

Chimie

tout-en-un

l'intègre

TOUT-EN UN

PCIPC*

BRUNO **FOSSET**
JEAN-BERNARD **BAUDIN**
FRÉDÉRIC **LAHITÈTE**

Chimie

tout-en-un

3^E ÉDITION

DUNOD

Conception et création de couverture : Atelier 3+

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2013, 2015, 2017

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076631-4

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| 1 Outils pour la thermodynamique chimique | 1 |
| 1 Premier et second principes appliqués à la chimie | 1 |
| 1.1 Description d'un système thermodynamique | 1 |
| 1.2 Rappels sur les fonctions à plusieurs variables | 4 |
| 1.3 Premier principe de la thermodynamique | 5 |
| 1.4 Second principe de la thermodynamique | 7 |
| 1.5 Les fonctions d'état utilisées | 10 |
| 2 Le potentiel chimique du corps pur | 14 |
| 2.1 Description thermodynamique d'un corps pur | 14 |
| 2.2 Cas d'un système ouvert | 17 |
| 2.3 Entropie molaire absolue | 24 |
| 2.4 Capacités thermiques molaires | 26 |
| 2.5 Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances | 30 |
| 2.6 Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur | 31 |
| 3 Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur | 35 |
| 3.1 Condition d'équilibre de phase | 35 |
| 3.2 Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON | 40 |
| 3.3 Représentation graphique des équilibres | 45 |
| 4 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange | 47 |
| 4.1 Définition du potentiel chimique | 47 |
| 4.2 Relations entre grandeurs molaires partielles | 49 |
| 4.3 Équilibre de phase | 51 |
| 4.4 Expressions du potentiel chimique | 53 |
| Synthèse | 56 |
| Activité documentaire : l'osmométrie | 57 |
| Exercices | 67 |
| 2 Équilibres chimiques | 85 |
| 1 Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique | 85 |
| 1.1 Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique | 85 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|------------|
| 1.2 | Application du second principe à un système siège d'une réaction chimique | 87 |
| 1.3 | Relation entre affinité chimique et fonctions d'état usuelles | 88 |
| 1.4 | Évolution d'un système et signe de l'affinité | 90 |
| 1.5 | Affinité chimique et potentiel chimique : opérateur de LEWIS | 90 |
| 2 | Constante d'équilibre | 92 |
| 2.1 | Expression des potentiels chimiques | 92 |
| 2.2 | Expression de l'affinité chimique | 94 |
| 2.3 | Constante d'équilibre standard | 95 |
| 2.4 | Influence de la température sur la constante d'équilibre | 96 |
| 2.5 | Relations entre grandeurs standard de réaction | 98 |
| 2.6 | Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique | 104 |
| 3 | Utilisation de données thermodynamiques | 110 |
| 3.1 | Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298\text{ K}$ | 110 |
| 3.2 | Calcul de l'enthalpie standard de réaction | 111 |
| 3.3 | Enthalpie standard de liaison | 114 |
| 3.4 | Enthalpie réticulaire (compléments) | 118 |
| 4 | Optimisation d'un procédé chimique | 120 |
| 4.1 | Objectifs | 120 |
| 4.2 | Mesure du déplacement de l'équilibre | 120 |
| 4.3 | Paramètres influençant la position d'un équilibre | 120 |
| 4.4 | Équilibre chimique et rupture d'équilibre | 124 |
| 4.5 | Optimisation des paramètres intensifs (T et p) | 125 |
| 4.6 | Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel | 128 |
| 4.7 | Au-delà de la thermodynamique | 131 |
| | Synthèse | 133 |
| | Exercices | 135 |
| 3 | Diagrammes binaires liquide/vapeur | 201 |
| 1 | Principes de construction d'un diagramme binaire | 201 |
| 1.1 | Variance et phases présentes | 201 |
| 1.2 | Grandeurs représentées | 203 |
| 1.3 | Théorème des moments chimiques | 205 |
| 2 | Étude expérimentale des systèmes liquide/vapeur | 209 |
| 2.1 | Méthodes d'étude | 209 |
| 2.2 | Types de diagrammes obtenus | 210 |
| 2.3 | Utilisation de ces diagrammes | 213 |
| 2.4 | Cas particulier du point azéotropique (homoazéotrope) | 213 |
| 2.5 | À propos de la variance | 214 |
| 3 | Études théoriques des diagrammes isobares (compléments) | 215 |
| 3.1 | Étude des mélanges idéaux | 215 |
| 3.2 | Étude des mélanges réels | 218 |
| 4 | Application des diagrammes : distillation fractionnée | 220 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.1 | Dispositifs expérimentaux | 220 |
| 4.2 | Purification d'un mélange idéal | 222 |
| 4.3 | Purification d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à maximum | 223 |
| 4.4 | Purification d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à minimum | 224 |
| 4.5 | Distillation simple | 224 |
| 4.6 | Distillation sous pression réduite | 225 |
| 5 | Diagrammes binaires liquide/liquide/vapeur | 225 |
| 5.1 | Diagrammes binaires liquide/liquide | 225 |
| 5.2 | Changement d'état liquide/vapeur | 228 |
| 5.3 | Utilisation du diagramme binaire : liquides non miscibles | 230 |
| 5.4 | Équation des courbes de rosée (complément) | 231 |
| 5.5 | Lecture d'un diagramme binaire avec miscibilité partielle | 233 |
| | Synthèse | 235 |
| | Activité documentaire : séparation des constituants du pétrole | 236 |
| | Exercices | 239 |
| 4 | Diagrammes binaires liquide/solide | 257 |
| 1 | Analyse thermique. Étude expérimentale | 257 |
| 1.1 | Allure des courbes de refroidissement | 257 |
| 1.2 | Interprétation qualitative des courbes de refroidissement | 258 |
| 1.3 | Modélisation des systèmes | 258 |
| 1.4 | Autres méthodes expérimentales | 262 |
| 2 | Observation des diagrammes | 263 |
| 2.1 | Vocabulaire | 264 |
| 2.2 | Diagrammes binaires à un seul fuseau | 264 |
| 2.3 | Diagrammes à deux fuseaux | 267 |
| 2.4 | Non-miscibilité à l'état solide | 268 |
| 2.5 | Miscibilité partielle à l'état solide | 270 |
| 2.6 | Existence de composés définis | 270 |
| 2.7 | Composé défini et théorème des moments | 274 |
| 3 | Études théoriques (compléments) | 276 |
| 3.1 | Une phase solide mélange solide idéal et une phase liquide mélange idéal | 276 |
| 3.2 | Deux phases solides non miscibles et une phase liquide mélange idéal | 278 |
| | Synthèse | 282 |
| | Activité documentaire : conglomerats et racémates | 282 |
| | Exercices | 286 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction | 313 |
| 1 | Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction | 313 |
| 1.1 | Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge . | 313 |
| 1.2 | Réactions d'oxydoréduction | 316 |
| 1.3 | Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction | 320 |
| 1.4 | Application de l'enthalpie libre standard électrochimique à l'étude des réactions en solution | 323 |
| 2 | Cinétique des réactions d'oxydoréduction | 327 |
| 2.1 | Générateurs et récepteurs | 327 |
| 2.2 | L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction . | 328 |
| 2.3 | Montage à trois électrodes | 329 |
| 2.4 | Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques . . . | 331 |
| 2.5 | Utilisation des courbes intensité-potentiel | 339 |
| 2.6 | Oxydation et réduction de l'eau solvant | 344 |
| 2.7 | Choix des électrodes pour une électrolyse préparative | 345 |
| 2.8 | Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques | 349 |
| | Synthèse | 351 |
| | Activité documentaire : la corrosion | 352 |
| | Exercices | 360 |
| 6 | Le modèle quantique de l'atome | 419 |
| 1 | Description quantique de l'électron | 419 |
| 1.1 | Dualité onde-corpuscule en chimie | 419 |
| 1.2 | Fonction d'onde Ψ | 420 |
| 1.3 | Principe d'indétermination de HEISENBERG | 427 |
| 2 | L'atome d'hydrogène : étude quantique | 428 |
| 2.1 | Expression de la fonction d'onde électronique | 428 |
| 2.2 | Nombres quantiques (rappels et compléments) | 429 |
| 2.3 | Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$ | 432 |
| 3 | Fonctions d'onde des ions hydrogénoïdes | 434 |
| 3.1 | Obtention de fonctions réelles | 434 |
| 3.2 | Normalisation des fonctions | 434 |
| 3.3 | Représentations de $R(r)$ | 435 |
| 3.4 | Densité radiale de probabilité de présence, rayon orbitalaire | 436 |
| 3.5 | Étude des orbitales s, p, d . Représentations | 439 |
| 3.6 | Représentation conventionnelle des orbitales atomiques | 443 |
| 4 | Atomes polyélectroniques : orbitales atomiques | 444 |
| 4.1 | Nécessité d'approximation | 444 |
| 4.2 | Orbitales de SLATER | 446 |
| 4.3 | Spin de l'électron (Rappels et compléments) | 448 |
| 4.4 | Configuration électronique des atomes et des ions (rappels) | 449 |
| 4.5 | Évolutions observées dans la classification périodique | 452 |
| | Synthèse | 456 |

| | |
|---|------------|
| Exercices | 458 |
| 7 Orbitales moléculaires | 469 |
| 1 But recherché, approximations fondamentales | 469 |
| 1.1 Approximation de BORN-OPPENHEIMER | 470 |
| 1.2 Approximation monoélectronique (cas de la molécule) | 470 |
| 1.3 Combinaison linéaire d'orbitales atomiques | 471 |
| 2 Interaction de deux orbitales atomiques | 472 |
| 2.1 Déterminant séculaire, énergie des orbitales moléculaires | 473 |
| 2.2 Forme analytique des orbitales moléculaires | 474 |
| 2.3 Utilisation de l'interprétation probabiliste et de la symétrie | 475 |
| 3 L'ion moléculaire H_2^+ et molécule H_2 | 477 |
| 3.1 Représentation des fonctions φ_+ et φ_- , symétrie | 477 |
| 3.2 État liant, état antiliant | 478 |
| 3.3 Énergie des orbitales, diagramme d'interaction | 480 |
| 3.4 Interaction de deux orbitales atomiques d'énergie différente | 486 |
| 4 Molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période | 487 |
| 4.1 Généralisation des résultats précédents | 487 |
| 4.2 Construction des orbitales moléculaires | 490 |
| 4.3 Diagramme corrélé (approfondissement) | 494 |
| 5 Application : molécule diatomique hétéronucléaire | 496 |
| 5.1 Interactions entre orbitales atomiques d'énergie différente, orbitales non liantes | 497 |
| 5.2 Tracé du diagramme d'interaction, interprétation | 497 |
| 5.3 Diagramme d'interaction du monoxyde de carbone | 498 |
| 6 Analyse expérimentale des orbitales moléculaires | 500 |
| 6.1 Spectroscopie de photoélectrons (principe) | 500 |
| 6.2 Spectroscopie de photoélectrons à rayons X | 501 |
| 7 Orbitales associées à des molécules complexes | 502 |
| 7.1 Présentation de la méthode des fragments | 502 |
| 7.2 Premières mises en œuvre de la méthode | 503 |
| 7.3 Approche numérique, obtention de la forme des orbitales moléculaires | 507 |
| 7.4 Orbitales frontalières | 509 |
| Synthèse | 510 |
| Activité documentaire : bandes d'énergie | 511 |
| Exercices | 518 |
| 8 Chimie organométallique | 547 |
| 1 Généralités | 547 |
| 1.1 Les complexes de métaux de transition | 547 |
| 1.2 Histoire et perspectives de la chimie organométallique | 548 |
| 1.3 Géométries des complexes | 549 |
| 1.4 Décompte électronique : modèle ionique | 550 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|--|------------|
| 2 | Orbitales d'un complexe octaédrique ML_6 | 552 |
| 2.1 | Ligands σ -donneurs intervenant par une seule orbitale | 552 |
| 2.2 | Complexe ML_4 plan carré dérivé d'un complexe octaédrique | 562 |
| 2.3 | Interactions π | 563 |
| 2.4 | Complexes π , modèle de DEWAR-CHAT-DUNCANSON | 569 |
| 3 | Activité catalytique des complexes métalliques | 572 |
| 3.1 | Addition oxydante et élimination réductrice | 572 |
| 3.2 | Insertion et désinsertion | 575 |
| 3.3 | Substitution de ligands | 576 |
| 3.4 | Catalyseur et précurseur de catalyseur | 577 |
| 3.5 | Applications : étude de cycles catalytiques | 578 |
| | Synthèse | 583 |
| | Activité documentaire : la chimie bioinorganique | 584 |
| | Exercices | 590 |
| 9 | Réactivité | 617 |
| 1 | Description microscopique de l'acte élémentaire | 617 |
| 1.1 | Surfaces d'énergie potentielle d'une réaction chimique | 617 |
| 1.2 | Chemin d'énergie minimale et coordonnée réactionnelle | 619 |
| 1.3 | État de transition et complexe activé | 621 |
| 1.4 | Principe de réversibilité microscopique | 621 |
| 2 | Théorie de l'état de transition | 623 |
| 2.1 | Hypothèse de non-retour | 624 |
| 2.2 | Hypothèse du quasi-équilibre | 626 |
| 2.3 | Hypothèse de séparation des mouvements | 628 |
| 2.4 | Calcul de la constante de vitesse | 629 |
| 2.5 | Validité de la théorie de l'état de transition | 631 |
| 2.6 | Cas des réactions en solution, traitement thermodynamique | 633 |
| 2.7 | Signification des paramètres d'activation ΔH^{\ddagger} et ΔS^{\ddagger} | 635 |
| 3 | Postulat de HAMMOND | 639 |
| 3.1 | Application aux réactions simples | 640 |
| 3.2 | Application aux réactions complexes | 642 |
| 3.3 | Postulat de HAMMOND et interprétation de la réactivité | 643 |
| 4 | Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique | 645 |
| 4.1 | Position du problème | 645 |
| 4.2 | Réaction aux temps courts | 645 |
| 4.3 | Réaction aux temps longs | 646 |
| 5 | Sélectivité des réactions chimiques | 649 |
| 5.1 | Les différents types de sélectivité | 649 |
| 5.2 | Interprétation cinétique de la sélectivité | 650 |
| 6 | Méthode des orbitales frontalières | 652 |
| 6.1 | Position du problème | 652 |
| 6.2 | Principe de la méthode des orbitales frontalières | 653 |
| 6.3 | Applications de la méthode des orbitales frontalières | 656 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 6.4 | Limites du modèle | 663 |
| 6.5 | Mise en oeuvre de la méthode des orbitales frontalières | 664 |
| 7 | Présentation des mécanismes réactionnels | 665 |
| 7.1 | Modes de présentation de la chimie organique | 665 |
| 7.2 | Analyser et écrire un mécanisme réactionnel | 668 |
| | Synthèse | 671 |
| | Exercices | 673 |
| 10 | Additions sur les hydrocarbures insaturés | 681 |
| 1 | Paramètres physico-chimiques de la liaison C=C | 681 |
| 1.1 | Géométrie | 681 |
| 1.2 | Énergie | 681 |
| 2 | Réactions d'addition électrophile | 682 |
| 2.1 | Présentation | 682 |
| 2.2 | Addition électrophile d'eau : hydratation | 683 |
| 2.3 | Hydroboration-oxydation d'un alcène | 694 |
| 3 | Hydrogénation catalytique des alcènes | 703 |
| 3.1 | Équation de réaction | 703 |
| 3.2 | Stéréosélectivité de la réaction | 703 |
| 3.3 | Catalyse hétérogène | 705 |
| 3.4 | Hydrogénation des alcynes | 707 |
| 4 | Oxydation des dérivés éthyléniques | 708 |
| 4.1 | Époxydation par un peroxyacide | 708 |
| 4.2 | Réactivité des époxydes | 711 |
| | Synthèse | 715 |
| | Exercices | 717 |
| 11 | Réactions d'addition-élimination | 747 |
| 1 | Les acides carboxyliques et leurs dérivés | 747 |
| 1.1 | Structure des acides carboxyliques et dérivés | 748 |
| 1.2 | Réactivité des acides carboxyliques et de leurs dérivés | 749 |
| 2 | Estérification et hydrolyses d'esters | 750 |
| 2.1 | Aspect thermodynamique | 750 |
| 2.2 | Aspect mécanistique | 751 |
| 2.3 | Synthèse des esters à partir des dérivés d'acides | 760 |
| 3 | Synthèse et hydrolyse des amides | 764 |
| 3.1 | Synthèse des amides à partir des dérivés d'acides | 764 |
| 3.2 | Hydrolyse des amides | 766 |
| 4 | Hydrolyse des thioesters | 769 |
| 4.1 | Intérêt des thioesters | 769 |
| 4.2 | Réactivité des thioesters | 770 |
| 5 | Addition-élimination sur un ester | 773 |
| 5.1 | Équation de réaction et conditions opératoires | 773 |
| 5.2 | Mécanisme | 773 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3 | Réaction à basse température | 775 |
| 6 | Interprétation de la réactivité des dérivés d'acides | 775 |
| 6.1 | Réactivité relative vis-à-vis de l'addition nucléophile | 775 |
| 6.2 | Effet de la catalyse acide | 776 |
| 6.3 | Séquence addition-élimination | 777 |
| | Synthèse | 778 |
| | Activité documentaire : la synthèse des protéines | 779 |
| | Exercices | 788 |
| 12 | Additions nucléophiles sur les carbonyles | 819 |
| 1 | Réactivité du groupe carbonyle | 819 |
| 1.1 | Orbitales frontalières du groupe carbonyle | 819 |
| 1.2 | Additions nucléophiles | 825 |
| 1.3 | Réaction avec les amines | 827 |
| 1.4 | Autres nucléophiles | 830 |
| 1.5 | Propriétés acido-basiques du groupe carbonyle | 830 |
| 1.6 | Tautomérie céto-énolique | 832 |
| 2 | Réactions des ions énolates | 834 |
| 2.1 | Orbitales frontalières des ions énolates | 834 |
| 2.2 | C-alkylation | 836 |
| 2.3 | Aldolisation | 840 |
| 3 | Réactifs apparentés aux énolates | 849 |
| 3.1 | Formation de carbanions stabilisés | 849 |
| 3.2 | Réactions avec les carbanions de type énolate | 852 |
| | Synthèse | 857 |
| | Exercices | 859 |
| 13 | Outils et méthodes en synthèse organique | 895 |
| 1 | Présentation de la synthèse organique | 895 |
| 1.1 | Aperçu méthodologique | 896 |
| 1.2 | Rétrosynthèse | 897 |
| 1.3 | Synthèse linéaire et synthèse convergente | 898 |
| 1.4 | Hémisynthèse | 899 |
| 2 | Formation de liaisons C-C | 900 |
| 2.1 | Rappel des méthodes | 901 |
| 2.2 | Addition de MICHAEL | 902 |
| 3 | Formation de liaisons C=C | 904 |
| 3.1 | Rappel des méthodes | 904 |
| 3.2 | Réaction de WITTIG | 906 |
| 3.3 | Réaction de métathèse | 910 |
| 4 | Formation de cycles | 917 |
| 4.1 | Rappel des méthodes | 918 |
| 4.2 | Réaction de cycloaddition de DIELS-ALDER | 918 |
| 5 | Oxydations et réductions | 934 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.1 | Rappels des méthodes | 934 |
| 5.2 | Réduction des dérivés carboxyliques | 935 |
| | Synthèse | 939 |
| | Exercices | 941 |
| 14 | Matériaux polymères | 983 |
| 1 | Présentation des polymères | 983 |
| 1.1 | Macromolécules et polymères | 983 |
| 1.2 | Originalité de la physico-chimie des polymères | 984 |
| 1.3 | Types de polymères et classifications | 985 |
| 2 | Chimie structurale des polymères | 985 |
| 2.1 | Définitions de base | 985 |
| 2.2 | Organisations structurales des unités | 989 |
| 2.3 | Diversification des structures | 994 |
| 2.4 | Interactions entre chaînes | 996 |
| 2.5 | Modèle de la pelote statistique | 999 |
| 3 | Masses molaires des polymères | 999 |
| 3.1 | Originalité des polymères | 999 |
| 3.2 | Masse moléculaire moyenne en nombre | 1000 |
| 3.3 | Masse moléculaire en masse | 1000 |
| 3.4 | Détermination des masses moléculaires moyennes \overline{M}_n et \overline{M}_w | 1001 |
| 3.5 | Polymolécularité | 1004 |
| 4 | États physiques des polymères | 1005 |
| 4.1 | Originalité des polymères | 1006 |
| 4.2 | Cristallinité des polymères | 1006 |
| 4.3 | L'état vitreux et la transition vitreuse | 1008 |
| 4.4 | État caoutchoutique | 1014 |
| 5 | Propriétés mécaniques | 1017 |
| 5.1 | Comportement mécanique des polymères thermoplastiques | 1018 |
| 5.2 | Utilisation des polymères | 1020 |
| | Synthèse | 1022 |
| | Exercices | 1024 |

Outils pour la thermodynamique chimique



L'objectif de ce chapitre est d'élaborer, à partir des connaissances acquises en thermodynamique, les outils nécessaires pour l'application de la thermodynamique à la chimie. C'est donc l'occasion de revoir quelques concepts fondamentaux : premier et second principes, variables usuelles, fonctions d'état utiles pour le chimiste, notion de pression, extensivité et intensivité, critères d'évolution spontanée d'un système. Nous introduirons ensuite le concept fondamental de **potentiel chimique**, d'abord dans le cadre d'un corps pur, puis dans le cas d'un mélange.

1 Premier et second principes appliqués à la chimie

1.1 Description d'un système thermodynamique

Système et Univers

La thermodynamique a pour objectif l'étude de l'échange d'énergie et de matière entre certaines parties de l'Univers.

L'**Univers** est l'ensemble de l'espace et de la matière accessible à notre connaissance. Nous privilégions parfois l'étude d'une partie de l'Univers, que nous appellerons **système**. Le reste de l'Univers est l'**extérieur du système**.

Un système peut *a priori* échanger matière et énergie avec le reste de l'Univers. Un **système isolé** n'échange ni matière ni énergie. Un **système fermé** n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie.

Il existe plusieurs façons d'échanger de l'énergie :

- par **transfert thermique** (flamme, résistance chauffante) ;
- par travail des forces de pression, que l'on conseille désormais d'appeler **transfert mécanique** (le système est, par exemple, un gaz contenu dans un récipient de volume variable et un opérateur extérieur exerce une force qui se traduit par une diminution de volume) ;
- par travail des forces électriques appelé **transfert électrique** (charge d'un condensateur qui stocke sous forme d'énergie électrostatique l'énergie délivrée par un générateur) ;
- par **transfert électromagnétique** (tout ou partie d'un rayonnement électromagnétique incident est transféré à la matière).

Un **système ouvert** peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.

Variables d'état et fonctions d'état

La thermodynamique est une branche de la physique qui reconnaît que le comportement collectif d'un très grand nombre de particules (dont l'ordre de grandeur est celui de la constante d'AVOGADRO soit 10^{23} mol^{-1}) est en partie décrit par un très faible nombre de variables (quelques unités). Ces variables n'ont pas toutes la même origine ou le même statut. Il est très utile de les classer et de connaître même de façon approchée leur signification physique. Nous réserverons de façon assez arbitraire le nom de variable d'état à des grandeurs physiques assez facilement mesurables par des appareils de mesure. Voici ci-dessous les principales, tout en reconnaissant d'emblée que leur introduction est plus délicate que cela peut apparaître à première vue.

- Le **volume** : cette notion est géométrique ; c'est la mesure de l'espace euclidien occupé par le système étudié ;
- la **quantité de matière** : c'est une mesure du nombre de particules contenues dans le système. Le chimiste utilise la mole comme unité (1 mol contient $6,02 \cdot 10^{23}$ particules) ; si le système est constitué de plusieurs espèces chimiques, il faut préciser la quantité de matière de chaque espèce ;
- la **pression** : cette grandeur est nécessaire pour caractériser les échanges d'énergie possibles entre sous-systèmes ; ceux-ci étant d'une part la surface d'un solide et d'autre part un fluide (liquide ou gaz) ;
- la **température** : nous nous contenterons pour l'instant d'une approche relativement intuitive qui admet l'existence d'une valeur commune d'équilibre à deux sous-systèmes qui sont en contact et en équilibre.

Description microscopique de la pression

La description microscopique de l'existence de la grandeur pression s'explique par le fait que les particules de fluide n'occupent pas de position fixe dans l'espace. Ceci se traduit par une action mécanique de ces particules sur les parois. Les particules de fluide qui rebondissent sur la paroi subissent donc une force et, selon le principe de l'action et de la réaction, exercent une force sur celle-ci.

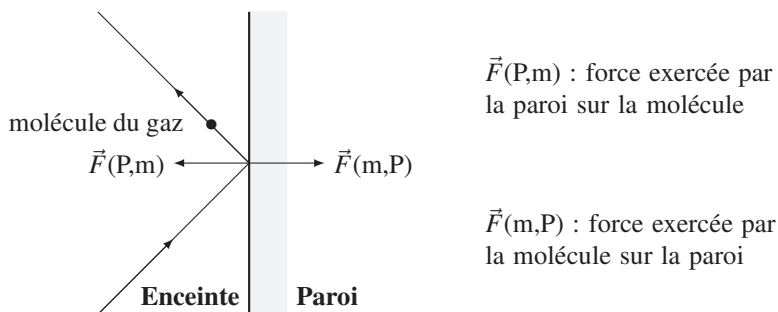


FIGURE 1.1 – Échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi

Dans le référentiel lié à la paroi, si le fluide n'a pas de mouvement macroscopique par rapport à la paroi, la contrainte exercée est normale à la paroi et, en l'absence de viscosité, la pression s'identifie à la force par unité de surface exercée sur la paroi (voir figure 1.1). La pression est

une grandeur assez facilement mesurable au moyen d'un manomètre.

La pression est une grandeur profondément thermodynamique, c'est-à-dire liée au fait que le système est constitué d'un très grand nombre de particules et que la grandeur pression résulte d'une moyenne statistique des **échanges de quantité de mouvement** pour de très nombreux chocs. Cette description microscopique justifie le mot pression cinétique parfois rencontré pour décrire ce phénomène.

Principe zéro

Pour la température, la mise en contact de deux corps formant un système globalement isolé se traduit par l'existence au bout d'un temps suffisant d'une grandeur commune aux deux sous-systèmes, mesurable par des dispositifs expérimentaux appelés **thermomètres**, et qui utilisent les variations de certaines propriétés des corps purs ou des mélanges (masse volumique, résistance électrique, *etc.*). Cette constatation est connue sous le nom de **principe zéro** de la thermodynamique. Il est bien sûr insuffisant de définir une grandeur par l'instrument de mesure associé. Ce point sera repris ultérieurement après avoir introduit l'entropie. Cette introduction reconnaît simplement le caractère facilement repérable de la température.

Fonctions d'état

L'étude thermodynamique des systèmes nécessite d'introduire des fonctions qui dépendent des paramètres d'état. Ces fonctions sont appelées **fonctions d'état**. Les variations de ces fonctions dépendent de la variation des variables d'état (appelées parfois paramètres d'état).

Extensivité et intensivité

Il est utile, en thermodynamique, de classer les grandeurs caractéristiques d'un système en deux catégories : les grandeurs **extensives** et les grandeurs **intensives**. Une grandeur intensive est indépendante de la quantité de matière du système. Citons par exemple : la température et la pression.

Définition

Une **grandeur extensive** est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système.

Soit un système S obtenu par la réunion de deux sous-systèmes S_A et S_B de même nature. La grandeur X est dite extensive si et seulement si :

$$X(S) = X(S_A \cup S_B) = X(S_A) + X(S_B).$$



Dans la définition précédente, union ne signifie pas mélange. En effet, les deux sous-systèmes doivent être de nature identique (même composition, même température, même pression). La notion de mélange s'applique à deux parties de l'Univers qui initialement ne sont pas identiques (par exemple le mélange d'eau pure avec de l'éthanol pur). Dans ce cas, l'additivité des grandeurs extensives n'est pas assurée (le volume après mélange n'est pas égal à la somme des volumes avant mélange).

L'extensivité d'une grandeur n'est pas une évidence et l'attribution de cette propriété résulte souvent d'une approximation, en général très bien vérifiée.

1.2 Rappels sur les fonctions à plusieurs variables

La plupart des systèmes thermodynamiques sont décrits par des grandeurs qui dépendent de plusieurs variables. Il est donc nécessaire d'avoir quelques connaissances sur les propriétés mathématiques des fonctions à plusieurs variables, en particulier sur leur comportement différentiel. Les deux notions à maîtriser sont celles de différentielle et de dérivée partielle.

Différentielle et dérivée partielle

Considérons une fonction $f(x, y, z)$ des variables x, y et z . La différentielle df de cette fonction s'écrit :

$$df = f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz.$$

Qualitativement, la différentielle df de la fonction $f(x, y, z)$ est la petite (infinitésimale) variation de la grandeur f quand on fait varier simultanément les variables x, y et z de façon infinitésimale de dx, dy et dz .

La grandeur $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ est appelée dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x , les autres variables dont la fonction dépend sont bloquées (= considérées comme des constantes). Ces variables sont indiquées en indice (ici y et z).

Exemple

Considérons la fonction qui, à un point M de l'espace affine, repéré par ses coordonnées cartésiennes, associe sa distance au point origine. Cette fonction s'écrit :

$$f(M) = f(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Pour calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$, on considère les grandeurs y et z comme des constantes et nous avons :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{1}{2} \frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}.$$

Nous avons de façon similaire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

et la différentielle df s'écrit :

$$df = \frac{xdx + ydy + zdz}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}.$$

Théorème de SCHWARZ

Si la fonction admet des dérivées secondes croisées (ce qui sera toujours vrai dans les cas étudiés ici), les dérivées croisées ont un sens et le résultat ne dépend pas de l'ordre dans lequel on effectue la dérivation, soit :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} \right)_{x,z}$$

dans le cas du couple de variables (x,y) valable aussi pour les variables (y,z) et (x,z) . Ainsi, si nous écrivons une différentielle sous la forme :

$$df = P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz$$

les fonctions P , Q et R vérifient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_{y,z}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial R}{\partial x} \right)_{y,z}, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial R}{\partial y} \right)_{x,z}.$$

Ceci constitue le théorème de SCHWARZ. La différentielle df d'une fonction d'état vérifie ce théorème.

1.3 Premier principe de la thermodynamique

Ce principe traduit le principe de conservation de l'énergie.

Énoncé

Définition

Le **premier principe de la thermodynamique** postule l'existence, pour tout système, d'une variable extensive E appelée énergie, qui est conservée lorsque le système est isolé.

Il est utile de distinguer trois contributions à l'énergie :

$$E = E_{\text{cin}} + E_{\text{pot}} + U$$

- E_{cin} désigne l'**énergie cinétique macroscopique** du système : elle est donc liée au choix du référentiel d'étude ;
- E_{pot} désigne l'**énergie potentielle macroscopique** du système. C'est, par exemple, l'énergie potentielle de gravitation ;
- la grandeur U désigne les **énergies cinétique et potentielle microscopiques** dues aux particules constitutives de la matière : le découplage entre une contribution collective, macroscopique, liée au choix du référentiel d'étude et une contribution individuelle microscopique n'est pas si simple à mettre en œuvre. Chaque particule est en mouvement et possède donc une énergie cinétique ; les différentes particules sont soumises éventuellement à des forces de la part des autres particules (dans un solide, dans un gaz réel). L'énergie potentielle dont dérivent ces forces d'interaction contribue à la grandeur U . Celle-ci est appelée **énergie interne**.

Expression différentielle

Lorsque le système n'est pas isolé, le transfert d'énergie au système se traduit par une variation de l'énergie E . Ce transfert peut se traduire par la modification de la vitesse du centre de masse du système (contribution du terme E_{cin}), par la modification de l'énergie potentielle (par exemple de l'altitude du centre de masse dans un champ de pesanteur) ou par variation de l'énergie interne U .

Nous nous placerons désormais dans le cas où l'apport d'énergie se traduit par la seule variation de U . Il existe différentes formes d'énergie s'échangeant entre le système et le milieu extérieur :

1. Transfert mécanique (travail des forces pressantes du milieu extérieur)

Soit δW le travail élémentaire des forces pressantes lié à une variation dV du volume du système :

$$\delta W = -p_{\text{ext}}dV.$$

On remarquera que cette contribution se traduit par la variation d'un autre paramètre extensif (ici le volume).

2. Transfert thermique (chaleur)

Il existe aussi (au moins) une autre possibilité de modifier l'énergie interne du système, sans modifier le volume. Ceci est obtenu par un transfert thermique et peut correspondre à une augmentation de température.

3. Autres formes d'énergie

Des systèmes thermodynamiques peuvent échanger d'autres formes d'énergie avec l'extérieur. Nous noterons $\delta W'$ ces contributions élémentaires à la variation de l'énergie interne. Si le système étudié est une pile connectée à un générateur de force électromotrice E_{gen} , le travail élémentaire fourni par le générateur au système lorsque la charge traversée est dq est :

$$\delta W' = E_{\text{gen}}dq.$$

De façon générale, ces contributions élémentaires s'écrivent :

$$\delta W' = A_j dx_j$$

où A_j est une **force généralisée** et dx_j la variation infinitésimale d'une grandeur extensive, grandeur dite conjuguée de la force généralisée A_j . Malgré son nom, une force généralisée n'est pas nécessairement homogène à une force (grandeur intensive). L'expression différentielle du premier principe s'écrit donc :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q + \delta W' && \text{pour une transformation infinitésimale} \\ \text{et } \Delta U &= W + Q + W' && \text{pour une transformation non-infinitésimale} \end{aligned}$$



Les différentes notations doivent être utilisées à bon escient :

- la notation d est réservée à la différentielle d'une fonction d'état. dX représente la variation infinitésimale d'une grandeur X qui est une fonction d'état ;
- la notation δ représente la variation infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas une fonction d'état (transfert mécanique, transfert thermique) ;
- la notation Δ représente la variation non infinitésimale d'une fonction d'état (entre un état initial et un état final) ;
- la notation $\frac{\partial}{\partial x}$ est réservée à la dérivée partielle de la fonction d'état par rapport à la variable x (il faut préciser la ou les variables bloquées lors de cette opération). Ce n'est pas un infiniment petit.

1.4 Second principe de la thermodynamique

C'est un **principe d'évolution** qui rend compte de l'évolution des systèmes thermodynamiques (sous des contraintes extérieures fixées) vers des états particuliers appelés états d'équilibre.

Énoncé

Définition

Pour tout système isolé, il existe une fonction d'état extensive qui ne peut que croître. Cette grandeur, notée usuellement S , est appelée **entropie**.

Les états d'équilibres des systèmes isolés sont ceux correspondant à l'entropie maximale. On admettra que l'ensemble de l'Univers est isolé et qu'il suffit, pour étudier un système non isolé d'appliquer le principe précédent à l'ensemble :

$$\{ \text{système} \cup \text{extérieur} \} = \text{Univers.}$$

Expression différentielle

Soit un système fermé en contact avec l'extérieur. La variation infinitésimale d'entropie du système s'écrit comme la contribution de deux termes :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$ est l'entropie d'échange, due à l'existence de transferts thermiques :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

où δQ est le transfert thermique reçu à travers la paroi limitant le système de l'extérieur et T_{ext} la température de cette frontière. Le terme de **création d'entropie** $\delta_i S$ est positif ou nul (l'égalité correspond aux transformations réversibles) :

$$\delta_i S \geq 0$$

c'est sous cette forme que nous écrirons souvent le second principe. Le terme d'entropie d'échange est de signe quelconque.

Transformations quasi statiques, transformations réversibles

La thermodynamique que nous étudions ici est essentiellement une théorie des états d'équilibre et des transformations qui font passer le système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final après modification de contraintes extérieures où d'un état initial hors équilibre vers un état final d'équilibre.

Parmi toutes les transformations possibles, certaines sont particulièrement importantes : il s'agit des transformations quasi statiques et des transformations réversibles :

- **transformations quasi statiques** : une transformation quasi statique est une transformation au cours de laquelle le système passe par une suite d'états d'équilibre infiniment proches avec le milieu extérieur ;
- **transformations réversibles** : un système subit une transformation réversible s'il revient à son état initial quand on décrit une transformation quasi statique suivie de la transformation quasi statique décrite dans le sens opposé.

Ces deux définitions sont illustrées et éclairées par les exemples suivants.

Transformations mécaniquement irréversibles

Soit un cylindre placé dans un champ de pesanteur, d'axe vertical et fermé par un piston mobile de masse m_0 , se déplaçant sans frottement (voir figure 1.2). Le cylindre contient un gaz parfait. Les parois du cylindre et le piston sont supposés athermanes (pas de transfert thermique).



FIGURE 1.2 – Exemple de transformation (a) irréversible par modification brutale d'une contrainte extérieure et (b) réversible par modification quasi statique d'une contrainte extérieure

Soit p_0 la pression extérieure, la pression initiale dans le cylindre est donc :

$$p_1 = p_0 + \frac{m_0 g}{S}.$$

On pose en une fois une masse m sur le piston. À l'évidence, la transformation n'est pas quasi statique car au début de la transformation, la pression intérieure est p_1 tandis que la pression extérieure est p_2 avec :

$$p_2 = p_1 + \frac{mg}{S}.$$

La différence entre les deux pressions se traduit par l'existence d'une force non infinitésimale qui se traduit par une accélération du piston.

Transformations thermiquement irréversibles

Un bloc métallique porté à une température uniforme T_1 est plongé dans de l'eau de température uniforme T_0 avec $\frac{(T_1 - T_0)}{T_0}$ non négligeable devant 1. Le système évolue vers la température uniforme T_2 . Cette évolution est non quasi statique (donc non réversible) car il y a une différence non infinitésimale de température à la frontière système/extérieur.

Pour effectuer une transformation réversible, la condition nécessaire qui doit être remplie est le caractère quasi statique de la transformation.

- Dans le cas de la masse posée sur le piston, effectuer la transformation de façon quasi statique, c'est ajouter des incréments de masse dm tels que $dm/m_0 \ll 1$ avec $\Sigma dm = m$.
- Dans le cas du bloc métallique porté à la température finale T_2 , il est possible d'imaginer une façon d'agir qui serait réversible : considérons un très grand nombre de thermostats de températures infiniment proches, le premier étant à la température T_1 et le dernier à la température T_2 . La transformation qui porte le bloc métallique de T_1 à T_2 s'effectue par la plongée dans les thermostats successifs. Cette fois-ci, la différence de température entre le système et l'extérieur est un infiniment petit ($dT/T \ll 1$). Il suffit d'inverser le sens de parcours des thermostats pour revenir à l'état initial.



Dans les propositions précédentes, les modèles de transformations réversibles proposés apparaissent clairement comme des situations limites où l'écart des paramètres (entre la valeur du paramètre du système et le paramètre correspondant de l'extérieur) est infiniment petit (dm tend vers 0, dT tend vers zéro).

Ces modèles sont donc des situations idéales qui ne sont jamais rigoureusement atteintes dans les situations réelles. Il n'en demeure pas moins que ces transformations permettent de calculer des variations de fonctions d'état, variations qui ne dépendent pas du chemin suivi.

Il est important de se convaincre qu'une transformation quasi statique n'est pas forcément réversible. Prenons pour illustrer cette affirmation le cas d'un ressort dont une extrémité est fixe et l'autre soumise à l'action d'un opérateur qui exerce une force de module f (voir figure 1.3).

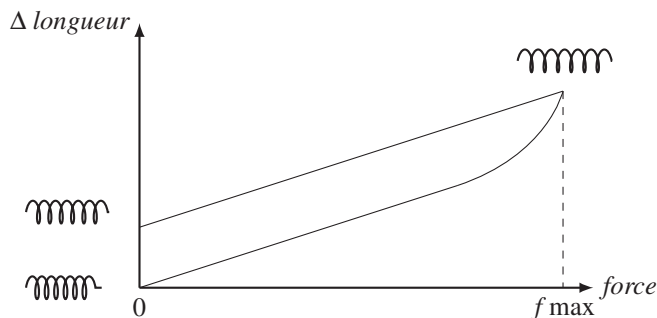


FIGURE 1.3 – Exemple de phénomène d’hystérésis : utilisation d’un ressort en dehors de son domaine d’élasticité

Envisageons une transformation quasi statique qui porte le module de la force de f_1 à f_2 . Tant que le ressort reste dans son domaine d’élasticité, le retour à la contrainte extérieure f_1 se traduit par un retour à l’état initial. En revanche, si au cours de la transformation, on sort du domaine d’élasticité, le retour à f_1 ne rend pas le système à son état initial, même si la transformation est réalisée de manière quasi statique.

De façon générale, les phénomènes dissipatifs (frottements visqueux, frottements solides, effet JOULE, etc.) et d’hystérésis sont source d’irréversibilité. Une transformation irréversible se traduit par l’existence d’une contribution $\delta_i S$ à la variation d’entropie : la variation de l’entropie du système ne se limite pas au seul terme d’échange.

Nous verrons par la suite que la réaction chimique est aussi source d’irréversibilité quand l’avancement de la réaction n’est pas contrôlable à chaque instant de l’évolution par l’opérateur.

En résumé, la création d’entropie est liée soit à une évolution non quasi statique d’un paramètre, soit à l’existence de phénomènes dissipatifs ou d’hystérésis.

1.5 Les fonctions d’état utilisées

Énergie interne et entropie

Il existe, dans la plupart des situations, au moins deux formes de transfert d’énergie qui sont :

- le transfert mécanique dû aux forces de pression :

$$\delta W = -p_{\text{ext}}dV$$

pour une transformation infinitésimale ;

- le transfert thermique, noté δQ pour une variation infinitésimale.

Le premier principe s’écrit alors :

$$dU = \delta Q - p_{\text{ext}}dV.$$

Dans le cas où le système est un générateur ou une pile électrique, nous ajouterons le travail électrique :

$$\delta W' = E_{\text{gen}} dq < 0$$

où E_{gen} est la force électromotrice du générateur (ou de la pile) et $dq < 0$ correspond à la charge qui entre par la borne positive. Dans ce cas, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta Q - p_{\text{ext}} dV + E_{\text{gen}} dq.$$

L'application du second principe permet d'écrire :

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



Il est important de noter que les grandeurs « énergie interne » et « entropie » sont supposées définies même en dehors de l'équilibre.

Autres fonctions rencontrées

Pour des raisons qui apparaîtront clairement lors de l'étude de l'évolution des systèmes sous contraintes extérieures, il est utile d'introduire les fonctions suivantes :

- H : enthalpie $H = U + pV$;
- F : énergie libre ou énergie de HELMHOLTZ $F = U - TS$;
- G : enthalpie libre ou énergie de GIBBS $G = H - TS$.

Caractère extensif des fonctions U , S , H , V , F et G

Les fonctions énergie interne et entropie sont extensives. Le volume d'un système est aussi une fonction extensive. Le produit d'une fonction extensive par une fonction intensive (par exemple la température, la pression) est aussi une fonction extensive. Donc les fonctions enthalpie, énergie libre et enthalpie libre sont aussi des fonctions d'état extensives.

Notion de potentiels thermodynamiques

Énergie potentielle

La notion d'énergie potentielle a été introduite en mécanique. Lorsque le travail des actions mécaniques résultant d'une transformation (modification de la position géométrique du système) est indépendant du chemin suivi (cas des actions conservatives), il est possible d'exprimer le travail des actions mécaniques $\delta W_{\text{méca}}$ comme l'opposée de la variation d'une fonction scalaire de l'espace appelée **énergie potentielle**, notée E_p selon :

$$\delta W_{\text{méca}} = -dE_p.$$

Les positions d'équilibre mécanique correspondent alors aux paramètres géométriques autorisant les *extrema* d'énergie potentielle compatibles avec les contraintes imposées. Par

exemple, pour un point matériel se déplaçant sans frottement sur une trajectoire dans le champ de pesanteur $-g\vec{e}_z$, les positions d'équilibre correspondent aux *extrema* (relatifs ou absolus) de la variable de position z . Les positions d'équilibre stables correspondent aux minima. Cette notion se généralise en thermodynamique.

On appellera **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui, pour certaines contraintes imposées par l'opérateur extérieur, tend vers une valeur minimale lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique.

Il est nécessaire de classer les variables définissant le système en deux catégories :

- les variables qui peuvent être fixées de l'extérieur, comme la température, la pression, le volume, et éventuellement, au moins de façon théorique l'entropie ;
- les variables internes au système qui peuvent évoluer. Le cas qui sera couramment rencontré est l'avancement d'une réaction chimique se déroulant dans le système.

Le choix du potentiel thermodynamique correspondant aux variables extérieures imposées permet donc de prédire l'évolution du système lors de la variation spontanée de la (ou des) variable(s) interne(s).

Cas d'un système évoluant à entropie et volume constants

L'écriture différentielle des deux principes conduit à :

$$\delta Q = T_{\text{ext}}(dS - \delta_1 S) \quad \text{et donc :} \quad dU = T_{\text{ext}}dS - p_{\text{ext}}dV - T_{\text{ext}}\delta_1 S.$$

Pour un système évoluant à S et V fixés, $dS = 0$ et $dV = 0$. Ce qui donne :

$$dU = -T_{\text{ext}}\delta_1 S.$$

Le second principe impose :

$$\delta_1 S \geq 0$$

et donc lors de l'évolution du système, U décroît. L'évolution est terminée, c'est-à-dire l'équilibre est atteint lorsque U est minimale.

Cas d'un système évoluant à entropie et pression constantes

Il est souhaitable ici d'utiliser le caractère constant de la pression à la place de la valeur constante du volume. Afin de trouver la fonction qui joue désormais le rôle équivalent de l'énergie interne dans le cas d'une évolution à entropie et volume fixés, il est logique d'introduire l'**enthalpie** dont la différentielle s'écrit :

$$dH = d(U + pV) = dU + Vdp + pdV.$$

Dans le cas d'un système évoluant à pression extérieure fixée :

$$p = p_{\text{ext}} = \text{constante.}$$

Nous en déduisons :

$$dH = T_{\text{ext}}dS - p_{\text{ext}}dV - T_{\text{ext}}\delta_1 S + Vdp + pdV$$

soit :

$$\begin{aligned}dH &= T_{\text{ext}}dS - p_{\text{ext}}dV - T_{\text{ext}}\delta_i S + Vdp + p_{\text{ext}}dV \\dH &= T_{\text{ext}}dS - T_{\text{ext}}\delta_i S + Vdp.\end{aligned}$$

Pour un système évoluant à entropie constante et à pression constante, $dS = 0$ et $dp = 0$. Nous en déduisons la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = -T_{\text{ext}}\delta_i S.$$

Le caractère positif ou nul du terme de création d'entropie impose donc que l'évolution du système dont la pression et l'entropie sont constantes s'effectue à enthalpie décroissante ($dH \leq 0$).

L'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie est minimale. L'évolution à pression extérieure constante avec égalité de la pression extérieure avec la pression intérieure implique que la transformation est une succession d'équilibres mécaniques.

Cas d'un système évoluant à volume et température constants

Introduisons l'**énergie libre** du système et sa différentielle :

$$\begin{aligned}dF &= d(U - TS) = dU - TdS - SdT \\dF &= T_{\text{ext}}dS - p_{\text{ext}}dV - T_{\text{ext}}\delta_i S - TdS - SdT.\end{aligned}$$

Comme par hypothèse le système évolue à température constante égale à celle de l'extérieur ($T = T_{\text{ext}}$ et $dT = 0$), il vient :

$$dF = -p_{\text{ext}}dV - T_{\text{ext}}\delta_i S.$$

Comme le système évolue à volume constant ($dV = 0$) :

$$dF = -T_{\text{ext}}\delta_i S.$$

L'énergie libre F est donc minimale lorsque le système atteint l'état d'équilibre pour un système évoluant à volume et température constants.

Cas d'un système évoluant à température et pression fixées

Introduisons l'**enthalpie libre** G définie par :

$$G = U + pV - TS$$

et dont la différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned}dG &= d(U + pV - TS) \\&= T_{\text{ext}}dS - p_{\text{ext}}dV - T_{\text{ext}}\delta_i S + pdV + Vdp - TdS - SdT.\end{aligned}$$

En tenant compte de l'évolution à température constante ($dT = 0$) égale à celle de l'extérieur ($T = T_{\text{ext}}$) et à pression constante ($dp = 0$) égale à celle de l'extérieur ($p = p_{\text{ext}}$), l'expression de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -T_{\text{ext}} \delta_i S.$$

L'application du second principe dans ces conditions montre que l'évolution d'un système sous pression et température fixées s'effectue avec décroissance de l'enthalpie libre. L'évolution à température extérieure constante avec égalité de la température extérieure avec la température intérieure implique que la transformation est une succession d'équilibres thermiques. Le programme privilégie ces conditions d'évolution à température et pression extérieures fixées.

Cas d'un système isolé

Ce cas, qui correspond en général à des contraintes extérieures rarement rencontrées pour des systèmes chimiques en évolution, se traite de façon très simple. En l'absence de transfert thermique, la variation d'entropie se limite au terme de création :

$$dS = \delta_i S.$$

Le second principe montre que dans ces conditions l'entropie croît et la fonction $-S$ est donc minimale à l'équilibre.

2 Le potentiel chimique du corps pur

Ce paragraphe est consacré à l'étude d'un corps pur soumis à une ou plusieurs contraintes uniformes et à ses propriétés d'équilibre. Il est l'occasion d'introduire deux notions essentielles en thermodynamique : le potentiel chimique et l'entropie molaire absolue.

2.1 Description thermodynamique d'un corps pur

Quantité de matière

Une propriété importante d'un système est la quantité de matière qu'il contient. L'unité de quantité de matière du système international est la **mole** (symbole : mol) et fait partie des sept grandeurs fondamentales.

Définition

La **constante d'AVOGADRO**, notée \mathcal{N}_A , est égale au nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 g de carbone $^{12}_6\text{C}$. Une mole d'une espèce chimique donnée est constituée de \mathcal{N}_A constituants élémentaires (atomes, molécules, ions ou association d'ions).

Grandeurs molaires

Soit Y une grandeur extensive quelconque (par exemple U, S, V, F, G, H). Cette grandeur Y est proportionnelle à la quantité de matière du système lorsque celui-ci ne comporte qu'un seul constituant.

Soit n la quantité de matière du système. Il est possible de construire pour une grandeur extensive Y quelconque, une grandeur intensive Y_m associée (grandeur molaire) définie par :

$$Y_m = \frac{Y}{n}.$$

Exemple

Un gaz parfait, dont l'équation d'état est $pV = nRT$, est de volume molaire $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$, soit à $T = 298 \text{ K}$ et sous la pression $p = 1 \text{ bar}$:

$$V_m = \frac{8,314 \times 298}{10^5} = 24,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'eau liquide a, en revanche, un volume molaire de $18 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit un milieu environ mille fois plus dense.

Variables d'état

Une fois précisée la quantité de matière présente dans le système à un seul constituant, de quelle information est-il nécessaire de disposer pour connaître le comportement thermodynamique du système ? Cela revient à connaître les **variables d'état** définissant le système. Il n'existe pas de réponse universelle à la question. Cela dépend de la nature physique du système et du degré de précision souhaité.

Deux variables intensives sont en général suffisantes pour décrire les propriétés thermodynamiques de la plupart des corps purs usuels, en tout cas ceux utilisés dans la plupart des réactions chimiques. Ces deux variables peuvent être, par exemple, la **température** et la **pression**. Ces deux paramètres intensifs correspondent aux deux formes d'énergie qu'échangent la plupart des systèmes avec l'extérieur : transfert thermique et transfert mécanique.

Notons que, pour un liquide ou pour un solide, la pression a peu d'influence sur les propriétés thermodynamiques. Si la pression varie assez peu et si on se contente d'une description approchée du système, une grandeur intensive associée à un corps pur solide ou liquide ne dépend que de la température.

Ce choix de deux paramètres intensifs est une approximation. Considérons de l'eau liquide. Cette matière interagit faiblement avec les champs électrique et magnétique. Comme les échanges d'énergie observés lors d'une variation du champ électrique ou du champ magnétique sont très faibles devant ceux mis en jeu pour élever la température de 1 K , l'action de \vec{E} et \vec{B} est en général négligée.

Variables canoniques associées à une fonction d'état

Soit dU la variation infinitésimale de l'énergie interne entre deux états d'équilibre infiniment proches. En l'absence d'hystérésis et de phénomènes dissipatifs, cette variation infinitésimale s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} = TdS - pdV.$$

Si l'état initial et l'état final sont deux états d'équilibre obtenus par variations infinitésimales de paramètres d'état extérieurs, le chemin qui passe de l'un à l'autre ne peut être que parcouru de façon réversible pour le système s'il n'existe pas de phénomène d'hystérésis. Afin de

s'affranchir du caractère extensif des variables U , S et V , divisons par n , la quantité de matière du système :

$$\frac{dU}{n} = T \frac{dS}{n} - p \frac{dV}{n}$$

soit :

$$dU_m = T dS_m - p dV_m.$$

L'**énergie interne molaire** U_m dépend *a priori* de deux variables intensives que nous noterons α et β . Remarquons alors que, parmi les cinq grandeurs U_m , S_m , V_m , T et p , deux servent de paramètres d'état et nous disposons de la relation différentielle issue du premier principe qui relie dU_m , dS_m et dV_m , qui est la relation établie précédemment. Pour connaître les autres variables, il est donc nécessaire de compléter la description par la donnée *a priori* de deux autres équations. Celles-ci peuvent être :

- $p(V_m, T)$ équation d'état ;
- $U_m(T, V_m)$ équation de l'énergie.

Néanmoins, un choix judicieux permet de diminuer le nombre d'équations nécessaires. En effet, si on connaît l'énergie interne molaire $U_m(S_m, V_m)$ en fonction des variables S_m et V_m , la relation entre dU_m , dS_m et dV_m montre :

$$T = \left(\frac{\partial U_m}{\partial S_m} \right)_{V_m} \quad \text{et} \quad p = - \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m} \right)_{S_m}.$$

Les variables S_m et V_m sont pour cela appelées **variables canoniques** (ou **variables naturelles**) associées à la grandeur énergie interne molaire U_m . La donnée de $U_m(S_m, V_m)$ contient l'ensemble de l'information thermodynamique relative au corps pur étudié.

Pour établir les variables canoniques associées à une fonction d'état, il suffit d'écrire la différentielle de cette fonction : les éléments différentiels apparaissent alors clairement comme les variables naturelles associées à la fonction d'état.

Pour l'énergie libre :

$$F = U - TS$$

ce qui donne pour les grandeurs molaires associées :

$$F_m = U_m - TS_m \quad \text{et donc :} \quad dF_m = dU_m - T dS_m - S_m dT$$

ce qui donne après simplification :

$$dF_m = -p dV_m - S_m dT.$$

L'énergie libre molaire a donc les variables canoniques V_m et T .

Pour l'enthalpie :

$$H = U + pV \quad \text{et} \quad H_m = U_m + pV_m$$