
ESSENTIEL TH 03

Le second principe permet de prévoir le sens d'évolution d'un système. L'entropie S est donc utilisée pour construire l'enthalpie libre $G = H - TS$, qui est une grandeur thermodynamique adaptée pour les transformations à température et pression constantes. Le critère d'évolution spontanée à T et P fixées est celui d'une diminution de l'enthalpie libre $dG < 0$.

On définit aussi le potentiel chimique μ_i d'une espèce comme étant la grandeur conjuguée à la quantité de matière de cette espèce, soit $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$. On peut alors montrer que

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

L'identité thermodynamique pour G s'écrit alors :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Le potentiel chimique est une grandeur intensive dont l'expression dépend de l'état physico-chimique de l'espèce considérée. L'expression générale est de la forme

$$\mu_i(T, P, \text{compo.}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \text{ avec } a_i \text{ l'activité}$$

Etat	a_i	Etat standard
<i>Gaz parfait</i>		
Pur	$\frac{P}{P^\circ}$	GP pur à la pression standard
Au sein d'un mélange parfait de gaz	$\frac{P_i}{P^\circ}$	GP pur à la pression standard
<i>Phase condensée</i>		
Pure	1	Corps pur à la pression standard
Constituant d'un mélange idéal	x_i^{cd}	Corps pur à la pression standard
<i>Solution</i>		
Solvant	1	Corps pur à la pression standard
Soluté	$\frac{C_i}{C^\circ}$	Soluté à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, se comportant comme dans une solution infiniment diluée, à la pression standard

On peut montrer la condition d'équilibre d'une espèce chimique entre deux phases :

$$\mu_{\text{espèce}}^{\text{phase 1}} = \mu_{\text{espèce}}^{\text{phase 2}}$$