

Dans ce chapitre, on dresse un bilan des identités thermodynamiques déjà abordées dans le précédent chapitre, on rappelle la définition de la fonction enthalpie d'un système thermodynamique, et on introduit la fonction d'état enthalpie libre, en présentant son intérêt dans certains types de transformations.

Enfin, on introduit l'étude de systèmes de composition variable, grâce à quoi on pourra traiter la thermodynamique des réactions chimiques dans un prochain chapitre.

TABLE DES MATIERES

I - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES (SYSTÈME DE COMPOSITION FIXE) -----	1 -
I.1 - Autour de l'énergie interne U -----	1 -
I.2 - Autour de l'enthalpie H -----	2 -
I.3 - Autour de l'enthalpie libre -----	3 -
I.4 - Note sur la réversibilité des transformations -----	3 -
I.5 - Pression et température thermodynamique -----	4 -
II - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES (SYSTÈME DE COMPOSITION VARIABLE) -----	4 -
II.1 - Fonctions d'état U, H et G -----	4 -
II.2 - Variation des fonctions d'état lors d'une transformation chimique ou physique -----	5 -
III - RÉSUMÉ DES IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES -----	7 -
III.1 - Premier principe de la thermodynamique -----	7 -
III.2 - Identités diverses -----	7 -
III.3 - Grandeurs de réaction -----	7 -

I - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES (SYSTÈME DE COMPOSITION FIXE)

I.1 - Autour de l'énergie interne U

I.1.A - Définition et premier principe

L'énergie interne U n'est pas définie par une simple formule, mais par une définition verbale dans laquelle on recense les énergies prises en compte dans son calcul^a. Le premier principe permet en revanche de définir sa variation de manière plus formelle :

Transformation quelconque	Transformation réversible entre deux états d'équilibre voisins
$dU = \delta Q + \delta W$	$\xrightarrow{\delta S = \delta Q/T \quad \delta W = -PdV} dU(S, V) = T dS - P dV$

I.1.B - Formules associées

On rappelle d'abord la définition de la capacité thermique à volume constant :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{ou} \quad dU|_V = C_V dT$$

La capacité thermique à volume constant répond à la question suivante : comment varie la température d'un système lorsqu'on lui apporte une certaine quantité de chaleur, en gardant son volume fixé ? En effet, on a :

La grandeur C_V établit donc le lien entre les variations de température d'un système et la chaleur qui lui est transférée, à volume constant : si C_V est grand, il faut transférer beaucoup de chaleur au système pour faire augmenter sa température.

Un exemple simple pour comprendre – Capacité thermique

On chauffe un kilogramme d'eau liquide, de 20°C à 80°C (en la considérant comme une phase condensée idéale). On connaît les capacités thermiques suivantes : $c_{\text{eau}}^L \approx 4200 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ et $c_{\text{fer}}^S \approx 440 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

1. Déterminer la chaleur apportée nécessaire à la transformation.
2. Quelle température aurait atteint une même masse de fer ?

^a Pour rappel, comme son nom l'indique, U compte toutes les énergies « internes » au système (énergie cinétique particulière, énergies potentielles d'interactions entre particules, etc.) Cela exclut l'énergie cinétique globale du système, ou son énergie potentielle d'interaction avec l'extérieur.

I.1.C - Utilisation

Comme nous le verrons cette année, l'utilisation réelle de l'énergie interne est rare. Cela dit, puisqu'elle est à la base de toutes les définitions (notamment de H , G et C_V), il est important de connaître les identités la concernant. On peut simplement noter que lorsque le volume du système reste constant ($dV = 0$), alors on a $dU = \delta Q$.

I.2 - Autour de l'enthalpie H

I.2.A - Définition et premier principe

Les autres fonctions thermodynamiques sont définies à partir de l'énergie interne, en ajoutant ou soustrayant des termes. La définition de l'enthalpie est :

$$H = U + PV$$

On en déduit simplement l'écriture du premier principe avec l'enthalpie :

Transformation quelconque	Transformation réversible entre deux états d'équilibre voisins

I.2.B - Formules associées

On rappelle l'expression de la capacité thermique à pression constante :

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad \text{ou} \quad dU|_P = C_P dT$$

La capacité thermique à pression constante répond à la question suivante : comment varie la température d'un système lorsqu'on lui apporte une certaine quantité de chaleur, en gardant sa pression fixée ? Le premier principe donne :

La grandeur C_P établit le lien entre les variations de température d'un système et la chaleur qui lui est transférée, à pression constante.

I.2.C - Utilisation

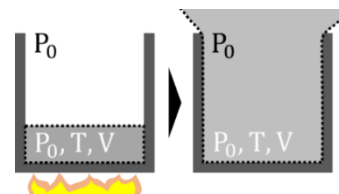
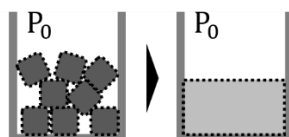
L'enthalpie est le plus souvent utilisée lors de transformations monobares ou isobares, pour étudier les transferts de chaleur entre le système et l'extérieur (lors des TP de calorimétrie de première année, c'est l'enthalpie qui était utilisée).

Variation d'enthalpie lors d'une transformation monobare ou isobare (démonstration)

Pour une transformation quelconque isobare ou monobare, la variation d'enthalpie d'un système s'exprime : _____

Un grand nombre de transformations thermodynamiques usuelles sont de ce type : faire chauffer un mélange réactionnel dans un bécher, refroidir un échantillon, etc. sont des réactions isobares. C'est ce qui explique l'utilité de l'enthalpie : dans ces cas, sa variation est égale à la chaleur reçue par le système.

Deux exemples classiques de transformations monobares et isobares :
Fusion d'un système solide, ou vaporisation d'un liquide en contact avec l'atmosphère.



I.3 – Autour de l'enthalpie libre G

I.3.A – Définition et premier principe

On définit aussi une troisième fonction thermodynamique qui deviendra particulièrement utile lors des chapitres de thermochimie, l'enthalpie libre G :

On en déduit de la même manière l'écriture du premier principe avec l'enthalpie libre :

Transformation quelconque	Transformation réversible entre deux états d'équilibre voisins

I.3.B – Utilisation

L'enthalpie libre joue un rôle particulièrement important dans l'étude des **transformations spontanées dans des cas isobares et isothermes** (ou monobares et monothermes). Lorsqu'un milieu thermodynamique est susceptible de subir une réaction chimique, cette fonction est centrale dans l'étude de l'équilibre chimique.

Variation d'enthalpie libre (démonstration manuscrite)

Pour une transformation quelconque isobare et isotherme, la variation d'enthalpie libre d'un système vérifie : _____

Par analogie avec l'énergie potentielle en mécanique, une fonction d'état qui ne peut que décroître (ou croître) lors de l'évolution d'un système thermodynamique est appelée « potentiel thermodynamique ».

Potentiel thermodynamique G

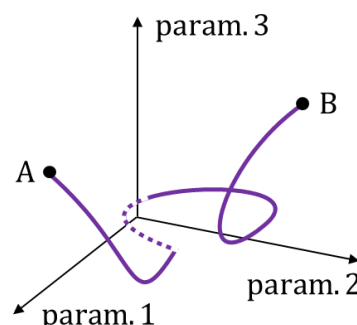
Un **potentiel thermodynamique** est une fonction d'état dont la valeur ne peut que décroître (lorsque certains paramètres d'état sont maintenus constants). L'enthalpie libre G, définie par :

Attention : la spontanéité d'une transformation ne présume en rien de sa réalisation réelle (ni de sa vitesse). Cela indique simplement que l'état d'arrivée est thermodynamiquement plus stable que l'état de départ ; il est tout à fait possible que les étapes intermédiaires soient infranchissables (ou franchissables très lentement).

I.4 – Note sur la réversibilité des transformations

Très souvent, nous travaillerons uniquement avec des transformations thermodynamiques idéalisées : réversibles (et donc quasi-statiques), de sorte à pouvoir utiliser les identités thermodynamiques les plus simples. Sachant que les transformations quasi-statiques et réversibles sont des limites inatteignables, il semblerait que cette restriction soit particulièrement forte, mais ce n'est pas le cas.

Lorsqu'on cherche à évaluer la variation d'une **fonction d'état X** entre un état d'équilibre A et B, peu importe la manière dont les différents paramètres varient pour aller de A à B, la grandeur $\Delta_{AB}X$ est fixe. Dans l'exemple ci-contre, on imagine un chemin non-réversible et non-quasi-statique entre A et B : il est a priori impossible d'utiliser les identités thermodynamiques valables pour les transformations réversibles. Cela dit, on peut imaginer un chemin réversible entre A et B, et lui appliquer toutes les identités thermodynamiques souhaitées pour déterminer $\Delta_{AB}U$, $\Delta_{AB}H$, $\Delta_{AB}P$, $\Delta_{AB}V$, etc. : le résultat sera correct.



Application classique – Établir la loi de Laplace

Utiliser les expressions de l'énergie interne et de l'enthalpie du gaz parfait pour démontrer la loi de Laplace $PV^\gamma = \text{cte}$ (valable dans le cas d'une transformation adiabatique réversible) avec $\gamma = C_p/C_v$.

I.5 - Pression et température thermodynamique

On peut isoler la définition des différentes variables d'état en utilisant les expressions différentielles écrites plus haut :

$$dU(S, V) = T \cdot dS - P dV$$

On peut alors définir la température et la pression thermodynamiques à partir de ces grandeurs :

Température et pression thermodynamiques

De manière théorique, on peut définir la température et la pression thermodynamique via les identités thermodynamiques :

On considère ces définitions de la température et la pression coïncident avec la température et la pression cinétique définies en première année (à partir de calculs basés sur la dynamique des particules d'un gaz parfait). On peut aussi isoler d'autres grandeurs thermodynamiques à partir d'autres identités, par exemple :

mais la plupart d'entre elles sont moins importantes que la température et la pression définies ci-dessus (ce sont les seules à figurer au programme de PT).

II - FONCTIONS THERMODYNAMIQUES (SYSTÈME DE COMPOSITION VARIABLE)

On considère ici des systèmes fermés composés de constituants physico-chimiques en quantités de matière variable : la matière ne peut pas entrer dans le système, mais on considère désormais qu'il peut se dérouler des réactions chimiques, ou des changements de phase (qu'on appellera parfois « réaction physique »).

Constituant physico-chimique

Un constituant physico-chimique est une espèce chimique dans un état physique donné (s, l, g, aq).

Dans la suite, on considère que chaque constituant physico-chimique i est présent en quantité n_i , et on notera dn_i une variation infinitésimale de sa quantité de matière.

II.1 - Fonctions d'état U, H et G

On comprend aisément qu'un changement des quantités de matière des constituants est à même de causer des variations de l'énergie interne du système (car toutes les molécules ne « contiennent » pas la même énergie chimique). À l'expression précédente de la variation l'énergie interne, on va donc ajouter la contribution due aux variations de quantités de matières des constituants physico-chimiques :

Variations de U pour un système de composition variable

Dans un système de composition variable, la variation d'énergie interne s'écrit :

Où n_i est la quantité de matière du i ème composant chimique, et μ_i est le **potentiel chimique**, grandeur intensive qu'on peut définir comme :

Le potentiel chimique μ_i du constituant i est une mesure de la variation d'énergie interne engendrée par la modification de la quantité de matière du constituant i (toutes les autres variables étant fixées).

L'ajout d'un terme supplémentaire ne signifie pas que les composants des systèmes de composition fixe ne renferment pas d'énergie chimique, mais simplement que, puisque cette énergie est constante, on se permet de l'occulter dans la prise en compte des énergies présentes dans le système.

Expression différentielle de G et H pour un système de composition variable

En reprenant les définitions ayant permis de trouver dH et dG , on obtient :

Et on en déduit des définitions équivalentes du potentiel chimique :

On remarque ici l'importance est paramètres gardés constants lors de la dérivation d'une quantité en thermodynamique : si on oublie de les préciser, les deux expressions ci-dessus ne sont plus correctes (et sont contradictoires).

II.2 – Variation des fonctions d'état lors d'une transformation chimique ou physique

II.2.A – Relation entre l'avancement ξ et les quantités de matière n_i

Lorsqu'on considère une réaction physique ou chimique particulière, son tableau d'avancement de la réaction permet d'établir un lien entre les quantités de matières n_i de chaque composé chimique impliqué dans la réaction. Prenons l'exemple de la combustion du méthane :

	$\text{CH}_4(\text{g})$	$2 \text{ O}_2(\text{g})$	=	$+2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$	$+\text{CO}_2(\text{g})$
État initial	$n_1(0)$	$n_2(0)$		$n_3(0)$	$n_4(0)$
État quelconque					

En connaissant les quantités de matière initiales $n_i(0)$, pour chaque valeur de l'avancement ξ , on connaît les quantités de matière de chaque constituant. De manière générale, pour une équation chimique ou physique $0 = \sum v_i A_i$, on a la relation :

II.2.B – Grandeur de réaction $\Delta_r X$

On considère une réaction chimique d'avancement ξ , d'équation bilan : $\sum_i v_i A_i = 0$, pour laquelle on souhaite établir la variation d'une fonction d'état X entre l'instant initial et l'état final :

$$\Delta_{\text{IF}} X = X(\xi = \xi_f) - X(\xi = \xi_i)$$

La grandeur X peut par exemple être le volume, l'enthalpie, l'entropie, etc.

Variation d'une grandeur X lors d'une réaction et « grandeur de réaction » $\Delta_r X$ (définition manuscrite)

Par exemple, si le « volume de réaction » $\Delta_r V$ exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est positif est grand, cela signifie que la réaction considérée fait beaucoup augmenter le volume du système (comme une vaporisation).

Attention : a priori, $\Delta_r X$ dépend de T , P , mais aussi de ξ ! C'est-à-dire qu'une variation d'avancement cause une variation de X différente selon la valeur de ξ :

$$\frac{X(T, P, \xi_0 + d\xi) - X(T, P, \xi_0)}{\text{variation de } X \text{ entre } \xi_0 \text{ et } \xi_0 + d\xi} \neq \frac{X(T, P, \xi_1 + d\xi) - X(T, P, \xi_1)}{\text{variation de } X \text{ entre } \xi_1 \text{ et } \xi_1 + d\xi}$$

II.2.C - Grandeurs de réaction importantes : $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, et $\Delta_r S$

Dans la pratique, nous utiliserons abondamment trois grandeurs de réaction dans les prochains chapitres : l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$, l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$, et l'entropie de réaction $\Delta_r S$.

Grandeurs de réaction $\Delta_r H$, $\Delta_r G$, et $\Delta_r S$		
Enthalpie de réaction : $\Delta_r H = \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right _{T,P} \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right _{T,P} \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$	Entropie de réaction : $\Delta_r S = \left. \frac{\partial S}{\partial \xi} \right _{T,P} \quad (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
À T et P constantes, une modification de l'avancement de $d\xi$ cause une variation : $dH = \Delta_r H(\xi, T, P) d\xi \qquad dG = \Delta_r G(\xi, T, P) d\xi \qquad dS = \Delta_r S(\xi, T, P) d\xi$		

Dans les deux chapitres de thermochimie, on apprendra comment calculer et utiliser ces trois grandeurs pour déterminer les variations des fonctions d'état. En guise d'avant-goût, l'exercice ci-dessous permet de comprendre la manière dont elles seront utilisées.

Application simple pour comprendre – Enthalpie de réaction

On considère **en première approximation** que l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ de la réaction de combustion du méthane est constante, de valeur $\Delta_r H = -900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Dans une enceinte à pression et température fixée, on place les quantités de matière suivantes : $n_0(\text{CH}_4) = n_0(\text{O}_2) = 4 \text{ mol}$, puis on déclenche la réaction chimique supposée totale. Déterminer la variation d'enthalpie du système lors de la réaction.

III - RÉSUMÉ DES IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

III.1 - Premier principe de la thermodynamique

	Transformation quelconque	Transformation réversible entre deux états d'équilibre voisins
Système de composition constante	$dU = \delta Q + \delta W$ $dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$ $dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - T dS - S dT$	$dU = T dS - P dV$ $dH = T dS + V dP$ $dG = -S dT + V dP$

	Transformation quelconque	Transformation réversible entre deux états d'équilibre voisins
Système de composition variable $\{n_i\}$	idem + $\sum_i \mu_i \cdot dn_i$	idem + $\sum_i \mu_i \cdot dn_i$
	Avec le potentiel chimique $\mu_i \triangleq \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right _{T,P,n_{j \neq i}} \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right _{S,V,n_{j \neq i}} \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right _{S,P,n_{j \neq i}}$	

III.2 - Identités diverses

Pour un gaz parfait	$dU = C_V dT = \frac{3}{2} nR dT$ $dH = C_P dT = \frac{5}{2} nR dT$ (1 ^{ère} et 2 ^{de} lois de Joule)
Pour une phase condensée idéale	$dU = dH = C dT = m c dT$ (c en J. K ⁻¹ . kg ⁻¹ , souvent approximée constante)

À partir des identités sur dU, dH et dG, il faut savoir retrouver la température et la pression thermodynamique :

$$dU = T dS - P dV \quad \Rightarrow \quad P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \quad \text{et} \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

III.3 - Grandeurs de réaction

Pour un système contenant plusieurs composés physico-chimiques :

$$\Delta_r X(\xi, T, P) \triangleq \left. \frac{\partial X}{\partial \xi} \right|_{T,P} \quad (\text{avec } X = H, G, \text{ ou } S)$$

Pour une réaction chimique ou physique, à T et P constantes, une modification de l'avancement de dξ cause une variation :

$$dH = \Delta_r H(\xi, T, P) d\xi \quad dG = \Delta_r G(\xi, T, P) d\xi \quad dS = \Delta_r S(\xi, T, P) d\xi$$