

CHAPITRE 1

PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

L'étude des propriétés d'un ensemble d'entités chimiques est extrêmement complexe, de par le nombre d'éléments mis en jeu. Nous sommes donc contraints à nous limiter à une description statistique du comportement de cet ensemble, fondée sur la nature-même des entités, de leurs propriétés individuelles et de leurs interactions.

Une autre approche consiste à s'affranchir de toute hypothèse sur la nature des entités. Nous nous attachons alors à l'étude des propriétés macroscopiques du système, en le caractérisant par des grandeurs aisément mesurables. C'est l'objet de la thermodynamique classique axiomatique, fondée sur des principes dont les prédictions n'ont encore jamais été infirmées (dans le respect du modèle adopté bien entendu). Celle-ci étudie :

- *les échanges énergétiques lors des transformations subies par le système considéré,*
- *l'influence de la température et de la pression, plus généralement de l'ensemble des paramètres de description, sur l'évolution du système.*

L'objet de la thermodynamique chimique, plus précisément, est d'étudier, en dehors de toute considération mécanistique mettant en jeu la cinétique réactionnelle, les modifications de l'état et de la composition d'un système chimique subissant des transformations caractérisées par une ou plusieurs équations chimiques, à savoir :

- *le sens de l'évolution,*
- *la détermination des valeurs des paramètres décrivant l'état final du système,*
- *la quantité d'énergie échangée entre le système et son extérieur.*

Pour cela, il faut être capable de décrire le système par un nombre limité de paramètres macroscopiques.

- **REMARQUE :** la lecture de ce chapitre nécessite la connaissance du cours de thermodynamique physique correspondant.

Plan du Chapitre

1. *description d'un système thermodynamique*
 - 1.1. Système
 - 1.2. Descripteurs du système
 - Paramètres extensifs
 - Paramètres intensifs
 - 1.3. Notion de phase
 - 1.4. Constituant physico-chimique
 - 1.5. Transformation/réaction/équation chimique
 - 1.6. Modèle d'étude
 - 1.7. Avancement d'une équation de réaction
2. *premier principe de la thermodynamique*
 - 2.1. Énergie interne
 - 2.2. Conséquences
 - Pour un système isolé
 - Pour une transformation infinitésimale
 - Pour une transformation thermomécanique isochore
 - 2.3. Fonction enthalpie
 - Transformation isobare
 - Potentiel enthalpie : transformation monobare
3. *second principe de la thermodynamique*
 - 3.1. Définitions complémentaires
 - État d'équilibre
 - Transformation réversible, transformation irréversible
 - 3.2. Fonction entropie
 - 3.3. Applications
 - Transformations d'un système isolé
 - Transformation monotherme d'un système non isolé
 - 3.4. Troisième principe de la thermodynamique
4. *fonctions énergie et enthalpie libres*
 - 4.1. Évolution monotherme monobare d'un système
 - Transformation monotherme monobare quelconque
 - Transformation monotherme monobare, thermomécanique
 - 4.2. Fonction « potentiel enthalpie libre »
 - Définition
 - Expression particularisée du second principe
 - Système subissant une transformation monotherme monobare
 - 4.3. L'enthalpie libre, la fonction du chimiste
 - Définitions
 - Système de composition constante
 - Système de composition variable
 - 4.4. Transformation monotherme monobare
 - Transformation quelconque
 - Transformation monotherme monobare purement chimique
 - 4.5. Expression des différentielles des fonctions d'état
 - 4.6. Relations de Gibbs-Helmholtz
5. *affinité chimique d'un système en réaction*
 - 5.1. Définition
 - 5.2. Expression différentielle des fonctions d'état
 - 5.3. Critère d'évolution spontanée du système modèle en réaction chimique
 - 5.4. Détermination de l'état final
 - 5.5. Expression du potentiel chimique
 - 5.6. Affinité chimique du système en réaction

1. DESCRIPTION D'UN SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

1.1. Système

Le *système* est la partie de l'univers prise en considération dans l'étude, séparé de son *extérieur* par une frontière matérielle ou fictive. Il est caractérisé par des *variables de réponse* aux *variables de contrainte* (ou *contraintes*, ou *paramètres de contrôle*) imposées par l'environnement extérieur au système⁽¹⁾.

Selon la nature des échanges entre le système et l'extérieur, distinguons plusieurs types de systèmes :

- le système *isolé* qui n'échange avec l'extérieur ni matière ni énergie,
- le système *fermé* qui ne peut échanger avec l'extérieur que de l'énergie, sous forme de travail (électrique, mécanique, etc.) ou sous forme thermique (chaleur ou transfert thermique),
- le système *ouvert* qui peut échanger avec l'extérieur matière et énergie.

1.2. Descripteurs du système

Le système est décrit par deux grands types de paramètres.

Paramètres extensifs

Les paramètres *extensifs* dépendent de la quantité de matière totale du système et sont, au sens mathématique, des fonctions homogènes de degré 1 des quantités de matière des q constituants du système, notées $[n_1, n_2, \dots, n_p]$. Elles vérifient la relation suivante, pour toute valeur réelle de λ :

$$f(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_p) = \lambda \cdot f(n_1, n_2, \dots, n_p)$$

Citons, par exemple, la masse, l'énergie ou le volume du système.

Par ailleurs, si z est une grandeur extensive, la réunion de deux sous-systèmes homogènes *disjoints* Σ_1 et Σ_2 , *de même composition*, en équilibre, pour lesquels z prend respectivement les valeurs $z(\Sigma_1)$ et $z(\Sigma_2)$, est caractérisée par la somme des valeurs $z(\Sigma_1)$ et $z(\Sigma_2)$:

$$z(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = z(\Sigma_1) + z(\Sigma_2)$$

Paramètres intensifs

Les paramètres *intensifs* sont indépendants de la quantité de matière totale du système et sont souvent obtenus par le quotient de deux paramètres extensifs *relatifs au même système ou sous-système*. Au sens mathématique, ils sont des fonctions homogènes de degré 0 des quantités de matière. Ces grandeurs sont donc des

⁽¹⁾ Il est possible de définir le système par l'ensemble des variables de réponse (cf La thermo mot à mot, A. Pacaud et coll., éditions de Boeck).

fonctions de point, comme par exemple la pression, la température, la concentration molaire en solution, le potentiel électrostatique, le potentiel chimique, la masse volumique ou la fraction molaire d'un constituant.

Lors de la réunion de deux sous-systèmes homogènes, en équilibre, caractérisés par la même valeur d'une grandeur intensive z , il y a conservation de cette grandeur, ce que nous traduisons, avec les notations précédentes, par la relation :

$$z(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = z(\Sigma_1) = z(\Sigma_2)$$

1.3. Notion de phase

Une *phase* est une région de l'espace où les grandeurs intensives sont des fonctions *continues* des variables d'espace.

Un système constitué d'une seule phase est dit *monophasé*. Dans le cas contraire il est dit *polyphasé* et *hétérogène*. La surface de séparation de deux phases est définie par la surface de discontinuité de la grandeur intensive non continue.



ATTENTION ! Une phase n'est pas nécessairement *uniforme*, autrement dit les grandeurs intensives ne sont pas nécessairement indépendantes du point où elles sont mesurées : par exemple, une phase liquide contenant une espèce dissoute dont la concentration n'est pas uniforme, par suite d'un manque d'agitation, ou une colonne de liquide au sein de laquelle la pression varie en fonction de la cote.

Une phase où *toutes* les grandeurs intensives sont uniformes est qualifiée de *phase homogène*. Une phase où l'une au moins des grandeurs intensives n'est pas uniforme est qualifiée de *phase inhomogène*.

Dans de nombreux cas, le système peut être décrit par une *équation d'état*, relation explicite ou implicite liant les paramètres de description. Les systèmes que nous étudierons – mélanges en réaction chimique ou en situation de changement d'état – sont caractérisés par une relation implicite $f(T, p, V, n_1, \dots, n_q) = 0$ qui permet, du moins en théorie, d'exprimer le volume en fonction de la pression, de la température et des quantités de matière.

C'est pourquoi nous choisissons d'exprimer fréquemment les grandeurs caractéristiques du système en fonction de ces variables, même si ce ne sont pas les variables canoniques.

1.4. Constituant physico-chimique

Définition

Un constituant physico-chimique est une espèce chimique dans un état physique donné, pour un état d'agrégation donné.

Par exemple, l'ozone O_3 , le dioxygène O_2 et l'oxygène O sont trois états d'agrégation de l'élément oxygène.

☞ Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

La notion d'*état d'agrégation*, introduite par l'UICPA ☞, recouvre :

- l'état physique du constituant : liquide, solide, gazeux,
- à l'état solide, la structure cristalline du composé (CF,CS, etc.),
- à l'état gazeux, l'atomicité du constituant.

Plus généralement, toute entité identifiable, y compris une espèce sans masse comme un site vacant dans un cristal, peut être considérée comme un constituant physico-chimique. Il faut pour cela qu'il y ait une variation d'énergie associée à la formation de cette entité.

1.5. Transformation/réaction/équation chimique

Considérons un système subissant une transformation chimique, c'est-à-dire une modification de sa composition moléculaire (la nature des atomes reste inchangée, ce qui ne serait pas le cas dans une transformation nucléaire). Nous nous limitons à l'étude de systèmes fermés, de manière à ce que la composition atomique du système soit inchangée.

Cette transformation est caractérisée par un état initial et un état final, pour lesquels la composition est supposée parfaitement définie (les quantités de matière des différents constituants physicochimiques sont connues).

☞ L'indice « c » pour rappeler que le système évolue sous contraintes.

Prenons l'exemple de la transformation d'un système fermé, à une certaine température T_c et sous une pression p_c ☞, maintenues constantes par une source de température et de pression, constitué initialement de dibrome gazeux et de monoxyde d'azote gazeux. Ce système évolue avec transformation partielle des réactants en bromure de nitrosyle NOBr, gazeux.

Une première schématisation de l'évolution consiste à considérer que seuls sont présents dans le réacteur les constituants physicochimiques mentionnés. Compte tenu de la conservation des atomes d'azote, d'oxygène et de brome, des relations de conservation de la matière peuvent être écrites et il est possible de les traduire par une seule « équation de réaction », relation purement mathématique (issue en fait de l'application des méthodes de l'algèbre linéaire) ne préjugant en rien de la nature ou du sens de la transformation.

Dans les cas simples, il est inutile de faire appel aux outils mathématiques. Dans l'exemple envisagé, l'écriture est immédiate, sous la forme :



ou, si le sens de lecture traditionnel ne veut pas être privilégié :

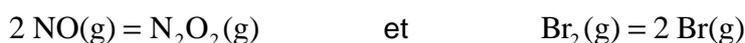


L'écriture d'une seule équation de réaction pour traduire l'évolution du système est beaucoup plus restrictive qu'il n'y paraît : en effet, cela revient à dire qu'il n'y a aucune autre espèces physicochimique présente dans le réacteur que celles figurant dans l'équation. Or il est relativement clair que la transformation de la matière, à l'échelle

microscopique, ne peut se dérouler comme il est écrit dans l'équation de réaction : un acte élémentaire ne peut être réellement trimoléculaire.

En outre, l'analyse plus fine du milieu réactionnel fait apparaître la présence d'autres espèces, comme le dimère N_2O_2 dont la formation ne peut être expliquée par le modèle simpliste précédent, ainsi que des atomes de brome, issus soit de la décomposition homolytique du dibrome, soit d'un choc entre le dibrome et le monoxyde d'azote.

Il faut donc, si ces espèces doivent être prises en compte dans l'analyse chimique, écrire des équations de réaction supplémentaires comme, par exemple :



Il est clair que, plus le nombre d'espèces à prendre en compte augmente, plus le nombre d'équations à écrire devient important. Dans ces conditions, les outils de l'algèbre linéaire peuvent efficacement être mis en œuvre.

1.6. Modèle d'étude

g pour indiquer la présence dans le membre de gauche de l'équation de réaction, d pour indiquer la présence dans le membre de droite.

Considérons un système *fermé* de constituants physico-chimiques, constitué de phases *uniformes*, pouvant évoluer selon une transformation décrite par *une seule équation chimique* traduisant la conservation de la matière et de la charge — équation de réaction — que nous écrivons sous la forme :

$$\sum_i g_i G_i = \sum_j d_j D_j \quad \text{✎}$$

Le symbole « = » traduit simplement *la conservation de la matière et de la charge* (il y a autant d'atomes et de charges de part et d'autre du symbole) et ne préjuge en rien du caractère total ou non de la réaction et du fait qu'elle soit ou non *renversible*.

NOTE : L'équation de réaction est en fait une équation matricielle, accessible par les outils de l'algèbre linéaire.



ATTENTION ! La transformation est dite *renversible* si elle peut être effectuée dans un sens ou dans l'autre selon les conditions initiales et les transferts d'énergie avec l'extérieur. Il convient de ne pas confondre une transformation *renversible* avec une transformation *réversible*.

Toute fonction d'état du système peut alors être exprimée à l'aide de la température T , de la pression p et des quantités de matière $n(G_i)$ et $n(D_j)$ des différents constituants.

Pour éviter de privilégier l'un ou l'autre des membres, nous écrivons l'équation sous la forme : $0 = \sum_j d_j D_j - \sum_i g_i G_i$ ou, de façon encore plus compacte :

$$0 = \sum_k \nu_k B_k \quad (\text{équation } E)$$

ν_k est le *nombre stœchiométrique algébrique*⁽²⁾ du constituant B_k :

⁽²⁾ Les normes actuelles recommandent l'expression « nombre stœchiométrique » au lieu de l'ancienne dénomination « coefficient stœchiométrique ».

- positif s'il s'agit d'un constituant présent dans le membre de droite (produit),
- négatif dans le cas contraire (réactif).

1.7. Avancement d'une équation de réaction

L'existence de la réaction schématisée par (E) implique que, lors d'une évolution du système se traduisant par une modification des quantités de matière n_k des différents composants, les variations δn_k de ces quantités ne sont pas indépendantes. La conservation de la matière entraîne, quels que soient i, j et k :

$$-\frac{\delta n(G_i)}{g_i} = +\frac{\delta n(D_j)}{d_j} = \frac{\delta n(B_k)}{v_k}$$

Avec les notations différentielles usuelles nous écrivons :

$$-\frac{dn(G_i)}{g_i} = +\frac{dn(D_j)}{d_j} = \frac{dn(B_k)}{v_k}$$

Définition

L'avancement de la réaction, noté ξ est la grandeur définie par les relations :

$$\text{Quel que soit } k, \delta \xi = \frac{\delta n(B_k)}{v_k}$$

Elle représente la quantité de matière d'évènements représentés par la transformation d'une molécule d'un constituant.

La dimension de ξ est celle de la quantité de matière et son unité, la mole.

Si les variations de quantité de matière tendent vers 0, la grandeur $\frac{\delta n(B_k)}{\delta \xi}$ a pour limite la dérivée de la fonction au point considéré. Nous pouvons alors écrire, par intégration de la relation $\frac{dn(B_k)}{d\xi} = v_k$ entre l'état initial, caractérisé par une valeur nulle de l'avancement, et l'état courant :

$$n(B_k) = n_{\text{initial}}(B_k) + v_k \xi$$

- REMARQUE : dans la suite de l'exposé, $n(B_k)$ sera souvent noté n_k .

⚠ Selon que la réaction, dans l'écriture usuelle, avance de gauche à droite ou de droite à gauche.

Comme les quantités de matière sont des grandeurs positives ou nulles, il existe une valeur maximale (positive) et une valeur minimale (négative) ⚠ de l'avancement pour un système donné, définies par les relations :

$$\xi_{\min} = \inf \left(\frac{n_{\text{initial}}(D_j)}{v_j} \right) \quad \xi_{\max} = \inf \left(-\frac{n_{\text{initial}}(G_i)}{v_i} \right)$$

Le (ou les) constituant(s) correspondant(s) est (sont) alors appelé(s) *réactif(s) limitant(s)*. Il(s) est (sont) le(s) seul(s) pour qui la réaction peut être totale.

NOTE : le *taux d'avancement* de la réaction (dans le sens direct) est défini par $\tau = \xi / \xi_{\max}$.
 τ est un nombre sans dimension, dont la valeur varie entre 0 et 1.

Toutes les quantités de matière s'exprimant en fonction de l'avancement ξ et des quantités de matière initiales, toutes les fonctions d'état peuvent s'exprimer *uniquement* en fonction de T , de p et de ξ , paramètre décrivant la composition du système, *une fois l'équation de réaction connue et l'état initial identifié*.

Dans la suite de ce chapitre et sauf avis contraire, nous nous placerons dans les conditions du modèle précédent : nous étudions un système *fermé*, dont l'évolution peut se traduire par une seule équation de réaction de type (E), caractérisée par l'avancement ξ . Le système peut être monophasé ou polyphasé. La réaction chimique peut faire intervenir des constituants présents dans une ou plusieurs phases.

2. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

2.1. Énergie interne

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de *conservation*.

Nous en donnons ici une forme axiomatique limitée, en nous limitant à un système au repos, ne possédant pas d'énergie cinétique macroscopique, en l'absence de champ de forces extérieur. Le système est fermé et, dans un premier temps, homogène (toutes les grandeurs intensives sont uniformes).

⚡ Puisqu'elle s'exprime à l'aide des paramètres qui décrivent l'état du système.

Nous définissons alors une *fonction d'état* ⚡ nommée *énergie interne* et notée U , possédant les propriétés suivantes :

— U est une fonction des paramètres descriptifs du système, intensifs (notés X_i) comme extensifs et notamment une fonction homogène du premier degré des quantités de matière n_k des constituants B_k du système :

$$U(\lambda \cdot n_1, \lambda \cdot n_2, \dots, \lambda \cdot n_p, \{X_i\}) = \lambda \cdot U(n_1, n_2, \dots, n_p, \{X_i\})$$

- L'énergie interne est une grandeur extensive.
- La fonction U est au moins de classe C^2 , ce qui permet de définir la différentielle dU et, au besoin, les dérivées secondes.
- L'énergie interne étant une fonction d'état, la variation $\Delta U = U_2 - U_1$ de l'énergie interne U entre l'état 1 et l'état 2 au cours d'une transformation est indépendante du chemin suivi.
- La variation de U le long d'une évolution du système est égale à la somme du transfert thermique Q (quantité de chaleur) et du travail W entre le système et son extérieur.

$$\Delta U = W + Q$$

- Si le système est hétérogène, formé de phases homogènes juxtaposées (situation que nous rencontrerons fréquemment), l'énergie interne globale est égale à la somme des énergies internes des différentes phases homogènes, à condition que les effets de surface soient négligeables.



ATTENTION ! Rappelons qu'en général, *le travail et le transfert thermique sont des grandeurs d'échange* (ce sont des formes différentielles) ou de transfert et *ne sont pas des fonctions d'état*. Autrement dit, leurs valeurs dépendent toutes deux de la transformation étudiée, même si leur somme n'en dépend pas. Il est donc impossible d'utiliser des notations comme ΔW ou ΔQ .

2.2. Conséquences

Pour un système isolé

Un système isolé n'échangeant ni matière ni énergie avec l'extérieur, la variation de son énergie interne au cours de toute transformation est nulle. *Son énergie interne est donc constante.*

Tel est le cas d'un système chimique enfermé dans un récipient de volume constant, adiabatique (n'échangeant pas d'énergie thermique avec l'extérieur), n'échangeant pas de travail avec l'extérieur.

Pour une transformation infinitésimale

La variation élémentaire d'énergie interne du système s'identifie au premier ordre avec la différentielle de U et nous écrivons : $dU = \delta W + \delta Q$ avec $\delta W = -p_{\text{ext}} dV + \delta W'$, somme du travail des forces de pression et du travail autre que celui des forces de pression (travail « utile »). p_{ext} désigne la pression exercée par l'extérieur sur les parois du récipient et dV la variation élémentaire de volume du système au cours de la transformation.

Pour une transformation thermomécanique isochore

Le travail utile est nul. Si, en outre, la transformation est *isochore* (le volume du système reste constant), le travail élémentaire δW échangé est nul et nous obtenons (toujours au premier ordre) la relation : $\delta Q_V = dU$, l'indice « V » rappelant le caractère isochore de la transformation. Par intégration sur la transformation complète, nous obtenons le résultat suivant :

Transformation thermomécanique isochore

Le transfert thermique d'énergie entre le système et l'extérieur, au cours d'une transformation thermomécanique isochore, est égal à la variation d'énergie interne du système au cours de cette transformation.

$$Q_V = \Delta U$$

Néanmoins le chimiste opère rarement à volume constant. Le plus souvent il travaille à *pression extérieure constante*. Les transformations sont alors qualifiées de *monobares* : pression initiale et pression finale sont égales à la pression extérieure qui, elle, reste constante, indépendamment de ce qui se passe le long de la transformation. Nous introduisons alors une nouvelle fonction d'état, la fonction enthalpie H .

☞ Se reporter au cours de thermodynamique physique.

Il est tout à fait possible de faire apparaître cette nouvelle fonction par une opération mathématique (transformée de Legendre), consistant à « échanger » les rôles d'une variable intensive et de la variable extensive « conjuguée » ☞. Nous nous contentons d'une présentation axiomatique.

2.3. Fonction enthalpie

La fonction d'état H , *enthalpie* du système pour lequel la pression doit être définie en tout point et *uniforme*, s'exprime par :

$$H = U + pV$$

p et V désignent respectivement la pression et le volume du système.

Il est clair que H est une *fonction d'état*, homogène de degré 1 des quantités de matière n_k des constituants du système.

En assimilant la petite variation d'enthalpie sur une transformation infinitésimale d'un système et la différentielle de la fonction H , nous pouvons écrire, avec les notations déjà rencontrées :

$$dH = \delta Q + V \cdot dp + (p - p_{\text{ext}}) \cdot dV + \delta W'$$

Transformation isobare

L'intérêt de cette fonction pour le chimiste apparaît si nous considérons une transformation *isobare* d'un système en *équilibre mécanique avec l'extérieur*, sans échange de travail autre que celui des forces de pression ($\delta W' = 0$, transformation dite *thermomécanique*) et où la pression est **uniforme**. Dans ces conditions, la pression p du système est constamment égale à la pression extérieure p_{ext} , elle-même constante.

Il vient alors la relation : $dH = \delta Q_P$, l'indice P rappelant le caractère isobare de la transformation. Nous en déduisons immédiatement que le transfert thermique avec l'extérieur pour une transformation isobare est égal à la variation de l'enthalpie du système au cours de la transformation :

Transformation thermomécanique isobare

Le transfert thermique entre système et extérieur, lors d'une transformation thermomécanique isobare est égal à la variation d'enthalpie du système.

$$Q_P = \Delta H$$

Potentiel enthalpie : transformation monobare

Le chimiste travaille fréquemment sur un système en équilibre, dans l'état initial et dans l'état final, avec un réservoir de pression (et de température) qui est l'atmosphère. Si la pression extérieure reste constante pendant la transformation, elle est dite *monobare*.

Dans le cas où la pression du système n'est pas uniforme, l'usage de la fonction enthalpie le long de la transformation est impossible. Il est alors intéressant de définir la fonction *potentiel enthalpie* notée \tilde{H} , par la relation :

$$\tilde{H} = U + p_{\text{ext}}V$$

Considérons alors une transformation monobare d'un système (indépendamment de ce qui se passe au cours de la transformation proprement dite). Nous avons la relation :

$$\Delta H = \Delta U + p_{\text{fin}}V_{\text{fin}} - p_{\text{in}}V_{\text{in}}. \text{ Or } p_{\text{fin}} = p_{\text{in}} = p_{\text{ext}}, \text{ ce qui entraîne :}$$

$$\Delta H = \Delta U + p_{\text{ext}}\Delta V = \Delta\tilde{H}$$

D'autre part, pour une transformation thermomécanique, la variation infinitésimale du potentiel enthalpie, assimilée à sa différentielle, s'écrit : $d\tilde{H} = dU + p_{\text{ext}}dV = \delta Q$. Nous en déduisons la relation essentielle : $Q = \Delta\tilde{H} = \Delta H$

Transformation thermomécanique monobare

Le transfert thermique entre système et extérieur, lors d'une transformation thermomécanique monobare entre deux états d'équilibre pneumatique du système et de l'extérieur, est égal à la variation d'enthalpie du système, calculée entre les états extrêmes.

$$Q = \Delta\tilde{H} = \Delta H$$

Le résultat établi pour une transformation isobare est donc conservé si la transformation n'est que monobare. Par conséquent, pour calculer le transfert thermique entre le système et l'extérieur sur une transformation monobare, nous pourrions toujours faire le calcul sur la transformation isobare hypothétique réalisée entre les mêmes états extrêmes.

NOTE : si la transformation n'est pas isobare ou si la pression n'est pas uniforme dans le système, il est impossible d'étudier l'évolution de l'enthalpie en fonction de l'avancement de la transformation. Ne sont définies que les valeurs de l'enthalpie dans les états extrêmes. La seule fonction utilisable sur le chemin parcouru est le potentiel enthalpie.

Par exemple, un système en réaction chimique, en équilibre dans les états extrêmes avec l'atmosphère (considérée comme réservoir de pression), a une variation d'enthalpie égale au transfert thermique vers l'extérieur, même si la transformation chimique est trop brutale pour que la pression soit définie et uniforme au cours de l'évolution.

- REMARQUE : conformément aux deux lois de Joule, l'énergie interne *molaire* et l'enthalpie *molaire* d'un gaz parfait ne dépendent que de sa température.

Bien entendu, l'enthalpie et l'énergie interne du système dépendent aussi des quantités de matière des constituants.

3. SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation et d'équivalence. Son application stricte permettrait d'affirmer qu'il est possible de transformer intégralement de l'énergie thermique en énergie mécanique. Or l'expérience courante montre que cette assertion est fautive.

Illya Prigogine, physicochimiste belge, 1917-2003, reçut le Prix Nobel de chimie 1977 pour sa contribution à l'étude de la thermodynamique des systèmes.

De même le premier principe ne peut à lui seul expliquer nombre de phénomènes, comme par exemple l'expansion spontanée d'un gaz et non l'inverse, le fait que certaines réactions chimiques ont lieu dans un sens et non dans l'autre : il ne permet pas, en particulier, d'expliquer pourquoi on n'engendre pas de l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique en salant sa soupe...

Il est donc nécessaire d'introduire un second principe, principe *d'évolution* celui-là, qui complète le premier. Nous nous contentons d'en donner une formulation axiomatique, dans la présentation de Prigogine de façon à obtenir le plus rapidement possible une expression directement utilisable par le chimiste.



3.1. Définitions complémentaires

État d'équilibre

Un *état d'équilibre* du système est un état où les propriétés intensives et extensives sont *invariantes dans le temps*. Il s'agit bien entendu d'une *invariance macroscopique* (nous ne nous préoccupons pas de ce qui se passe au niveau microscopique ou mésoscopique).

➤ REMARQUE : *a priori*, un tel état ne peut être atteint qu'au bout d'un temps infini.



ATTENTION ! Il faut bien faire la différence avec un système en état *stationnaire* pour lequel les variables d'état restent constantes alors qu'ont lieu des transferts de matière et/ou d'énergie. Ainsi, un organisme vivant peut être considéré en état stationnaire mais n'est en équilibre avec l'extérieur qu'à son décès.

Transformation réversible, transformation irréversible

Une *transformation réversible* est constituée par une *suite infinie d'états d'équilibre* infiniment voisins.



ATTENTION ! Ne pas confondre les caractères *réversible* et *renversable* d'une transformation. Réversibilité implique renversabilité, l'inverse est faux.

Pour une telle transformation, dans un des états intermédiaires, une modification infinitésimale d'un paramètre fait évoluer le système dans une certaine direction, la modification inverse permettant le retour à l'état précédent.

Il est possible de proposer d'autres formulations de la réversibilité :

- les équations décrivant l'évolution du système sont invariantes par changement de t en $-t$,
- si le système subit une transformation réversible pour aller de A à B, il est possible de retourner de B en A en repassant par les *mêmes* états intermédiaires, avec les mêmes transferts énergétiques réalisés en sens inverse.

Une transformation ne possédant pas ces propriétés est une transformation *irréversible*. Il est clair que la réversibilité est un cas limite, inaccessible dans la pratique.

Prenons un exemple, la solidification isotherme et isobare de l'eau liquide. À la température de 0°C , sous pression de un bar, la transformation *peut être rendue réversible* (par passage à la limite) car le solide et le liquide sont en *équilibre* permanent. Un retrait infinitésimal d'énergie thermique permet la solidification d'un peu de liquide et l'apport d'énergie thermique permet la fusion du solide.

En revanche, la même opération réalisée à une température de -10°C est une transformation irréversible car le liquide n'est pas stable à cette température. La transformation n'est alors pas une suite d'états d'équilibre.

3.2. Fonction entropie

Le second principe de la thermodynamique postule l'existence d'une fonction d'état S , appelée *entropie*⁽³⁾ du système. Cette fonction est une grandeur *extensive*, donc homogène de degré 1 des quantités de matière n_k du système.

La variation d'entropie ΔS d'un système fermé au cours d'une transformation quelconque peut se décomposer en la somme de deux termes :

- un terme d'échange thermique avec l'extérieur, noté S_E et
- un terme relatif aux échanges internes au système, noté S_I .

Le second principe de la thermodynamique s'exprime alors comme suit :

Second principe de la thermodynamique

La grandeur S_I ne peut pas être négative. Elle est :

- **nulle** si la transformation est *réversible*,
- **strictement positive** si la transformation est *irréversible*.

Le terme S_I est alors appelé « entropie créée » ou « création d'entropie ».

⁽³⁾ Le mot *entropie* a été forgé par le physicien Rudolf Clausius (1822–1888), d'après le mot grec τροπή qui signifie transformation. Clausius a volontairement recherché l'analogie linguistique entre les mots *entropie* et *énergie*.

Considérons le cas particulier d'un système *fermé*, de température *uniforme*, subissant une transformation infinitésimale. La variation d'entropie δS s'identifie au premier ordre avec la différentielle dS et s'écrit comme précédemment $dS = \delta_e S + \delta_i S$. Le premier terme est relatif aux échanges thermiques entre le système et l'extérieur, le second aux phénomènes *internes au système*. La grandeur $\delta_i S$ est une forme différentielle qui est :

- strictement positive si la transformation est irréversible,
- nulle si la transformation est réversible.

Dans le cas où le système est en contact avec un thermostat de température uniforme T_{ext} , situation que nous rencontrons fréquemment puisqu'un grand nombre de transformations chimiques sont effectuées au contact de l'atmosphère, nous pouvons écrire, pour cette évolution que nous qualifions de *monotherme* :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta_i S$$

où δQ représente le transfert thermique reçu de l'extérieur par le système.

Si la transformation est réversible chaque état est, en particulier, un état d'équilibre *thermique* et, tout au long de la transformation, la température interne du système est égale à la température de l'extérieur. De même, l'équilibre mécanique doit être constamment établi entre le système et l'extérieur. Le terme de création d'entropie est nul et nous pouvons alors écrire la relation classique de thermodynamique :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

Rappelons différents facteurs d'irréversibilité : frottement mécanique, hystérésis, phénomènes de viscosité, effet Joule, hétérogénéité de température, *hétérogénéité de concentration* et *réaction chimique spontanée*⁽⁴⁾.

3.3. Applications

Transformations d'un système isolé

Nous déduisons immédiatement du second principe que l'entropie d'un système isolé, pour lequel le terme S_E est nul, ne peut que croître ou rester constante.

En outre, il est impossible d'aller d'un état initial donné vers un état final donné à la fois par une transformation réversible et par une transformation irréversible : en effet, dans le premier cas, la variation d'entropie du système serait nulle, dans le second cas elle serait positive. Comme la variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi, il y aurait alors contradiction.

Transformation monotherme d'un système non isolé

⁽⁴⁾ La transformation spontanée n'a bien entendu lieu qu'à la condition nécessaire que la vitesse d'évolution ne soit pas trop faible. N'oublions pas que nous ne tenons absolument pas compte ici des phénomènes cinétiques !

Plaçons-nous dans le cas d'un système subissant une transformation monotherme à température extérieure T_{ext} constante, entre deux états d'équilibre.

Si la transformation est *réversible*, alors $\delta_i S = 0$ et $dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}}$.

La variation d'entropie du système sur cette transformation réversible est donc égale à :

$$\Delta S_{\text{rév}} = \frac{Q_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}}$$

Si la transformation est *irréversible*, nous avons $\delta_i S > 0$ et le second principe pour

une transformation monotherme se traduit par la relation $dS_{\text{irr}} > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}}$.

La variation d'entropie du système vérifie alors la relation $\Delta S_{\text{irr}} > \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}}$.

Comme elle ne dépend pas du chemin suivi, nous avons $\Delta S_{\text{irr}} = \Delta S_{\text{rév}}$ et nous en déduisons la relation : $Q_{\text{irr}} < Q_{\text{rév}}$

Par ailleurs, la variation d'énergie interne du système est indépendante de la nature de la transformation, ce qui nous permet d'écrire $Q_{\text{irr}} + W_{\text{irr}} = Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}}$. Nous en déduisons la relation $W_{\text{irr}} > W_{\text{rév}}$ entre les travaux pour les deux transformations.

Plaçons-nous alors dans le cas où le système (moteur) cède du travail à l'extérieur et en reçoit de l'énergie thermique. Dans ces conditions, le transfert thermique est positif et le travail est négatif. Nous constatons que le travail fourni par le système, mesuré par la valeur absolue de W , est d'autant plus élevé que la transformation se rapproche de la réversibilité.

➤ REMARQUE : il est clair que la réaction chimique spontanée entre corps est un phénomène de nature essentiellement irréversible. Pour exprimer la variation d'entropie d'un système subissant une telle transformation, nous effectuons le calcul sur un chemin réversible amenant du même état initial au même état final.

NOTE : en thermodynamique statistique, l'entropie est introduite comme une mesure du « désordre » spatial et énergétique d'un système. Elle est reliée au nombre de micro-états que peut prendre le système. Le second principe de la thermodynamique traduit alors, pour un système isolé, la tendance à l'augmentation naturelle du désordre spatial et/ou énergétique.

3.4. Troisième principe de la thermodynamique

✂ Walter Hermann Nernst, 1864-1941, physico-chimiste allemand, prix Nobel de Physique en 1920.

Le troisième principe de la thermodynamique, ou principe de Nernst ✂, indique que l'entropie de tout corps *pur solide, cristallisé dans un système parfait*, est nulle au zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$).

Ceci se traduit, dans l'approche statistique, par le fait que le système ne peut occuper qu'un seul état à cette température.



W. H. Nernst

Puisqu'il existe une origine des entropies et que la dépendance par rapport à T de l'entropie est connue, nous sommes capables de calculer numériquement l'entropie d'un corps pur à toute température. Pour cela, nous imaginons une suite de transformations réversibles amenant le corps de l'état $(T = 0, V, p)$ à l'état (T, V, p) . Ces transformations sont des échauffements réversibles ou des changements d'états réversibles. Connaissant la dépendance des capacités thermiques molaires par rapport à la température, ainsi que les grandeurs de changement d'état, nous pouvons accéder (du moins sur le plan théorique car les calculs ne sont pas souvent réalisables de façon exacte) à l'entropie molaire du composé dans l'état désiré. Cette entropie est baptisée *entropie molaire absolue* du composé.

4. FONCTIONS ÉNERGIE ET ENTHALPIE LIBRES

La fonction entropie, introduite par le second principe, s'avère en général peu pratique à manier pour le chimiste. En effet l'entropie, nous le verrons, ne s'exprime pas naturellement en fonction de la température et de la pression, paramètres intensifs faciles à mesurer.

C'est pourquoi nous introduisons de nouvelles fonctions, notamment la fonction enthalpie libre G , qui est construite pour s'exprimer canoniquement à l'aide de ces deux paramètres intensifs.

4.1. Évolution monotherme monobare d'un système

Considérons un système *fermé* Σ , de *composition invariable*, pouvant échanger :

- le travail utile W' avec un système mécanique parfait (subissant des transformations adiabatiques réversibles donc, notamment, sans transfert thermique avec le système),
- l'énergie thermique — le transfert thermique reçu par le système étant noté Q_Σ — et le travail des forces de pression W_{FP} avec un réservoir parfait de pression et de température (ne subissant que des transformations réversibles). Pour le chimiste, ce réservoir est en général l'atmosphère.

L'ensemble $E = \{\text{système } \Sigma + \text{système mécanique } A + \text{réservoir } R\}$ est *isolé*.

Transformation monotherme monobare quelconque

Considérons une transformation quelconque, réversible ou irréversible *au sein de* Σ , *entre deux états d'équilibre pneumatique et thermique de* E . La température et la pression extérieures sont maintenues constantes pendant toute la transformation.

L'application des deux principes de la thermodynamique fournit les relations suivantes :

$$\Delta S_E = S_1 \geq 0$$

$$\Delta U_\Sigma = W' + W_{FP} + Q_\Sigma$$

Nous allons traduire la première condition. Pour cela, il nous faut exprimer la variation d'entropie du système E, qui peut être décomposée en trois termes :

$$\Delta S_E = \Delta S_A + \Delta S_R + \Delta S_\Sigma$$

Par hypothèse ΔS_A , variation d'entropie au sein du moteur, est nulle. L'échange thermique est réversible (ou peut l'être rendu), ce qui permet de calculer ΔS_R , variation d'entropie au sein du thermostat, par la relation :

$$\Delta S_R = \int_{\text{transf}} \frac{\delta Q_R}{T_R} = \frac{1}{T_{\text{ext}}} Q_R$$

Or le transfert thermique Q_R reçu du système par le réservoir est égal à l'opposé du transfert thermique Q_Σ reçu du réservoir par le système. Nous en déduisons la relation suivante, concernant la valeur de la variation d'entropie du système :

$$\Delta S_\Sigma = \Delta S_E - \Delta S_R = S_1 + \frac{Q_\Sigma}{T_{\text{ext}}}$$

La condition d'évolution s'écrit par conséquent sous la forme :

$$\Delta S_\Sigma - \frac{Q_\Sigma}{T_{\text{ext}}} \geq 0 \quad \text{ou encore :} \quad Q_\Sigma - T_{\text{ext}} \cdot \Delta S_\Sigma \leq 0$$

À l'aide de l'expression issue du premier principe de la thermodynamique, exprimons le transfert thermique Q_Σ : $Q_\Sigma = \Delta U_\Sigma - W' - W_{\text{FP}}$

Le travail des forces de pression W_{FP} est donné par la relation :

$$W_{\text{FP}} = \int_{\text{transf}} -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \Delta V_\Sigma$$

Il vient alors : $Q_\Sigma = \Delta U_\Sigma - W' + p_{\text{ext}} \Delta V_\Sigma = \Delta \tilde{H}_\Sigma - W' = \Delta H_\Sigma - W'$

Nous en déduisons la relation suivante :

**Condition d'évolution spontanée du système
pour une transformation monotherme monobare**

$$\Delta \tilde{H}_\Sigma - W' - T_{\text{ext}} \cdot \Delta S_\Sigma \leq 0$$

Transformation monotherme monobare, thermomécanique

Dans ce cas le travail utile est nul. Nous obtenons la nouvelle condition d'évolution :

**Condition d'évolution spontanée du système pour une
transformation monotherme monobare purement chimique**

$$\Delta \tilde{H}_\Sigma - T_{\text{ext}} \cdot \Delta S_\Sigma \leq 0$$

4.2. Fonction « potentiel enthalpie libre »

Définition

Considérons la fonction thermodynamique suivante, définie pour tout état du système (mais liée à la transformation considérée – par l'intermédiaire des grandeurs caractéristiques du thermostat et du réservoir de pression – comme l'était le potentiel enthalpie) :

Potentiel enthalpie libre

$$\tilde{G}_{T_{\text{ext}}, p_{\text{ext}}} = \tilde{H}_{p_{\text{ext}}} - T_{\text{ext}} \cdot S = U - T_{\text{ext}} \cdot S + p_{\text{ext}} \cdot V$$

Expression particularisée du second principe

À l'aide de cette fonction nous obtenons une nouvelle traduction du second principe de la thermodynamique, dans le cas qui nous intéresse :

Transformation monotherme monobare thermomécanique

La variation du potentiel enthalpie libre entre les deux états d'équilibre thermique et pneumatique du système avec l'extérieur, pour une transformation monotherme monobare sans travail autre que celui des forces de pression, ne peut pas être positive.

Plus précisément :

- **Si la transformation est non réversible (cas général) : $\Delta \tilde{G}_{\Sigma} < 0$**
- **Si la transformation est réversible (cas limite) : $\Delta \tilde{G}_{\Sigma} = 0$ et le potentiel enthalpie libre est constant.**

Une telle fonction thermodynamique, qui décroît pendant la transformation, est appelée « potentiel thermodynamique ».

De façon analogue, il est démontré dans le cours de physique que, pour une transformation monotherme isochore (à volume constant), c'est la fonction potentiel énergie libre $\tilde{F}_{T_{\text{ext}}} = U - T_{\text{ext}} \cdot S$ qui est un potentiel thermodynamique.

Nous disposons désormais de nouvelles fonctions thermodynamiques pour traduire le second principe de la thermodynamique, lors d'une transformation monotherme. Elles ont l'avantage sur la fonction entropie d'être caractéristiques du système pour une transformation donnée (alors que le second principe, traduit à l'aide de la fonction entropie, s'appliquait au sur-système comprenant l'extérieur du système considéré).

Système subissant une transformation monotherme monobare

Dans ce cas, la traduction du second principe de la thermodynamique est la suivante :

Transformation monotherme monobare

La variation du potentiel enthalpie libre pour une transformation monotherme monobare est inférieure ou égale au travail utile.

$$\Delta \tilde{G}_\Sigma - W' \leq 0$$

Considérons un système « moteur », fournissant un travail utile ($W' < 0$) à l'extérieur. Le travail utile maximal lors d'une transformation monotherme monobare est, par conséquent, égal, en valeur absolue, à l'opposé de la variation du potentiel enthalpie libre qui est aussi appelée *exergie*.

4.3. L'enthalpie libre, la fonction du chimiste

Définitions

☞ Josiah Willard Gibbs, 1839-1903, physicien américain, célèbre pour ses travaux en thermodynamique.

Pour un système où la température et la pression sont définies en tout point et uniformes, nous définissons l'enthalpie libre G – ou fonction de Gibbs – et l'énergie libre – ou fonction de Helmholtz ☞ – par les relations :

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

$$F = U - TS$$

Ces deux fonctions sont de toute évidence des fonctions d'état, homogènes de degré 1 des quantités de matière n_k des constituants du système. Leur dimension est celle d'une énergie et leur unité, le joule.

NOTE : dans les ouvrages anglo-saxons, l'enthalpie libre s'appelle « free energy » et l'énergie libre F est notée A .

Système de composition constante

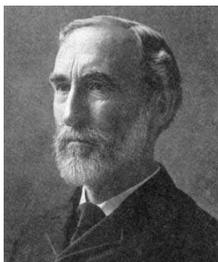
La différentielle de l'enthalpie libre s'exprime sous la forme suivante :

$$dG = dU - TdS - SdT + Vdp + pdV$$

Pour un système de composition fixée, ne subissant que des transformations thermomécaniques, l'identité thermodynamique $dU = TdS - pdV$ nous permet d'écrire $dG = -SdT + Vdp$, ce qui montre que température et pression sont les variables *canoniques* pour la fonction G . Nous pouvons alors exprimer les dérivées partielles de $G(T, p)$ par rapport à ces variables :

$$G'_T = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \qquad G'_p = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

La fonction G peut donc aisément s'exprimer à l'aide des paramètres intensifs T et p et des quantités de matière comme seuls paramètres extensifs.



Hermann Ludwig Helmholtz, 1821-1894, physicien allemand.



Système de composition variable

Pour un système dont la composition peut varier, il est nécessaire de définir les dérivées partielles des fonctions d'état par rapport aux quantités de matière n_k des différents constituants. Nous posons ainsi :

$$G'_{n_k} = \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, p, n_j, j \neq k}$$

Cette grandeur est appelée « potentiel chimique du constituant B_k dans le mélange ». Nous reviendrons dans les chapitres suivants sur l'étude complète du potentiel chimique, cas particulier de *grandeur molaire partielle*.

La différentielle de l'enthalpie libre s'exprime alors, pour un système de composition variable, sous la forme :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k$$

4.4. Transformation monotherme monobare

Transformation quelconque

Dans ce cas, en reprenant les notations de la sous-section 4.1, nous observons que, dans l'état initial et dans l'état final, l'enthalpie libre du système est, de toute évidence, égale au potentiel enthalpie libre $[(T_\Sigma)_{\text{in}} = T_{\text{ext}} = (T_\Sigma)_{\text{fin}}$ et $(p_\Sigma)_{\text{in}} = p_{\text{ext}} = (p_\Sigma)_{\text{fin}}$]. La variation d'enthalpie libre du système au cours de la transformation est, de toute évidence, égale à la variation du potentiel enthalpie libre :

$$\Delta \tilde{G}_\Sigma = \Delta G_\Sigma$$

Le second principe de la thermodynamique peut donc se traduire à l'aide de la fonction enthalpie libre, lorsque le système subit une transformation monotherme monobare, sous la forme :

Transformation monotherme monobare

La variation d'enthalpie libre pour une transformation monotherme monobare est inférieure ou égale au travail utile.

$$\Delta G_\Sigma - W' < 0$$

Transformation monotherme monobare purement chimique

Si la transformation est, en outre, purement chimique, nous obtenons une nouvelle traduction du second principe, ne faisant intervenir que des variables caractéristiques du système :

Transformation monotherme monobare purement chimique

La variation d'enthalpie libre du système ne peut être positive lors d'une transformation spontanée. Plus précisément :

- Si la transformation est irréversible : $\Delta G_{\Sigma} < 0$ et l'enthalpie libre ne peut que décroître.
- Si la transformation est réversible : $\Delta G_{\Sigma} = 0$ et l'enthalpie libre est constante.

Ce résultat est valable quelle que soit la nature (réversible ou irréversible) de la transformation monotherme monobare au sein de Σ , réalisée entre deux états d'équilibre du système et de l'extérieur.

➤ REMARQUE : l'évolution de E est automatiquement irréversible si T_{Σ} est différente de T_{ext} car il y a hétérogénéité de température au sein de E.

$$\Delta G_{\Sigma} = \Delta \tilde{G}_{\Sigma} = -T_{\text{ext}} \cdot S_1$$



ATTENTION ! Par la suite, nous nous placerons fréquemment dans le cas idéalisé de transformations isothermes et isobares. En effet, les variations des grandeurs thermodynamiques sont identiques sur les transformations isotherme et isobare d'une part, monotherme et monobare d'autre part, entre deux états extrêmes identiques d'équilibre pneumatique et thermique du système avec l'extérieur. Ainsi nous pourrions étudier l'évolution de l'enthalpie libre le long de l'évolution, sans devoir nous contenter de la variation de cette grandeur entre les états extrêmes. Si tel n'est pas le cas, les raisonnements devront être conduits à l'aide du potentiel enthalpie libre.

4.5. Expression des différentielles des fonctions d'état

Pour un système de composition fixée, nous obtenons aisément les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + Vdp & dF &= -SdT - pdV \\ dH &= TdS + Vdp & dU &= TdS - pdV \end{aligned}$$

Dans le cas d'un système de composition variable, ces relations font intervenir le potentiel chimique sous la forme :

$$\begin{aligned} dG &= -S dT + V dp + \sum_k \mu_k dn_k & dF &= -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k & dU &= TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

Il apparaît donc que le potentiel chimique μ_k est la dérivée partielle par rapport à la quantité de matière du constituant B_k de toute fonction d'état exprimée dans ses variables canoniques :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,p,n_j,j \neq k} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_j,j \neq k} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{S,p,n_j,j \neq k} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S,V,n_j,j \neq k}$$

4.6. Relations de Gibbs-Helmholtz

D'après les relations précédentes et en utilisant la définition de G , nous pouvons écrire les deux relations suivantes dites de Gibbs-Helmholtz :

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,composition} \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{G}{T} \right] \right)_{p,composition} = -\frac{H}{T^2}$$

5. AFFINITÉ CHIMIQUE D'UN SYSTÈME EN RÉACTION

5.1. Définition

Considérons un système dont l'évolution de la composition n'est régie que par une seule équation de réaction, écrite sous la forme compacte :

$$0 = \sum_k \nu_k B_k$$

L'avancement est noté ξ . Nous obtenons la relation :

$$dG = -SdT + Vdp + \left(\sum_k \nu_k \mu_k \right) d\xi$$

La grandeur $\left(\sum_k \nu_k \mu_k \right)$ représente alors la dérivée partielle G'_ξ de l'enthalpie libre $G(T, p, \xi)$ par rapport à l'avancement.

Affinité chimique d'un système en réaction

Par définition, nous appelons *affinité chimique d'un système en réaction* la grandeur \mathcal{A} définie par la relation :

$$\mathcal{A} = -G'_\xi = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \sum_k \nu_k \mu_k$$

5.2. Expression différentielle des fonctions d'état

Pour le système chimique défini précédemment, il vient aisément, à l'aide des relations établies à la sous-section 4.5 :

$$\begin{aligned}dG &= -S dT + V dp - \mathcal{A} \cdot d\xi & dF &= -SdT - pdV - \mathcal{A} \cdot d\xi \\dH &= TdS + Vdp - \mathcal{A} \cdot d\xi & dU &= TdS - pdV - \mathcal{A} \cdot d\xi\end{aligned}$$

L'affinité chimique apparaît donc, dans tous les cas, comme l'opposée de la dérivée par rapport à l'avancement de chaque fonction d'état, exprimée dans ses variables canoniques :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V}$$

Dans le cas d'une transformation *isotherme isobare* d'un système dont l'évolution de la composition est régie par la seule équation de réaction précédente, nous obtenons la relation :

$$dG = \left(\sum_k \nu_k \mu_k\right) d\xi = -\mathcal{A} \cdot d\xi$$

L'enthalpie libre G est par conséquent la fonction du chimiste puisque la majorité des transformations effectuées sont monothermes monobares et peuvent donc être modélisées par des transformations isothermes isobares.

Désormais nous nous plaçons, sauf indication contraire, dans le cas exclusif de transformations isothermes et isobares, purement chimiques. L'évolution de la composition du système est décrite par une seule équation de réaction, dont l'avancement est noté ξ .

5.3. Critère d'évolution spontanée du système modèle en réaction chimique

Considérons l'évolution spontanée d'un système subissant une transformation *isotherme isobare*, dont la composition est régie par une seule équation de réaction. La variation élémentaire d'enthalpie libre, pour une transformation infinitésimale caractérisée par une variation $d\xi$ de l'avancement, s'écrit au premier ordre $dG = -\mathcal{A} \cdot d\xi$.

L'enthalpie libre ne pouvant augmenter dans cette transformation, nous écrivons le critère d'évolution spontanée pour ce système :

**Transformation isotherme isobare
d'un système en réaction chimique**

$$\mathcal{A} \cdot d\xi \geq 0$$

Autrement dit, il nous suffit de connaître le *signe de l'affinité chimique* du système pour prévoir son évolution à partir d'un état donné :

- si $\mathcal{A} > 0$, l'évolution se fait avec une augmentation de l'avancement, donc dans le sens faisant évoluer la réaction de la gauche vers la droite (sens 1),
- si $\mathcal{A} < 0$, l'évolution se fait avec une diminution de l'avancement, donc dans le sens faisant évoluer la réaction de la droite vers la gauche (sens 2),
- si l'affinité chimique est nulle dans l'état initial, le système est en équilibre et il n'y a pas d'évolution macroscopique.



ATTENTION ! Il ne s'agit ici que de prévisions thermodynamiques : si une évolution a lieu, elle ne peut se réaliser que dans un certain sens. Mais nous savons bien que ces considérations doivent être tempérées par des considérations d'ordre cinétique. Il faut que la vitesse de la transformation prévue ne soit pas nulle.

- REMARQUE : nous pouvons accéder à la création d'entropie au sein du système dans le cas d'un processus chimique spontané en utilisant l'expression de la différentielle de G dans le cas d'un processus thermomécanique, isotherme et isobare : $dG = -T_{\text{ext}} \cdot \delta_1 S$

Il nous reste donc à apprendre à calculer l'affinité chimique du système et pour cela, à exprimer le potentiel chimique de chacun des composants. C'est l'objet des chapitres suivants.

NOTE : signalons qu'il est possible, dans le cas d'un système subissant une réaction d'oxydoréduction, d'accéder directement à la valeur de l'affinité chimique, sans passer par l'expression explicite des potentiels chimiques des constituants. Ce point sera abordé au chapitre 8.

5.4. Détermination de l'état final

L'état *final* pour une transformation d'un système, spontanée, isotherme et isobare, purement chimique, est donc caractérisé par le *minimum de son enthalpie libre*. Deux possibilités se présentent :

- soit l'enthalpie libre ne peut plus diminuer car l'un des composants du système a été épuisé lors de la transformation (il s'agit du réactif limitant). Un simple bilan de matière suffit à la détermination « technique » de l'état final.
- soit le minimum mathématique de la fonction G est atteint. Dans le cas d'un système en réaction chimique, dont l'évolution de la composition peut être définie par une seule équation de réaction, nous traduirons cette relation par l'ensemble des deux conditions :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} \geq 0$$

La première relation peut encore s'écrire : $\mathcal{A}(T, p, \xi) = 0$

Les deux situations seront rencontrées dans les chapitres suivants du cours de thermodynamique chimique. Nous verrons notamment que la première situation ne peut être atteinte que dans le cas d'un système hétérogène.

5.5. Expression du potentiel chimique

Dans cette sous-section, nous ne faisons que donner des résultats qui seront démontrés dans le chapitre suivant.

De façon générale, le potentiel chimique d'un constituant physico-chimique B_k s'exprime comme la somme de deux termes :

- un premier terme qui ne dépend que de la température et de l'état d'agrégation du constituant, noté $\mu^\circ(T)$ ou $\mu^\ominus(T)$ [prononcer « mu standard »], représentant le potentiel chimique du constituant dans ce qui est appelé « l'état standard » du constituant physico-chimique, à la température T ,
- et un second terme qui dépend éventuellement des variables de description du système : pression, température, fraction molaire du ou des constituants. Ce terme est écrit sous la forme logarithmique $RT \ln \beta_k$

Pour que la grandeur β_k ait une expression simple dans le cas des systèmes modèles (phases condensées pures, phase gazeuse parfaite et solution aqueuse infiniment diluée), il est souvent nécessaire de considérer un état standard assez exotique, parfois même totalement inaccessible expérimentalement. Mais la simplicité de manipulation de ces grandeurs standard compense largement la complexité théorique qui y conduit...

Ainsi, l'état standard d'un soluté dans un solvant S est l'état où le soluté est seul, infiniment dilué dans le solvant S, mais pris à la concentration standard $c^\ominus = 1,0 \dots \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, sous la pression standard $p^\circ = 1,0 \dots \times 10^5 \text{ Pa}$, à la température T considérée.

La grandeur β_i , souvent appelée *activité* du constituant (à tort pour un gaz), dépend du modèle de description du système chimique. Le tableau de la page suivante rassemble les différentes situations que nous serons amenés à étudier et qui seront détaillées dans le chapitre suivant.

Ainsi nous allons pouvoir exprimer l'affinité chimique du système en réaction sans avoir à expliciter la nature des espèces.

5.6. Affinité chimique du système en réaction

Nous repartons de l'expression générale de l'affinité chimique :

$$\mathcal{A} = -\sum v_k \mu_k(T, p, \xi)$$

À l'aide de l'expression générale du potentiel chimique, nous obtenons :

$$\mathcal{A} = -\sum v_k \left[\mu_k^\circ(T) + RT \ln \beta_k(T, p, \xi) \right]$$

Regroupons les termes de même nature. Il vient la relation :

$$\mathcal{A} = -\left[\sum v_k \mu_k^\circ(T) \right] - RT \ln \left\{ \prod \beta_k(T, p, \xi)^{v_k} \right\}$$

Le premier terme représente la valeur de l'affinité chimique quand tous les constituants sont pris dans leur état standard. Il est appelé *affinité chimique standard* et noté comme précédemment $\mathcal{A}^\circ(T)$ – prononcer « A standard ». Il dépend de la température, de l'équation choisie pour décrire le comportement du système et, bien entendu, de la nature des états standard, donc éventuellement du solvant si le système comporte des solutés.

L'expression générale de l'affinité est par conséquent : $\mathcal{A} = \mathcal{A}^\circ(T) - RT \ln \Pi$ où Π représente le « quotient de réaction », qui dépend des variables de description du système et de la modélisation adoptée. Dans certains cas (notamment lorsque le système ne contient que des phases condensées ou lorsque tous les constituants sont pris dans leur état standard, le quotient de réaction est égal à 1 et l'affinité chimique se réduit à l'affinité standard.

Le chapitre suivant est dédié à l'étude du potentiel chimique, dans les situations les plus simples. Dans le chapitre 3, nous allons voir le rôle central que joue cette grandeur dans l'étude des systèmes en réaction chimique. Nous reviendrons notamment sur l'étude faite en PCSI sur les échanges thermiques dans un système en réaction. Nous verrons que des grandeurs tabulées permettent de calculer l'affinité chimique standard pour toute équation de réaction. Une fois la modélisation du système effectuée, le calcul de l'affinité ne pose alors plus que des problèmes techniques et la prévision de l'évolution du système peut se faire. Ces notions seront mises en application sur l'exemple de la pyrométallurgie.

<i>état physique</i>	<i>expression du potentiel chimique</i>	<i>comportement limite</i>	<i>état standard</i>
corps pur en phase condensée de volume molaire nul	$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T)$		corps pur, sous pression standard à la température T
corps pur en phase condensée de volume molaire faible	$\mu_i(T, p) \approx \mu_i^\circ(T)$		corps pur, sous pression standard à la température T
corps pur gazeux parfait	$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ}$		corps pur gazeux, parfait, sous pression standard, à la température T
corps pur gazeux	$\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f(T, p)}{p^\circ}$	$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f(T, p)}{p} = 1$	corps pur gazeux, parfait, sous pression standard, à la température T
gaz parfait en mélange parfait de gaz parfaits	$\mu_i(T, p, \{n_k\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}$		corps pur gazeux, parfait, sous pression standard, à la température T
Composé en phase condensée homogène de volume nul	$\mu_i(T, p, \{n_k\}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \gamma_i x_i$	$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$	corps pur, sous pression standard à la température T
solvant	$\mu_w(T, p, \{n_k\}) \approx \mu_w^\circ(T)$		solvant pur, sous pression standard à la température T
soluté en solution aqueuse très diluée	$\mu_i(T, p, \{n_k\}) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ}$		soluté infiniment dilué dans l'eau à concentration unitaire sous pression standard, à la température T
soluté en solution aqueuse diluée	$\mu_i(T, p, \{n_k\}) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{\gamma'_i c_i}{c^\circ}$	$\lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma'_i = 1$	soluté infiniment dilué dans l'eau à concentration unitaire sous pression standard, à la température T

Tableau 1.1 – Expressions du potentiel chimique et nature de l'état standard