

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète

CHIMIE

MP/MP*-PT/PT*

TOUT-EN-UN

6^e édition

DUNOD

l'intelligence

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

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, 2022

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-083748-9

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	1
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	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	29
1.4	Capacités thermiques molaires	32
1.5	Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances	35
1.6	Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	36
2	Le potentiel chimique du constituant d'un mélange	40
2.1	Variables de GIBBS	40

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Expression de la différentielle de l'enthalpie libre	42
2.3	Conséquences	42
3	Relations entre grandeurs molaires partielles	43
3.1	En utilisant les relations entre fonctions d'état	43
3.2	À partir du théorème de SCHWARZ	44
3.3	Relation de GIBBS-HELMHOLZ	44
3.4	Relation de GIBBS-DUHEM	45
4	Expressions du potentiel chimique	45
4.1	Propriétés générales du potentiel chimique	45
4.2	Constituant d'un mélange de gaz	46
4.3	Constituant très majoritaire en phase condensée	46
4.4	Cas des mélanges idéaux	46
4.5	Cas des solutions diluées	46
4.6	Les potentiels chimiques standard de référence	47
4.7	Limitation des expressions proposées	47
	Synthèse	48
	Exercices	49
3	Équilibres chimiques	55
1	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	55
1.1	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	55
1.2	Application du second principe à un système siège d'une réaction chimique	57
1.3	La création d'entropie due à la réaction chimique	59
1.4	Évolution d'un système et signe de l'enthalpie libre de réaction	61
1.5	Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique : opérateur de LEWIS	62
2	Constante d'équilibre	63
2.1	Expression des potentiels chimiques	63
2.2	Expression de l'enthalpie libre de réaction	66
2.3	Constante d'équilibre standard	66
2.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	67
2.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	69
2.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	75
3	Utilisation de données thermodynamiques	81
3.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298 \text{ K}$	81
3.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	83
3.3	Application aux changements d'état	85
3.4	Enthalpie standard de liaison (supplément)	86
3.5	Enthalpie réticulaire (compléments)	90
	Synthèse	93
	Activité Python	94
	Exercices	101

4	Optimisation d'un procédé chimique	149
1	Mesure du déplacement de l'équilibre	149
2	Paramètres influençant la position d'un équilibre	149
2.1	Facteurs pratiques à disposition de l'opérateur	150
2.2	Notions de paramètres intensifs indépendants	150
3	Équilibre chimique et rupture d'équilibre	151
3.1	Exemple de l'oxydation d'un métal (solide ou liquide) par le dioxygène	151
3.2	Intérêt et limitation de la situation de rupture d'équilibre	152
4	Optimisation des paramètres intensifs température T et pression p	152
4.1	Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction	152
4.2	Dépendance du quotient de réaction avec l'avancement de la réaction	153
4.3	Influence de la température	154
4.4	Influence de la pression	155
4.5	Principe de modération de LE CHATELIER (compléments)	158
5	Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel	159
5.1	Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale	159
5.2	Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la composi- tion initiale	160
5.3	Conclusion	161
6	Au-delà de la thermodynamique	162
6.1	Synthèse de l'ammoniac	162
6.2	Conversion du méthane	162
	Synthèse	163
	Exercices	164
5	Thermodynamique de l'oxydoréduction	189
1	Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge	189
1.1	Échange d'énergie	189
1.2	Écriture différentielle du premier principe	189
1.3	Condition d'évolution réversible	191
2	Réactions d'oxydoréduction	192
2.1	Utilisation des potentiels de NERNST	192
2.2	Enthalpie libre électrochimique	194
2.3	Réaction chimique et création d'entropie	195
3	Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction	196
4	Application de l'enthalpie libre standard électrochimique	199
4.1	Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard	199
4.2	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de changement de phase	200
4.3	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction acide-base	201

TABLE DES MATIÈRES

4.4	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de complexation . . .	201
4.5	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de précipitation . . .	203
	Synthèse	205
	Exercices	206
6	Cinétique de l'oxydoréduction	229
1	Cinétique des réactions d'oxydoréduction	229
1.1	Générateurs et récepteurs	229
1.2	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction . . .	230
1.3	Montage à trois électrodes	231
1.4	Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques . . .	234
1.5	Utilisation des courbes intensité-potentiel	242
1.6	Oxydation et réduction de l'eau solvant	247
1.7	Choix des électrodes pour une électrolyse préparative	249
1.8	Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques	252
2	Phénomènes de corrosion	253
2.1	Formes de corrosions, étude thermodynamique	254
2.2	Étude cinétique des phénomènes de corrosion	256
2.3	Luttes contre la corrosion	259
	Synthèse	261
	Activité Python	262
	Exercices	272
	Index	323

Avant-propos

Aux lecteurs.

L'avant-propos est le moment pour les auteurs de s'adresser directement aux futurs lecteurs. Nous souhaitons ici à la fois vous faire partager notre vision de la discipline et vous donner quelques éléments pour le meilleur usage de ce livre.

La place dévolue à la chimie dans les filières MP et PT est très modeste. Nous vous encourageons néanmoins à considérer la chimie comme une discipline scientifique à part entière. La chimie partage avec les autres disciplines scientifiques des critères de méthodes et d'exigences et possède bien sûr ses spécificités. À l'instar de la physique, elle a pour objectif la description de certains éléments du monde réel. Son développement a été notable à partir du XVIII^e siècle. D'abord science descriptive, la chimie s'est appuyée sur des modèles issus de la physique macroscopique comme la thermodynamique pour modéliser le comportement des systèmes sièges d'une ou plusieurs réactions chimiques. Avec les révolutions scientifiques du début du XX^e siècle (structure des atomes et molécules, structure des solides, spectroscopie, mécanique quantique), le niveau de description du monde chimique est désormais microscopique, à l'échelle des atomes, ions et molécules. Il est important de préciser que les frontières entre physique et chimie ne sont pas clairement définies et que de larges domaines sont partagés entre ces deux disciplines.

La chimie utilise donc des modèles de description qui s'appuient sur des lois générales dont vous devrez maîtriser les énoncés, les domaines et conditions d'application. Ces modèles sont des schématisations du monde réel et en donnent une description approchée. Votre démarche pourra vous conduire à évaluer l'écart qui existe souvent entre la modélisation et la réalité.

L'ouvrage que nous vous proposons traite du programme des classes de MP/MP* et PT/PT*. Sur les deux années de préparation, le programme se répartit sur quatre domaines : la structure de la matière (molécules et cristaux), la cinétique chimique, toutes deux vues en première année, la thermodynamique chimique et l'oxydoréduction en deuxième année.

Nous attirons votre attention sur l'utilisation de la programmation en langage Python. La science moderne utilise les ressources de l'informatique et de la programmation. Ces outils sont une aide puissante, notamment dans les calculs numériques utilisés pour résoudre des problèmes qui n'ont pas de solutions analytiques. Vous devrez en conséquence acquérir une maîtrise raisonnable du langage de programmation Python.

Nous vous rappelons aussi que le travail d'un scientifique ne se limite pas aux connaissances certes indispensables pour maîtriser les modèles de description. Il faudra aussi apprendre à analyser de façon critique les résultats d'expériences et à proposer des façons de tester la validité des prédictions. Il est aussi important d'être capable d'apprécier de façon globale le comportement d'un système chimique. Cela impose d'acquérir assez rapidement des ordres de grandeur de paramètres couramment rencontrés : énergies caractéristiques, longueurs d'onde, distances caractéristiques.

Le programme de deuxième année est divisé dans cet ouvrage en six chapitres. Chaque chapitre s'organise en plusieurs parties. Après une introduction, le cours est présenté d'une façon que nous avons souhaitée approfondie et documentée. Les définitions importantes sont encadrées. Certains commentaires et certaines remarques sont repérés par une loupe () et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un petit symbole ()

Nous vous encourageons à travailler de façon approfondie le contenu du cours : une simple lecture superficielle est évidemment insuffisante. Les notions exposées sont tout de suite mises en pratique, en continu, lors d'exercices résolus présentés au fil du cours et indiqués par un filet grisé. Une partie intitulée « Synthèse » se propose ensuite de faire le point sur les savoirs et savoir-faire qui sont censés être maîtrisés. La partie « S'entraîner » est constituée d'abord d'un questionnaire qui vous permet une première appréciation de votre maîtrise de ces nouvelles notions. Viennent ensuite des énoncés d'exercices et problèmes pour la plupart issus d'épreuves écrites et orales. Nous vous encourageons à chercher de façon approfondie les exercices et problèmes proposés et surtout à ne pas vous contenter d'un survol rapide des corrigés qui vous sont proposés.

La place réservée à la chimie dans les concours MP et PT est elle aussi modeste. Elle apparaît souvent au sein d'épreuves mixtes contenant à la fois des questions de physique et de chimie. Les attentes et exigences sont en général beaucoup plus modestes en chimie qu'en physique. Les problèmes abordés sont très balisés et un investissement mesuré durant l'année est bien valorisé lors des épreuves de concours. Nous vous conseillons en conséquence de ne pas négliger cette discipline.

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

« Mode d'emploi » d'un chapitre

Une introduction présente le sujet traité et le plan suivi.

Optimisation d'un procédé chimique



Une partie des objectifs de la chimie est la synthèse ou production d'espèces chimiques, tant dans l'industrie qu'au laboratoire (dans ce dernier cas, les quantités produites sont plus restreintes). La nature des espèces produites est très diverse : des métaux (le fer pour la sidérurgie), des composés moléculaires comme l'ammoniac ou des molécules organiques complexes (médicaments).

Il faut trouver les **conditions opératoires** pour effectuer ces transformations dans des conditions optimales. Les **critères d'efficacité** sont multiples. Sur un plan comptable, le souci d'un industriel est de minimiser le coût de revient par unité de quantité de matière produite. Il est certain que l'obtention d'un rendement élevé fait partie des critères à

Les définitions importantes sont encadrées, certaines remarques sont repérées par une loupe et certaines erreurs fréquentes sont signalées par un symbole de danger.

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**.



Cette condition est indépendante des contraintes extérieures s'exerçant sur le système. L'étude de l'enthalpie libre de réaction d'un système chimique est donc essentielle.



Il faut noter, dans les relations établies ci-dessus, l'importance cruciale de la nature des variables bloquées lors de l'opération de dérivation partielle.

Une synthèse détaille les savoirs, savoir-faire et mots-clés à maîtriser...

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Définition du potentiel chimique d'un corps pur
- Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait
- Dérivées premières du potentiel chimique
- Relation de GIBBS-HELMHOLTZ
- Définition du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange
- Grandeurs molaires partielles, relations entre grandeurs molaires partielles
- Différentes expressions du potentiel chimique, potentiel chimique standard
- Potentiel chimique du gaz dans un mélange parfait de gaz parfait

Deux « activités Python » se trouvent en fin des chapitres 3 et 6.

Activité Python : simulation du comportement électrochimique d'une électrode

L'outil informatique permet de simuler la réponse d'une électrode. La grandeur imposée par l'opérateur est la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse du système est le courant qui traverse cette électrode. Nous nous proposons d'étudier ci-dessous le comportement électrochimique d'une électrode où le système rédox constitué par un couple d'oxydoréduction et un support conducteur est un système rapide. Le transfert de l'électron est rapide devant les limitations liées au transfert de la matière vers et depuis la solution.

En plus des exercices résolus se trouvant au sein du cours, des tests ainsi que des exercices dont la difficulté est traduite par des étoiles sont proposés en fin de chapitre.

3.1 Réactions standard de formation (★)

Donner la réaction standard de formation à 25 °C des espèces chimiques suivantes : $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{NH}_3(\text{g})$, $\text{HCl}(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$ et $\text{CH}_3\text{COOH}(\ell)$.

Données : température de transition de phase sous p° : $\theta_{\alpha \rightarrow \beta}(\text{S}) = 95,6^\circ\text{C}$. La variété allotropique α du soufre est stable sous la pression standard pour des températures inférieures à $\theta_{\alpha \rightarrow \beta}(\text{S})$.

Tous les exercices sont entièrement corrigés.

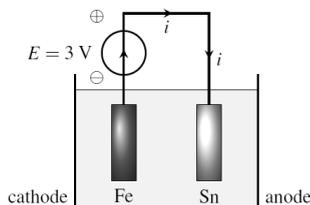
CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B; 2.A; 3.B; 4.A; 5.A; 6.A; 7.C; 8.D.

6.1 Étamage

1. Le fer est protégé par un dépôt d'étain, il faut donc déposer celui-ci à la surface de l'électrode de fer. L'électrode de fer est le siège d'une réduction (il s'agit de la cathode). Le schéma de la figure est complété, en précisant la polarité du générateur ainsi que le sens de passage du courant.



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.

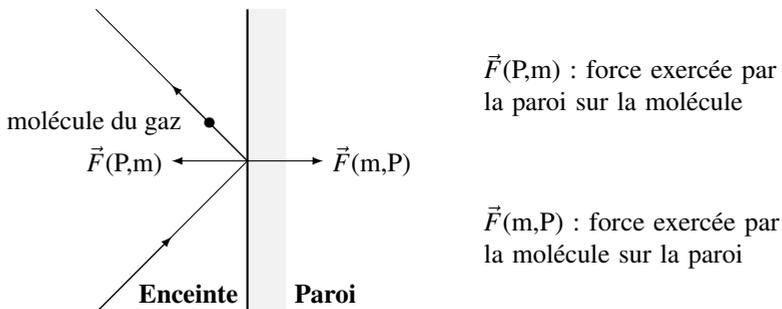


FIGURE 1.1 – Échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi

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 :

$$\delta W' = A_i dx_i$$

où A_i est une **force généralisée** et dx_i la variation infinitésimale d'une grandeur extensive, grandeur dite conjuguée de la force généralisée A_i . 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'équilibre 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 ou 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).

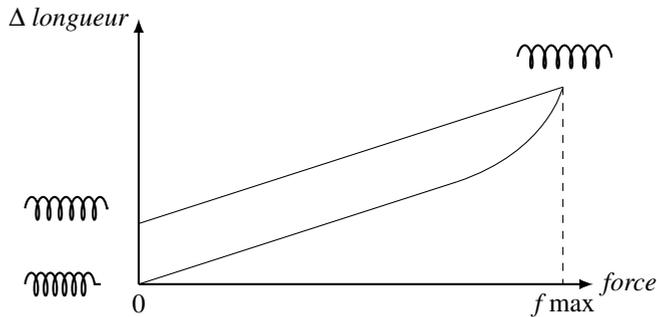


FIGURE 1.3 – Exemple de phénomène d’hystérésis : utilisation d’un ressort en dehors de son domaine d’élasticité

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.

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.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Énoncé du premier principe
- Énoncé du second principe : entropie échangée et entropie créée
- Identifier une transformation réversible, irréversible
- Identifier le potentiel thermodynamique adéquat pour un système évoluant sous contrainte
- Appliquer le théorème de SCHWARZ pour obtenir des relations entre dérivées partielles

MOTS-CLÉS

- univers
- extérieur
- énergie interne
- entropie
- enthalpie libre
- intensif
- système
- variables d'état
- enthalpie
- énergie libre
- extensif
- potentiel thermodynamique

S'ENTRAÎNER

TESTEZ-VOUS

1. La variation infinitésimale de volume dV d'un système thermodynamique s'effectue avec variation d'énergie interne dU telle que :

A $dU = -pdV + \delta Q$

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

2. Une transformation irréversible d'un système se traduit par l'augmentation de l'entropie de celui-ci.

A vrai

B faux

3. Le transfert thermique infinitésimal δQ échangé par un système thermodynamique avec l'extérieur correspond à une entropie d'échange infinitésimale $\delta_e S$ telle que :

A $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$

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

4. L'existence de gradients de variables intensives dans le système étudié et aux frontières est source de création d'entropie.

A vrai

B faux

5. Un système qui évolue à température et pression extérieures fixées voit décroître son :

A énergie interne

B enthalpie

C énergie libre

D enthalpie libre

CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B ; 2.B ; 3.B ; 4.A ; 5.D.