiel d'interaction des molécules blanches a la forme indiquée à la figure 1.2.
- À faible température T constante, l'agitation thermique est négligeable. Comme $F = U - TS$, on a $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ à température constante. Pour T suffisamment petit, le terme $T\Delta S$ est négligeable et minimiser F à l'équilibre revient à minimiser U . Cela correspond à la situation où toutes les molécules blanches sont à une distance fixe $r = r_0$ les unes des autres. Les rouges se placent autour des blanches, dans le reste du volume (cf. figure 1.3). Dans le cas que nous traitons ici, l'équilibre à basse température correspond aussi au minimum d'entropie (situation ordonnée), mais ce n'est pas le cas en général pour les systèmes avec T et V constants.

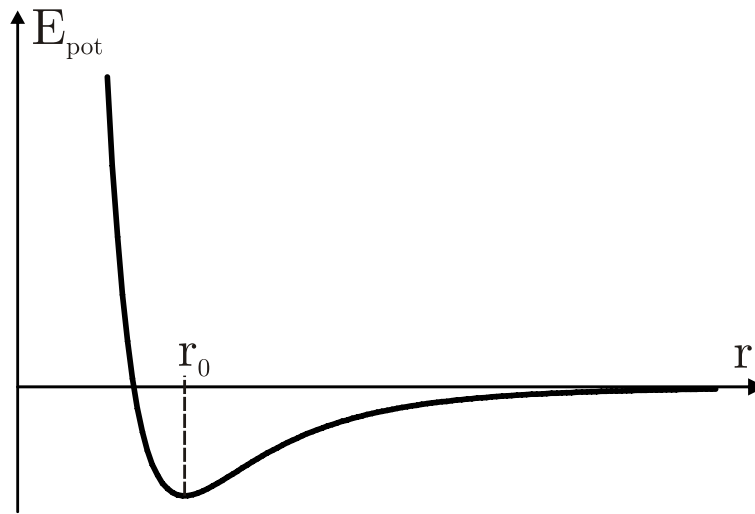


Figure 1.2: Potentiel d'interaction *blanche-blanche* en fonction de la distance intermoléculaire, $E_{pot}(r)$.

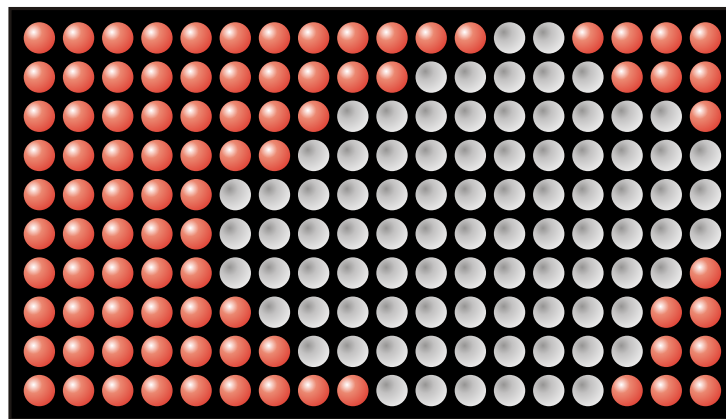


Figure 1.3: Situation à basse température : $U = U_{min}$ et les molécules de couleur différente restent séparées. Remarquez que cela correspond aussi à une situation à basse entropie (état ordonné).

- À plus haute température T , le terme $-T\Delta S$ domine dans ΔF . Pour T suffisamment grande, minimiser F revient à maximiser S , c.-à-d. augmenter le désordre du système.
- Le désordre revient à détruire l'arrangement *en bloc* des molécules blanches (cf. figure 1.4). Mais évidemment U sera différent de U_{min} , car la distance moyenne entre les particules blanches sera plus grande que r_0 (qui correspondait au minimum de l'énergie potentielle).

- Donc la minimisation de F , critère pour arriver à l'équilibre, est liée à deux tendances qui sont en compétition :
 - diminuer U en rapprochant les particules blanches.
 - augmenter S en augmentant le désordre, c-à-d. casser le *bloc* des molécules blanches.
- Le paramètre qui règle le poids relatif des deux tendances est la température T : à haute température, la tendance à augmenter l'entropie domine ; à basse température, l'équilibre correspondra à un système très ordonné pour minimiser l'énergie potentielle. Les potentiels thermodynamiques incorporent ces différentes tendances.

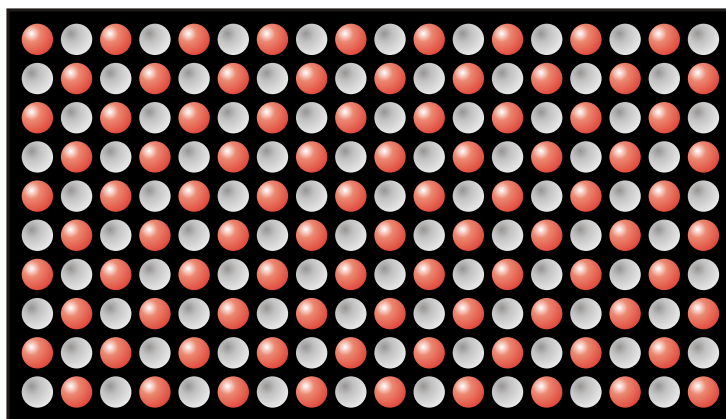


Figure 1.4: $U \neq U_{min}$. La mer « rose ». Haute température et entropie (état désordonné)

1.1.6 Application pratique du concept de potentiel thermodynamique : l'électrolyse de l'eau

Pour séparer l'oxygène de l'hydrogène (Fig.1.5), on peut appliquer un potentiel électrique à de l'eau liquide à l'aide d'une batterie connectée à deux électrodes en métal inerte (par exemple le platine).

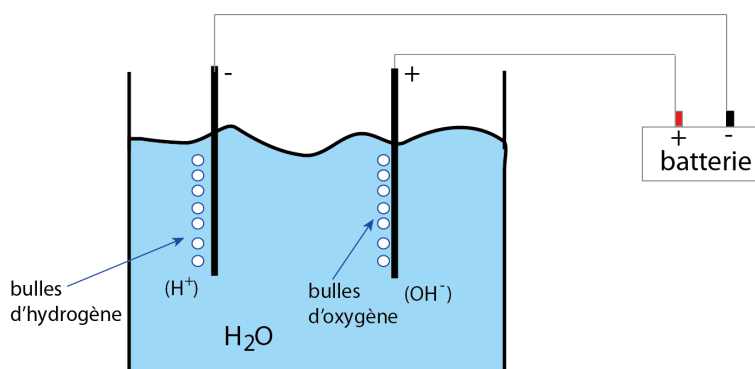
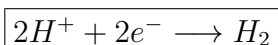
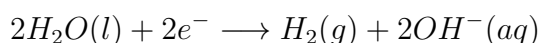


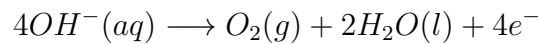
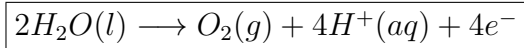
Figure 1.5: Schéma de principe de l'électrolyse de l'eau

Voici en détails, les réactions chimiques qui ont lieu à la cathode et à l'anode :

- Réaction à la cathode : réduction



- Réaction à l'anode : oxydation



La réaction chimique totale de décomposition de l'eau s'écrit :



soit 1 mole d'eau donne 1 mole de H_2 plus 0.5 mole de O_2 .

La réaction a lieu à pression constante (par ex. 1013 mbar) et à température constante (par ex. 25°C soit 298 K).

Note : on rajoute un sel électrolytique pour faciliter la conduction électrique et accélérer le processus.

Question : Combien d'énergie électrique doit être fournie par la batterie pour séparer 1 mole d'eau ?

Pour calculer cette énergie, on va utiliser les deux quantités suivantes issues des tables thermodynamiques : 1) l'enthalpie de formation de l'eau $\Delta H_{H_2O} \simeq -286$ kJ/mole et 2) la variation d'entropie dans la dissociation d'une mole d'eau $\Delta S = 163$ J/K. Notons que ΔH_{H_2O} est négatif car la réaction dégage de la chaleur (par exemple dans les piles à combustibles). De plus cette enthalpie correspond en valeur absolue à l'énergie ΔU_{H_2O} que l'on doit investir pour la dissociation **plus** l'énergie pour l'expansion des gaz qui sont produits.

Note : On peut donc calculer la variation d'énergie interne ΔU_{H_2O} causée par la dissociation de la façon suivante : $W = p\Delta V \simeq pV_{final} = nRT$ soit $W = 1.5 \times 8.3 \times 298 = 3.7$ kJ où l'on a négligé le volume de liquide par rapport au volume occupé par le gaz. Or $H = U + pV$ donc $\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 286 - 3.7 = 282$ kJ. Cette variation d'enthalpie représente l'énergie nécessaire pour effectuer l'électrolyse.

Mais est-il nécessaire de fournir toute cette énergie par la batterie ? Non, car on obtient de l'environnement la quantité d'énergie $T\Delta S$, vu que l'entropie augmente dans la dissociation ! La batterie doit donc fournir une énergie équivalente à non pas ΔH mais à $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

AN : $T\Delta S = 298 \text{ K} \times 163 \text{ J/K} = 48.7 \text{ kJ}$ donc $E_{elec.} = \Delta G = 286 - 48.7 = 237 \text{ kJ}$.

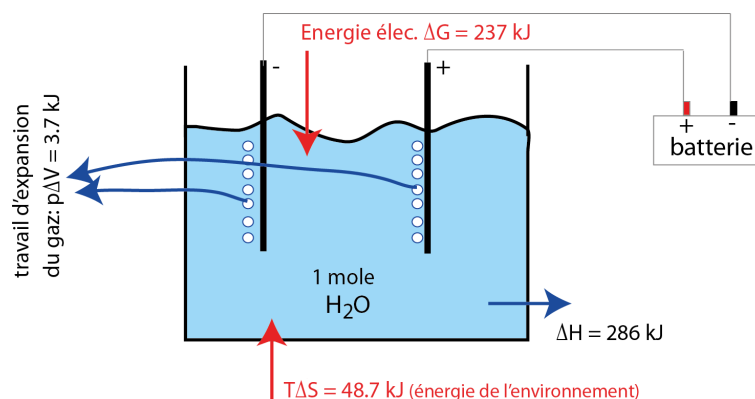


Figure 1.6: Bilan d'énergie de l'électrolyse d'une mole d'eau

Note : L'inverse de ce processus est de mettre ensemble H_2 et O_2 pour produire de l'énergie comme par exemple dans une pile à combustible (voir exercices). Une application de ces piles est le moteur "à hydrogène" utilisé par exemple sur le Space Shuttle ou dans des voitures (Fig.1.7).

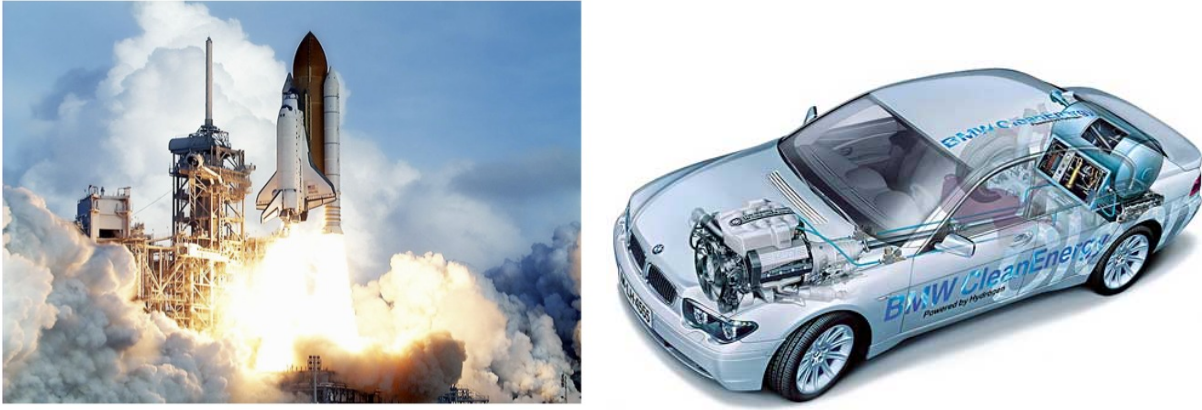


Figure 1.7: Exemples d'application de la pile à combustible.

1.2 Systèmes thermodynamiques ouverts

1.2.1 L'équation de Gibbs et le potentiel chimique

Considérons un système ouvert, avec une seule phase (par exemple un gaz). Le système peut transférer de la chaleur, du travail et aussi de la *matière* (c.-à-d. la masse, donc le nombre de moles ou de molécules, peut varier) à l'environnement. Le transfert de matière s'accompagne d'une variation

- d'entropie, parce que
 1. la matière échangée « contient » de l'entropie.
 2. la matière échangée se mélange, donc le nombre de micro-états change.
- d'énergie interne.

Pour une transformation réversible infinitésimale, on a :

$$\begin{cases} dU = \delta Q - \delta W + \sum_i a_i dm_i \\ dS = \frac{\delta Q}{T} + \sum_i b_i dm_i \end{cases} \quad i = 1, \dots, r \quad (1.7)$$

avec r le nombre de constituants échangés et a_i, b_i des coefficients de proportionnalité. La première équation est le 1^{er} principe avec la masse incluse dans le bilan énergétique.

De la 2^{ème} équation de (1.7), il suit que $\delta Q = TdS - T \sum_i b_i dm_i$. On en déduit :

$$dU = \underbrace{TdS - T \sum_i b_i dm_i}_{\delta Q} - \underbrace{p dV}_{\delta W} + \sum_i a_i dm_i = TdS - p dV + \sum_i (a_i - T \cdot b_i) dm_i \quad (1.8)$$

d'où l'équation (différentielle) de Gibbs :

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dm_i} \quad (1.9)$$

Définition : Potentiel chimique du constituant i

$$\boxed{\mu_i \equiv (a_i - T b_i)} \quad \left[\frac{J}{kg} \right] \quad (1.10)$$

On définit également un *potentiel chimique molaire*,

$$\mu_i^* = \mu_i M_i$$

tel que $\mu_i dm_i = \mu_i^* dn_i$, où M_i est la masse molaire.

μ_i est une variable intensive qui indique la variation d'énergie interne lorsqu'on échange le constituant i , en gardant entropie et volume constants pour les autres constituants.

Note : L'énergie interne U est une variable extensive, comme S , V et m_i . T et p ne sont pas des variables extensives mais intensives. Donc si l'on double (triple) S , V et m_i , l'énergie interne doit doubler (tripler) aussi. Mathématiquement, ceci veut dire que U est une fonction linéaire de toutes les variables extensives desquelles elle dépend :

$$U = c_1 \cdot S + c_2 \cdot V + c_3 \cdot m_1 + c_4 \cdot m_2 + \dots + c_q \cdot m_r \quad (1.11)$$

où les c_1, \dots, c_q sont des constantes et m_1, \dots, m_r les masses des r constituants échangés.

En utilisant le concept de la dérivée partielle, il en résulte que

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} \cdot S + \frac{\partial U}{\partial V} \cdot V + \frac{\partial U}{\partial m_1} \cdot m_1 + \frac{\partial U}{\partial m_2} \cdot m_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial m_r} \cdot m_r \quad (1.12)$$

En comparant avec l'équation pour les variations infinitésimales de U (équation différentielle de Gibbs (1.9)), on peut obtenir la forme « entière » de **l'équation de Gibbs**

$$\boxed{U = TS - pV + \sum_i \mu_i m_i} \quad (1.13)$$

Note : On peut également utiliser ce formalisme pour traiter le problème des changements de phase. Il suffit de remplacer le système ouvert par un système fermé comportant une substance dans plusieurs phases. Chaque phase est ensuite vue comme un système ouvert et l'échange de matière entre ces systèmes représente la transformation de phase.

1.2.2 Relation entre l'enthalpie libre G et le potentiel chimique

Il existe également une relation entre l'enthalpie libre G et le potentiel chimique. En effet, G peut aussi être utilisée comme variable d'état pour un système ouvert (ou pour un système fermé lorsque le système est composé de plusieurs phases). Dans ce cas, son expression différentielle a un terme additionnel :

$$dG = Vdp - SdT + \underbrace{\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i}_{\sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial G}{\partial m_i} \right|_{T=p, m_{j \neq i}}} \implies \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial m_i} \right|_{\substack{T = \text{const.} \\ p = \text{const.} \\ m_{j \neq i} = \text{const.}}} \quad (1.14)$$

μ_i donne le taux de variation de G quand la masse totale de la composante i varie (car le nombre de molécules i varie), alors que p , T et la masse (ou le nombre de molécules) des autres composantes restent constantes.

1.2.3 Exemple d'équilibre chimique par l'application de l'équation de Gibbs

Considérons un système isolé formé de deux sous-systèmes (caractérisés par les variables A' et A'' avec A une variable thermodynamique quelconque), séparés par une cloison rigide

(permettant le passage de chaleur dans les deux sens) et perméable à une seule espèce de molécules k (cf. figure 1.8).

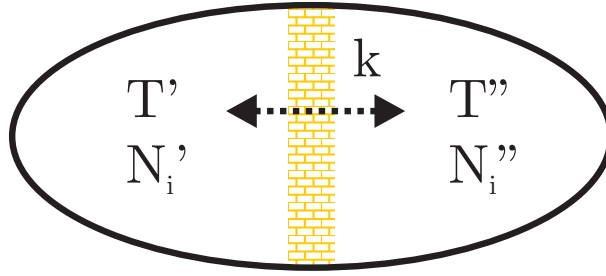


Figure 1.8: Deux sous-systèmes séparés par une cloison rigide perméable à l'espèce k uniquement.

Considérons des échanges réversibles de chaleur et de matière :

$$dS = dS' + dS'' = \frac{\delta Q'}{T'} + \frac{\delta Q''}{T''} \quad (1.15)$$

Vu que la cloison ne bouge pas, $\delta W = 0$. L'équation différentielle de Gibbs s'écrit donc : $\delta Q = dU - \mu_k dm_k$ (k étant la seule espèce qui peut traverser la cloison). On a donc :

$$dS = \frac{1}{T'} (dU' - \mu'_k dm'_k) + \frac{1}{T''} (dU'' - \mu''_k dm''_k) \quad (1.16)$$

Comme le système est globalement isolé, on a $dU' = -dU''$: ce que la partie de gauche gagne à la frontière est perdu par la partie de droite. Le même raisonnement est valable pour la masse, $dm'_k = -dm''_k$ (ou le nombre de molécules, $dN'_k = -dN''_k$). À l'équilibre

$$dS = 0 = \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right) dU' - \left(\frac{\mu'_k}{T'} - \frac{\mu''_k}{T''} \right) dm'_k \quad (1.17)$$

Mais à l'équilibre

$$\begin{cases} dS = 0 \\ S = S_{max} \end{cases}$$

pour n'importe quelle variation de U' ou m'_k (M'_k) \Rightarrow

$$\begin{cases} T' = T'' \\ \frac{\mu'_k}{T'} = \frac{\mu''_k}{T''} \Rightarrow \mu'_k = \mu''_k \end{cases}$$

C'est l'équilibre thermique **et** chimique.

Cet exemple nous montre qu'à l'équilibre, les potentiels chimiques pour l'espèce k deviennent égaux si la paroi est perméable à l'espèce k . Le système impose un transfert de masse (c.-à-d. de molécules) pour arriver à l'équilibre. De même, les températures des deux sous-systèmes deviennent égales si la paroi est perméable à la chaleur (non-isolée thermiquement).

Note : Si la paroi pouvait se déplacer, on aurait un équilibre avec une pression égale des deux côtés de la paroi.

Dans le cours, on a vu la démonstration de la **diffusion d'un colorant**. Pour les deux substances, la **différence** de potentiel chimique entre la goutte et le liquide n'est pas la même.

Une différence plus ou moins grande donne lieu à une durée de l'approche à l'équilibre plus ou moins longue.

En résumé : Équilibre \equiv égalité des variables intensives pour lesquels la variable extensive correspondante peut circuler à travers la paroi. Voici quelques exemples :

- Température : Si on laisse un verre d'eau perméable à la chaleur dans une pièce, $T_{eau} \rightarrow T_{pièce}$ pour atteindre l'équilibre.
- Pression : Si on laisse un piston libre de bouger, il y a échange de volume entre le système et l'environnement. Le système va s'arranger pour « trouver » une position pour laquelle $p_{int} = p_{ext}$.
- Potentiel chimique : Lors de la diffusion du colorant vue dans la manipulation, les différentes parties du système échangent de la matière et ce sont les potentiels chimiques qui doivent devenir égaux à l'équilibre.