LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

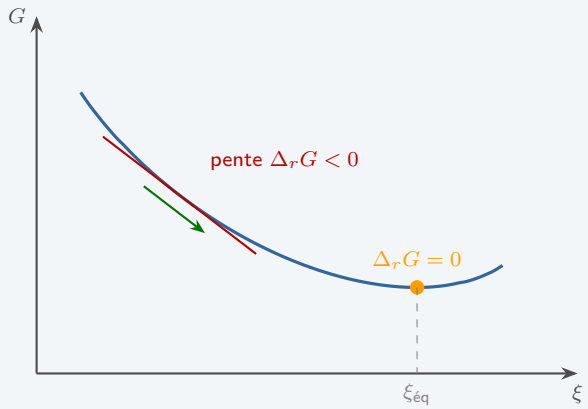
FICHE RÉSUMÉ

TC2

THERMOCHIMIE

Enthalpie libre et potentiel chimique

Potentiel thermodynamique — Potentiel chimique et activité — Gibbs-Duhem — Enthalpie libre standard de réaction — Loi d'action des masses — Relation de van't Hoff



« *L'énergie du monde est constante. L'entropie du monde tend vers un maximum.*

— Rudolf Clausius, *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie mécanique de la chaleur* (1865)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Enthalpie libre et équilibre »

TC2 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

À T et P fixées, l'enthalpie libre $G = H - TS$ ne peut que diminuer ($\mathrm{d}G = -T\delta S_c \leq 0$) : elle est minimale à l'équilibre. Le potentiel chimique $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j} = \mu_i^\circ + RT\ln a_i$ permet d'écrire $\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$. À l'équilibre $\Delta_r G = 0$, d'où la loi d'action des masses $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ/RT}$, dont la variation avec T suit la relation de van't Hoff.

I Enthalpie libre, potentiel thermodynamique

Critère d'évolution R D

Transformation monotherme (T_0) et monobare (P_0), W' : travail autre que celui des forces de pression :

$$\Delta G = W' - T_0 S_c \leq W' \quad \xrightarrow{W'=0} \quad \Delta G \leq 0, \quad \mathrm{d}G_{T,P} = -T\,\delta S_c \leq 0$$

$-\Delta G$ est le travail utile maximal récupérable (pile : chapitre EC1).

Identités thermodynamiques R

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

et de même $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$, $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$. Gibbs-Helmholtz : $\left(\dfrac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\dfrac{H}{T^2}$.

II Potentiel chimique

Définition et propriétés R D

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad G = \sum_i n_i \mu_i \qquad \sum_i n_i \, \mathrm{d}\mu_i = 0 \quad (T, P \text{ fixées, Gibbs-Duhem})$$

$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_{m,i}$; $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -S_{m,i}$. Un constituant passe de la phase où μ_i est grand vers celle où il est petit ; équilibre : $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$.

Constituant	Activité a_i dans $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$	Remarque
gaz parfait (pur ou mélange)	$p_i/P^\circ = x_i P/P^\circ$	démontré pour le gaz pur
mélange idéal de liquides	x_i	
solide ou liquide pur	1	$a = e^{V_m(P-P^\circ)/RT} \approx 1$
soluté dilué	c_i/c°	
solvant	1	

III Grandeurs de réaction et équilibre

Enthalpie libre de réaction R D

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

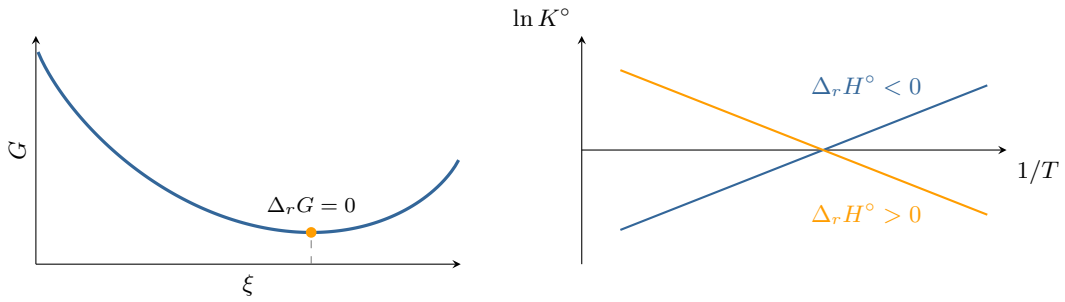
$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ$$

$\frac{\mathrm{d}\Delta_r G^\circ}{\mathrm{d}T} = -\Delta_r S^\circ$; $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$; Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T)$ affine par morceaux, continue.

Loi d'action des masses et van't Hoff R D

$$K^\circ(T) = Q_{\text{éq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) \qquad \frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \qquad \ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

K° ne dépend que de T et de l'écriture de l'équation ($\lambda\times$ équation $\Rightarrow K^{\circ\lambda}$).



Minimum de $G(\xi)$ à l'équilibre ; droites de van't Hoff de pente $-\Delta_r H^\circ/R$.

Ordres de grandeur

- $RT = 2{,}48\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $298\,\text{K}$; $\Delta\Delta_r G^\circ = 5{,}7\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ change K° d'un facteur 10.
- $|\Delta_r G^\circ| > 40\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: réaction quasi totale ou quasi nulle à $298\,\text{K}$.
- $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$: $T_i = 464\,\text{K}$; $K^\circ \approx 6\times10^5$ à $298\,\text{K}$, 3×10^{-4} à $700\,\text{K}$.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — État final d'un système M

Calculer $K^\circ(T)$ et Q_0 (sens d'évolution) ; tableau d'avancement avec $n_{\text{tot,gaz}}$; supposer l'équilibre et résoudre $Q(\xi) = K^\circ$ (dichotomie si nécessaire) ; vérifier $\xi_{\min} < \xi < \xi_{\max}$ et la présence des phases condensées ; sinon transformation totale (rupture d'équilibre), avec $\Delta_r G \neq 0$ dans l'état final.

☞ Méthode — Exploiter des mesures de $K^\circ(T)$ M

$\ln K^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$: deux valeurs de K° (ou une régression linéaire en $1/T$) donnent $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- Ne pas confondre $\Delta_r G^\circ$ (fonction de T seule) et $\Delta_r G$ (fonction de la composition).
- Les phases condensées pures ont une activité 1 : elles n'apparaissent pas dans Q, mais leur disparition peut empêcher l'équilibre (rupture).
- $\Delta_f G^\circ(\mathrm{g}) - \Delta_f G^\circ(\mathrm{l})$ d'une même espèce donne $\Delta_{\mathrm{vap}} G^\circ$; les éléments se compensent.
- Unités : $\Delta_r H^\circ$ en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, $\Delta_r S^\circ$ en $\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$: convertir avant $\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je sais démontrer $\Delta G = W' - T_0 S_c$ et en déduire le critère $\mathrm{d}G_{T,P} \leq 0$.
- ☐ Je sais écrire $\mathrm{d}G$ en variables (T, P, n_i) et démontrer Gibbs-Duhem.
- ☐ Je sais établir $\mu = \mu^\circ + RT\ln(P/P^\circ)$ pour un gaz parfait pur et donner les activités usuelles.
- ☐ Je sais calculer $\Delta_r G^\circ(T)$ (Hess, Ellingham) et utiliser Gibbs-Helmholtz.
- ☐ Je sais établir $K^\circ = e^{-\Delta_r G^\circ/RT}$ et la relation de van't Hoff.
- ☐ Je sais déterminer un état final : équilibre ou rupture.