

l'intègre

TOUT-EN UN

PSI | PSI*

BRUNO **FOSSET**

JEAN-BERNARD **BAUDIN**

FRÉDÉRIC **LAHITÈTE**

Chimie

tout-en-un

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, 2017

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076980-3

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	Vers la thermodynamique chimique	1
1	Description d'un système thermodynamique	1
1.1	Système et Univers	1
1.2	Variables d'état et fonctions d'état	2
1.3	Extensivité et intensivité	3
2	Rappels sur les fonctions à plusieurs variables	4
2.1	Différentielle et dérivée partielle	4
2.2	Théorème de SCHWARZ	5
3	Premier principe de la thermodynamique	5
3.1	Énoncé	5
3.2	Expression différentielle	6
4	Second principe de la thermodynamique	7
4.1	Énoncé	7
4.2	Expression différentielle	7
4.3	Transformations quasi statiques, transformations réversibles	8
5	Les fonctions d'état utilisées	10
5.1	Énergie interne et entropie	10
5.2	Autres fonctions rencontrées	11
5.3	Notion de potentiels thermodynamiques	11
	Synthèse	15
	Exercices	16
2	Le potentiel chimique du corps pur	19
1	Le potentiel chimique du corps pur	19
1.1	Description thermodynamique d'un corps pur	19
1.2	Cas d'un système ouvert	22
1.3	Entropie molaire absolue	28
1.4	Capacités thermiques molaires	31
1.5	Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances	34
1.6	Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	35
2	Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur	39
2.1	Condition d'équilibre de phase	39

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	45
2.3	Représentation graphique des équilibres	49
	Synthèse	51
	Exercices	52
3	Thermodynamique des systèmes à plusieurs constituants	63
1	Définition du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	63
1.1	Variables de GIBBS	63
1.2	Expression de la différentielle de l'enthalpie libre	64
1.3	Conséquences	65
2	Relations entre grandeurs molaires partielles	66
2.1	En utilisant les relations entre fonctions d'état	66
2.2	À partir du théorème de SCHWARZ	66
2.3	Relation de GIBBS-HELMHOLZ	67
2.4	Relation de GIBBS-DUHEM	68
3	Équilibre de phase	68
3.1	Réunion de deux sous-systèmes	68
3.2	Différentielle de l'enthalpie libre totale	68
3.3	Évolution spontanée d'un système évoluant à température et pression fixées	69
3.4	Évolution spontanée d'un système évoluant sous contraintes extérieures	69
4	Expressions du potentiel chimique	70
4.1	Propriétés générales du potentiel chimique	70
4.2	Constituant d'un mélange de gaz	71
4.3	Constituant très majoritaire en phase condensée	71
4.4	Cas des mélanges idéaux	71
4.5	Cas des solutions diluées	71
4.6	Les potentiels chimiques standard de référence	72
4.7	Limitation des expressions proposées	72
	Synthèse	73
	Exercices	83
4	Équilibres chimiques	91
1	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	91
1.1	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	91
1.2	Application du second principe à un système siège d'une réaction chimique	93
1.3	La création d'entropie due à la réaction chimique	95
1.4	Évolution d'un système et signe de l'enthalpie libre de réaction	97
1.5	Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique : opérateur de LEWIS	98
2	Constante d'équilibre	99
2.1	Expression des potentiels chimiques	99
2.2	Expression de l'enthalpie libre de réaction	102
2.3	Constante d'équilibre standard	102

2.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	103
2.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	105
2.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	111
3	Utilisation de données thermodynamiques	117
3.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298 \text{ K}$	118
3.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	119
3.3	Enthalpie standard de liaison (supplément)	121
3.4	Enthalpie réticulaire (compléments)	125
	Synthèse	128
	Exercices	129
5	Optimisation d'un procédé chimique	173
1	Mesure du déplacement de l'équilibre	173
2	Paramètres influençant la position d'un équilibre	173
2.1	Notion de variance d'un équilibre	174
2.2	Facteurs pratiques à disposition de l'opérateur	177
3	Équilibre chimique et rupture d'équilibre	177
3.1	Exemple de l'oxydation d'un métal (solide ou liquide) par le dioxygène	177
3.2	Intérêt et limitation de la situation de rupture d'équilibre	178
4	Optimisation des paramètres intensifs (T et p)	178
4.1	Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction	178
4.2	Dépendance du quotient de réaction avec l'avancement de la réaction	179
4.3	Influence de la température	180
4.4	Influence de la pression	181
4.5	Principe de modération de LE CHATELIER	182
5	Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel	182
5.1	Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale	182
5.2	Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la composition initiale	183
5.3	Conclusion	185
6	Au-delà de la thermodynamique	185
6.1	Synthèse de l'ammoniac	185
6.2	Conversion du méthane	185
	Synthèse	186
	Exercices	192
6	Diagrammes binaires liquide/solide	219
1	Principes de construction d'un diagramme binaire	219
1.1	Variance et phases présentes	219
1.2	Grandeurs représentées	221
1.3	Théorème des moments chimiques	224

TABLE DES MATIÈRES

2	Analyse thermique. Étude expérimentale	227
2.1	Allure des courbes de refroidissement	228
2.2	Interprétation qualitative des courbes de refroidissement	228
2.3	Modélisation des systèmes	229
2.4	Autres méthodes expérimentales	232
3	Observation des diagrammes	233
3.1	Construction du diagramme binaire à partir des courbes de refroidissement	233
3.2	Diagrammes binaires à un seul fuseau	234
3.3	Diagrammes à deux fuseaux	237
3.4	Non-miscibilité à l'état solide	237
3.5	Miscibilité partielle à l'état solide (supplément)	240
3.6	Existence de composés définis	240
3.7	Composé défini et théorème des moments	243
4	Études théoriques (compléments)	245
4.1	Une phase solide mélange solide idéal, une phase liquide mélange idéal	246
4.2	Deux phases solides non miscibles et une phase liquide mélange idéal	248
4.3	Une phase liquide, une phase solide, existence d'un extremum	250
	Synthèse	252
	Exercices	256
7	Thermodynamique de l'oxydoréduction	277
1	Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge	277
1.1	Échange d'énergie	277
1.2	Écriture différentielle du premier principe	277
1.3	Condition d'évolution réversible	279
2	Réactions d'oxydoréduction	280
2.1	Utilisation des potentiels de NERNST	280
2.2	Enthalpie libre électrochimique	282
2.3	Réaction chimique et création d'entropie	283
3	Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction	284
4	Application de l'enthalpie libre standard électrochimique	287
4.1	Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard	287
4.2	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de changement de phase	288
4.3	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction acide-base	289
4.4	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de complexation	289
4.5	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de précipitation	290
	Synthèse	292
	Exercices	293

8	Cinétique de l'oxydoréduction	317
1	Cinétique des réactions d'oxydoréduction	317
1.1	Générateurs et récepteurs	317
1.2	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction	318
1.3	Montage à trois électrodes	319
1.4	Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques	322
1.5	Utilisation des courbes intensité-potentiel	329
1.6	Oxydation et réduction de l'eau solvant	334
1.7	Choix des électrodes pour une électrolyse préparative	335
1.8	Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques	339
1.9	Estimation de l'épaisseur d'un dépôt électrolytique	340
2	Phénomènes de corrosion	342
2.1	Formes de corrosions, étude thermodynamique	342
2.2	Étude cinétique des phénomènes de corrosion	344
2.3	Luttes contre la corrosion	348
	Synthèse	350
	Exercices	362

Vers la thermodynamique chimique



Ce chapitre réexamine quelques concepts fondamentaux de thermodynamique utilisés en chimie : 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 indiquerons quelques compléments mathématiques pour l'étude des fonctions à plusieurs variables.

1 Description d'un système thermodynamique

1.1 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.

1.2 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.

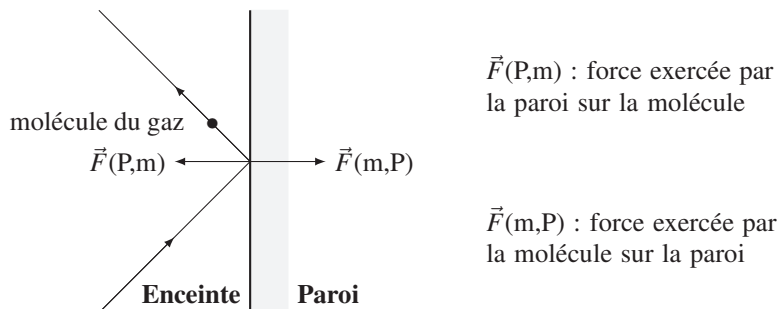


FIGURE 1.1 – Échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi

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).

1.3 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, ainsi 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.

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.

2.1 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 :

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

2.2 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.

3 Premier principe de la thermodynamique

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

3.1 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**.

3.2 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.

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.

4.1 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 :

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

4.2 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.

4.3 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 $(T_1 - T_0)/T_0$ 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).

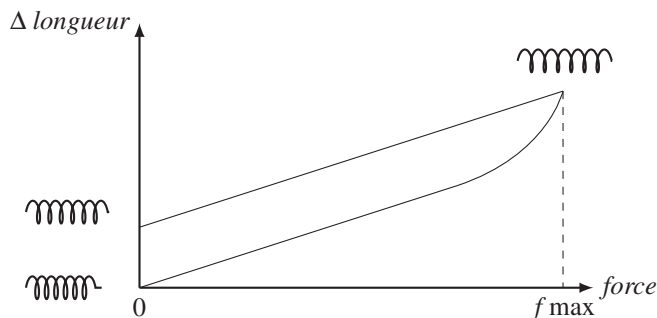


FIGURE 1.3 – Exemple de phénomène d’hystérésis : utilisation d’un ressort en dehors de son domaine d’élasticité

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.

5 Les fonctions d’état utilisées

5.1 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 :

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



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

5.2 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.

5.3 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 :

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

soit :

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

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

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 :

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT$$

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

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.