

Bruno Fosset | Jean-Bernard Baudin | Frédéric Lahitète

CHIMIE

PC/PC*

TOUT-EN-UN

5^e édition

DUNOD

Couverture : création Hokus Pokus, adaptation Studio Dunod

Retrouvez nos ouvrages pour les prépas scientifiques ici



<http://dunod.link/prepassc>

Table des matières

Avant-propos	xiii
Mode d'emploi	xv
1 Outils pour la thermodynamique chimique	1
1 Premier et second principes appliqués à la chimie	1
1.1 Description d'un système thermodynamique	1
1.2 Rappels sur les fonctions à plusieurs variables	4
1.3 Premier principe de la thermodynamique	5
1.4 Second principe de la thermodynamique	7
1.5 Les fonctions d'état utilisées	10
2 Le potentiel chimique du corps pur	14
2.1 Description thermodynamique d'un corps pur	14
2.2 Cas d'un système ouvert	17
2.3 Entropie molaire absolue	24
2.4 Capacités thermiques molaires	26
2.5 Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances	34
2.6 Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	37
3 Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur	41
3.1 Condition d'équilibre de phase	41
3.2 Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	46
3.3 Représentation graphique des équilibres	51
4 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	53
4.1 Définition du potentiel chimique	53
4.2 Relations entre grandeurs molaires partielles	55
4.3 Équilibre de phase	58
4.4 Expressions du potentiel chimique	59
5 Le phénomène d'osmose	62
5.1 Présentation	62
5.2 Aspects thermodynamiques	63
5.3 Application à la chimie des polymères	65
5.4 Osmose et biologie	68
5.5 Osmose inverse	69
Synthèse	71
Activité Python	72
Exercices	77

2	Équilibres chimiques	93
1	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	93
1.1	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	93
1.2	Évolution d'une grandeur extensive quelconque au cours d'une réaction chimique	95
1.3	Lien avec la création d'entropie	97
1.4	Hypothèse de l'équilibre incomplet	98
1.5	Évolution d'un système et signe de l'enthalpie libre de réaction . . .	98
1.6	Cas de plusieurs réactions chimiques	101
2	Constante d'équilibre	102
2.1	Expression des potentiels chimiques	102
2.2	Expression de l'enthalpie libre de réaction	104
2.3	Constante d'équilibre standard	104
2.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	105
2.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	107
2.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	113
3	Utilisation de données thermodynamiques	119
3.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298\text{ K}$	119
3.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	121
3.3	Enthalpie standard de liaison	123
3.4	Enthalpie réticulaire (compléments)	127
4	Optimisation d'un procédé chimique	129
4.1	Objectifs	129
4.2	Mesure du déplacement de l'équilibre	130
4.3	Paramètres influençant la position d'un équilibre	130
4.4	Équilibre chimique et rupture d'équilibre	133
4.5	Optimisation des paramètres intensifs (T et p)	135
4.6	Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel . . .	140
4.7	Au-delà de la thermodynamique	143
	Synthèse	145
	Activité Python	146
	Exercices	153
3	Diagrammes binaires liquide-vapeur	209
1	Principes de construction d'un diagramme binaire	209
1.1	Variance et phases présentes	209
1.2	Grandeurs représentées	211
1.3	Théorème des moments chimiques	213
2	Étude expérimentale des systèmes liquide/vapeur et liquide/liquide/vapeur . .	217
2.1	Les différents diagrammes liquide-vapeur	217
2.2	Utilisation des diagrammes liquide-vapeur	220
2.3	Cas particulier du point azéotropique (homoazéotrope)	221
2.4	À propos de la variance	221

2.5	Diagrammes binaires liquide-liquide	222
2.6	Changement d'état liquide/vapeur	225
2.7	Lecture d'un diagramme binaire avec miscibilité partielle	226
3	Applications aux procédés de séparation et purification	228
3.1	Distillation fractionnée : dispositifs expérimentaux	228
3.2	Distillation d'un mélange idéal	230
3.3	Distillation d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à maximum	231
3.4	Distillation d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à minimum	232
3.5	Distillation simple	232
3.6	Distillation sous pression réduite	233
3.7	Cas des liquides non miscibles	233
4	Déterminations expérimentales des diagrammes binaires	235
4.1	Par détermination des compositions des phases coexistantes	235
4.2	Par analyse thermique	235
5	Études théoriques des diagrammes binaires isobares (compléments)	238
5.1	Étude des diagrammes binaires liquide-vapeur pour des mélanges liquides idéaux	238
5.2	Étude des mélanges réels	242
5.3	Équation des courbes de rosée avec non-miscibilité des liquides	244
	Synthèse	247
	Exercices	248
4	Éléments de génie des procédés	265
1	Opérations unitaires d'un procédé	265
1.1	Classification des opérations unitaires	265
1.2	Exemples de schémas de production	266
1.3	Différents débits utilisés	268
2	Bilans de matière dans les systèmes en réaction chimique	270
2.1	Équation locale de conservation dans les systèmes en écoulements convectifs	270
2.2	Prise en compte d'une ou plusieurs réactions chimiques	272
2.3	Réacteur fermé	276
2.4	Réacteur ouvert parfaitement agité	277
2.5	Réacteur en écoulement piston	279
3	Transferts thermiques et réacteurs chimiques	280
3.1	Premier principe appliqué à un système ouvert	280
3.2	Simplifications	281
3.3	Écriture des termes d'enthalpie d'échange en entrée et sortie	282
4	Réacteur parfaitement agité en régime continu (RPAC)	285
4.1	Études cinétiques en RPAC	285
4.2	Domaine de validité de l'approximation	286
4.3	Notion de temps de passage	286

TABLE DES MATIÈRES

4.4	Notion de temps de séjour	287
4.5	Associations de RPA en série	289
4.6	Dimensionnement d'un réacteur	290
4.7	Réacteur RPAC adiabatique	292
4.8	Régulation thermique d'un RPA	297
4.9	Étude numérique d'un système réel	297
5	Réacteur en écoulement piston isotherme	300
5.1	Le modèle de l'écoulement	300
5.2	Évolution des concentrations dans le réacteur	302
5.3	Temps de séjour pour un réacteur piston	303
5.4	Comparaison du rendement d'un réacteur RPAC et d'un réacteur piston	304
	Synthèse	306
	Exercices	308
5	Thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction	339
1	Thermodynamique des réactions d'oxydoréduction	339
1.1	Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge .	339
1.2	Réactions d'oxydoréduction	342
1.3	Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction	346
1.4	Application de l'enthalpie libre standard électrochimique à l'étude des réactions en solution	349
2	Cinétique des réactions d'oxydoréduction	353
2.1	Générateurs et récepteurs	353
2.2	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction .	354
2.3	Montage à trois électrodes	356
2.4	Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques . . .	358
2.5	Utilisation des courbes intensité-potentiel	366
2.6	Oxydation et réduction de l'eau solvant	371
2.7	Choix des électrodes pour une électrolyse préparative	372
2.8	Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques	376
	Synthèse	378
	Activité Python	379
	Exercices	389
6	Modèle quantique de l'atome et classification périodique	445
1	Structure de l'atome	445
1.1	Protons, neutrons et électrons	445
1.2	Existence d'isotopes, masse atomique	448
1.3	Taille d'un atome ou d'un ion	451
1.4	L'avènement de la chimie quantique	451
2	Observations expérimentales : notion de quantification de l'énergie	452
2.1	Structure ondulatoire/corpusculaire de la lumière	452
2.2	Énergie électronique, transition entre états	453

2.3	États d'énergie de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes . . .	457
3	Description quantique de l'électron	461
3.1	Dualité onde-corpuscule en chimie : onde de L. de BROGLIE	461
3.2	Fonction d'onde Ψ	461
3.3	Principe d'indétermination de HEISENBERG	468
4	L'atome d'hydrogène : étude quantique	469
4.1	Expression de la fonction d'onde électronique	469
4.2	Nombres quantiques	470
4.3	Expressions des fonctions $R_{n,\ell}(r)$ et $Y_{\ell,m}(\theta, \varphi)$	474
5	Étude des fonctions d'onde hydrogénoïdes	475
5.1	Obtention de fonctions réelles	475
5.2	Normalisation des fonctions	476
5.3	Représentations de $R(r)$	477
5.4	Densité radiale de probabilité de présence, rayon orbitalaire	478
5.5	Étude des orbitales s, p, d . Représentations	481
5.6	Représentation conventionnelle des orbitales atomiques	488
6	Atomes polyélectroniques : orbitales atomiques	489
6.1	Nécessité d'approximation	489
6.2	Orbitales de SLATER	491
6.3	Le spin de l'électron	493
6.4	Configuration électronique des atomes et des ions	495
6.5	Application en langage Python	504
7	Organisation de la classification périodique des éléments	504
7.1	Genèse du tableau périodique	504
7.2	Aspect général de la classification périodique	505
7.3	Métaux et non-métaux, métalloïdes	508
7.4	Configuration électronique et classification périodique	508
8	Évolution de quelques propriétés atomiques	514
8.1	Numéro atomique effectif	514
8.2	Énergie d'ionisation et affinité électronique	515
8.3	Notion d'électronégativité, lien avec les orbitales de valence	517
8.4	Rayon atomique, rayon ionique	520
9	Étude de quelques familles de la classification	521
9.1	Les éléments du bloc s	521
9.2	Les éléments du bloc p	522
9.3	Les éléments du bloc d	524
	Synthèse	525
	Exercices	528
7	Orbitales moléculaires	551
1	But recherché, approximations fondamentales	551
1.1	Approximation de BORN-OPPENHEIMER	552
1.2	Approximation monoélectronique (cas de la molécule)	552

TABLE DES MATIÈRES

1.3	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques	553
2	Interaction de deux orbitales atomiques	554
2.1	Déterminant séculaire, énergie des orbitales moléculaires	555
2.2	Forme analytique des orbitales moléculaires	557
2.3	Utilisation de l'interprétation probabiliste et de la symétrie	558
3	L'ion moléculaire H_2^+ et la molécule H_2	559
3.1	Représentation des fonctions ϕ_+ et ϕ_- , symétrie	559
3.2	État liant, état antiliant	561
3.3	Énergie des orbitales, diagramme d'interaction	565
3.4	Interaction d'orbitales atomiques d'énergies différentes	571
4	Molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période	572
4.1	Généralisation des résultats précédents	572
4.2	Construction des orbitales moléculaires	577
4.3	Diagramme corrélé	583
5	Application : molécule diatomique hétéronucléaire	586
5.1	Interactions entre orbitales atomiques d'énergies différentes, orbitales non liantes	586
5.2	Tracé du diagramme d'interaction, interprétation	587
5.3	Diagramme d'interaction du monoxyde de carbone	587
6	Analyse expérimentale des orbitales moléculaires	589
6.1	Spectroscopie de photoélectrons (principe)	589
6.2	Spectroscopie de photoélectrons à rayons X	590
7	Orbitales associées à des molécules complexes	591
7.1	Présentation de la méthode des fragments	591
7.2	Premières mises en œuvre de la méthode	592
7.3	Approche numérique, obtention de la forme des orbitales moléculaires	598
7.4	Orbitales frontalières	599
	Synthèse	601
	Exercices	603
8	Constitution et réactivité des complexes	633
1	Généralités	633
1.1	Complexes : structure et nomenclature	633
1.2	Histoire et perspectives de la chimie organométallique	636
1.3	Géométries des complexes	637
1.4	Décompte électronique : modèle ionique	638
2	Orbitales moléculaires associées à la liaison métal-ligand	640
2.1	Ligands σ -donneurs intervenant par une seule orbitale	640
2.2	Interaction entre un ligand σ -donneur et un centre métallique	641
2.3	Propriétés physiques : couleur des complexes et magnétisme	647
2.4	Interactions π	649
2.5	Ligands π -accepteurs, cas du monoxyde de carbone	652
2.6	Donation-rétrodonation dans les métaux-carbonyles	654

2.7	Complexes π , modèle de DEWAR-CHATT-DUNCANSON	655
3	Stabilité des complexes en solution aqueuse	660
3.1	Couple donneur/accepteur de ligand, constantes d'équilibre	660
3.2	Mesure de la stabilité des complexes	662
3.3	Les facteurs influençant la stabilité des complexes	665
3.4	Diagrammes de prédominance, courbes de répartition	669
3.5	Échelle de pK_d et sens d'échange de ligand	673
3.6	État d'équilibre d'un système subissant un processus de complexation	675
3.7	Propriétés acides du cation	676
3.8	Ligands basiques, destruction du complexe en milieu acide	677
3.9	Influence de la complexation sur la force d'un acide	679
3.10	Influence de la complexation sur la solubilité d'un solide (rappel de première année)	680
3.11	Rôle rédox des processus de complexation	684
3.12	Titrages complexométriques	686
4	Activité catalytique des complexes métalliques	693
4.1	Addition oxydante et élimination réductrice	693
4.2	Insertion et désinsertion (ou élimination)	695
4.3	Catalyseur et précurseur de catalyseur	697
4.4	Applications : étude de cycles catalytiques	698
5	Formation de polymères	703
5.1	Macromolécules et polymères	703
5.2	Chimie structurale des polymères	704
5.3	Organisation structurale : connectivité des polymères vinyliques	706
5.4	Polymérisation catalysée des alcènes	710
	Synthèse	712
	Exercices	714
9	Réactivité	751
1	Thermodynamique appliquée à la chimie organique	751
1.1	Données thermodynamiques à disposition du chimiste	751
1.2	Exploitation des données thermodynamiques	754
1.3	Thermodynamique des réactions de la chimie organique	759
2	Description microscopique de l'acte élémentaire	762
2.1	Surfaces d'énergie potentielle d'une réaction chimique	762
2.2	Chemin d'énergie minimale et coordonnée réactionnelle	764
2.3	État de transition et complexe activé	765
2.4	Principe de réversibilité microscopique	766
3	Théorie de l'état de transition	767
3.1	Hypothèse de non-retour	768
3.2	Hypothèse du quasi-équilibre	771
3.3	Hypothèse de séparation des mouvements	772
3.4	Calcul de la constante de vitesse	773
3.5	Validité de la théorie de l'état de transition	776

TABLE DES MATIÈRES

3.6	Cas des réactions en solution, traitement thermodynamique	777
3.7	Signification des paramètres d'activation $\Delta H^{\circ\ddagger}$ et $\Delta S^{\circ\ddagger}$	780
4	Postulat de HAMMOND	783
4.1	Application aux réactions simples	783
4.2	Application aux réactions complexes	786
4.3	Postulat de HAMMOND et interprétation de la réactivité	787
5	Sélectivité des réactions chimiques	789
5.1	Les différents types de sélectivités	789
5.2	Interprétation cinétique de la sélectivité	790
6	Méthode des orbitales frontalières	791
6.1	Position du problème	791
6.2	Principe de la méthode des orbitales frontalières	792
6.3	Applications de la méthode des orbitales frontalières	796
6.4	Limites du modèle	803
6.5	Mise en œuvre de la méthode des orbitales frontalières	804
7	Présentation des mécanismes réactionnels	804
7.1	Modes de présentation de la chimie organique	804
7.2	Analyser et écrire un mécanisme réactionnel	807
	Synthèse	811
	Exercices	813
10	Additions sur les hydrocarbures insaturés	825
1	Paramètres physico-chimiques de la liaison C=C	825
1.1	Géométrie	825
1.2	Énergie	826
2	Réactions d'addition électrophile	826
2.1	Présentation	826
2.2	Addition électrophile d'eau : hydratation	827
2.3	Hydroboration-oxydation d'un alcène	838
3	Hydrogénation catalytique des alcènes	847
3.1	Équation de réaction	847
3.2	Stéréosélectivité de la réaction	847
3.3	Catalyse hétérogène	849
3.4	Hydrogénation des alcynes	851
3.5	Hydrogénation en catalyse homogène	852
4	Réaction de cycloaddition de DIELS-ALDER	852
4.1	Équation de réaction et exemples	853
4.2	Influence des substituants	854
4.3	Analyse expérimentale de la stéréosélectivité	856
4.4	Modélisation par les orbitales frontalières	860
4.5	Bilan	866
5	Oxydation des dérivés éthyléniques	867
5.1	Époxydation par un peroxyacide	867
5.2	Réactivité des époxydes	870

Synthèse	875
Exercices	877
11 Réactions d'addition-élimination	913
1 Les acides carboxyliques et leurs dérivés	913
1.1 Structure des acides carboxyliques et dérivés	914
1.2 Réactivité des acides carboxyliques et de leurs dérivés	915
2 Estérification et hydrolyses d'esters	916
2.1 Aspect thermodynamique	916
2.2 Aspect mécanistique	917
2.3 Synthèse des esters à partir des dérivés d'acides	926
3 Synthèse et hydrolyse des amides	931
3.1 Synthèse des amides à partir des dérivés d'acides	931
3.2 Hydrolyse des amides	932
4 Hydrolyse des thioesters	935
4.1 Intérêt des thioesters	935
4.2 Réactivité des thioesters	937
5 Addition-élimination sur un ester	939
5.1 Équation de réaction et conditions opératoires	939
5.2 Mécanisme	939
5.3 Réaction à basse température	941
5.4 Réduction des dérivés carboxyliques	941
6 Interprétation de la réactivité des dérivés d'acides	943
6.1 Réactivité relative vis-à-vis de l'addition nucléophile	943
6.2 Spécificité des chlorures d'acyle	944
6.3 Effet de la catalyse acide	945
6.4 Séquence addition-élimination	945
7 Réactions de polymérisations	946
7.1 Types de réactions de polymérisation	947
7.2 Polymérisation par étapes	949
8 Polymères d'acides α -aminés	954
8.1 Acides α -aminés	954
8.2 Peptides	957
8.3 Protéines	958
8.4 Synthèse chimique des peptides	961
Synthèse	964
Exercices	966
12 Additions nucléophiles sur les carbonyles	1001
1 Réactivité du groupe carbonyle	1001
1.1 Orbitales frontalières du groupe carbonyle	1002
1.2 Additions nucléophiles	1007
1.3 Réaction avec les amines	1009
1.4 Autres nucléophiles	1012

TABLE DES MATIÈRES

1.5	Propriétés acido-basiques du groupe carbonyle	1013
1.6	Tautomérie céto-énolique	1014
2	Réactions des ions énolates	1016
2.1	Orbitales frontalières des ions énolates	1016
2.2	C-alkylation	1018
2.3	Aldolisation	1022
3	Réactifs apparentés aux énolates	1030
3.1	Formation de carbanions stabilisés	1030
3.2	Réactions avec les carbanions de type énolate	1034
3.3	Addition de MICHAEL	1038
4	Présentation de la synthèse organique	1040
4.1	Aperçu méthodologique	1041
4.2	Rétrosynthèse	1042
4.3	Synthèse linéaire et synthèse convergente	1043
4.4	Hémisynthèse	1044
5	Méthodes de formation des liaisons carbone-carbone	1045
5.1	Formation de liaisons C-C	1045
5.2	Formation de liaisons C=C	1047
5.3	Formation de cycles	1049
6	Aménagements fonctionnels	1051
6.1	Substitutions nucléophiles	1051
6.2	Additions électrophiles	1051
6.3	Additions nucléophiles et additions-éliminations	1052
6.4	Oxydations et réductions	1052
	Synthèse	1054
	Exercices	1056
	Tables spectroscopies IR-RMN	1109
	Index des scripts Python	1111
	Index	1113

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 chimie est une matière importante de la filière PC. Elle partage avec les autres disciplines scientifiques des critères de méthodes et d'exigences et possède bien sûr ses spécificités. La chimie, à l'instar de la physique, 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 de la classe de PC/PC*. Dans certains domaines comme la chimie organique, le programme de deuxième année prolonge les approches initiées en première année. Vous avez découvert l'an dernier une approche de la chimie qui s'appuie sur des modèles mathématiques. Ce sera à nouveau le cas cette année avec une étude assez approfondie de la structure des atomes et des molécules et la thermodynamique appliquée en particulier aux équilibres chimiques. Nous attirons votre attention sur deux nouveautés dans les programmes qui nécessiteront de votre part un investissement notable : l'utilisation de la programmation en langage Python et la chimie des réacteurs industriels. Ces parties nécessitent des compétences spécifiques que vous devrez maîtriser. La science moderne utilise les ressources de l'informatique et de la programmation. Ces outils sont une aide puissante dans plusieurs domaines : les calculs numériques pour résoudre des problèmes qui n'ont pas de solutions analytiques, le traitement des données expérimentales pour vérifier une loi présumée et l'aide à la représentation graphique. Vous devrez acquérir une maîtrise raisonnable du langage de programmation Python. Cet ouvrage comprend de nombreux programmes qui illustrent les points précédents. 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 est divisé en douze 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.

Nous espérons que vous partagerez notre intérêt, voire notre passion, pour la chimie.

Bon travail et bonne réussite.

Les auteurs.

« Mode d'emploi » d'un chapitre

Une introduction présente le sujet traité et le plan suivi.

9

Réactivité

Ce chapitre présente certains outils utilisés en chimie organique pour comprendre les mécanismes réactionnels. Nous avons vu en première année que les réactions chimiques peuvent être contrôlées par la thermodynamique, aussi une première section examine l'emploi des résultats de la thermodynamique présentés dans les chapitres 1 et 2 de cet ouvrage aux réactions de la chimie organique. Les sections suivantes examinent les questions liées à la cinétique des réactions et présentent deux théories importantes : la **théorie du complexe activé** et la **méthode des orbitales frontalières**. La théorie du complexe activé permet de préciser les relations entre stabilité des intermédiaires réactionnels et vitesse de la réaction. L'utilisation des orbitales frontalières procure un cadre de compréhension de la réaction

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

Définition

Le **rayon orbitalaire** est la valeur de r pour laquelle la densité radiale $R^2 r^2$ est maximale.



Il s'agit évidemment d'un abus de langage, ce sont les charges (électrons et protons) qui interagissent.



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

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

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Énoncé du premier principe
- Énoncé du second principe : entropie échangée et entropie créée
- 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
- Description des différentes phases, des différents changements d'état
- Condition d'équilibre pour le transfert de matière entre deux phases
- Enthalpie de changement d'état (chaleur latente de changement d'état)

Une « activité Python » spécifique peut compléter les applications Python présentes dans le chapitre.

Activité Python : calcul du nombre de microétats

Afin d'illustrer le lien entre entropie et nombre de microétats, nous nous proposons d'étudier un système assez simple constitué de deux molécules indiscernables occupant des positions fixes mais possédant un degré de liberté de rotation et un degré de liberté de vibration. Notre objectif est de calculer le nombre de microétats associés à une énergie totale choisie. Nous en déduirons ensuite l'entropie adimensionnelle en prenant le logarithme de ce nombre de microétats. La résolution de ce problème est grandement facilitée par l'utilisation de l'outil informatique car elle nécessite des calculs répétitifs qu'un algorithme effectue efficacement. Le travail présenté ci-dessous suppose une certaine familiarité avec la programmation en Python.

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.

6.17 Atome d'uranium (d'après Centrale-Supélec) (★)

1. L'uranium est un élément qui possède plusieurs noyaux isotopes. Citer deux noyaux isotopes d'un autre élément. Les deux principaux noyaux isotopes de l'uranium sont $^{235}_{92}\text{U}$ et $^{238}_{92}\text{U}$ de masses molaires respectives $235,043\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $238,050\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
2. Donner la composition du noyau de chacun des isotopes de l'uranium.
3. La masse molaire de l'uranium naturel est de $238,028\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire la teneur en uranium 235 de l'uranium naturel.

Tous les exercices sont entièrement corrigés.

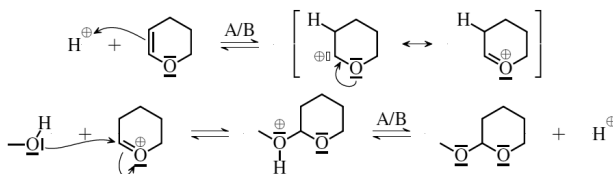
CORRIGÉS

TESTEZ-VOUS

Réponses : 1.B; 2.B; 3.B; 4.A; 5.B; 6.C; 7.A; 8.B; 9.B; 10.C; 11.A; 12.C; 13.A; 14.B; 15.A; 16.C; 17.A; 18.B.

10.1 Réaction d'un éther d'énol en milieu acide

En milieu acide, la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est protonée. Il y a deux sites de protonation. La possibilité d'écrire deux formes mésomères dans le cas de la protonation sur l'atome de carbone directement lié à l'atome d'oxygène explique la prépondérance de cet intermédiaire réactionnel dans le milieu réactionnel. Cet intermédiaire électrophile est ensuite attaqué par le méthanol nucléophile : il y a formation d'une liaison carbone-oxygène. La réaction se termine par une déprotonation.



Outils pour la thermodynamique chimique



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

1 Premier et second principes appliqués à la chimie

1.1 Description d'un système thermodynamique

Système et Univers

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

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

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

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

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

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

Variables d'état et fonctions d'état

La thermodynamique est une branche de la physique qui reconnaît que le comportement collectif d'un très grand nombre de particules (dont l'ordre de grandeur est celui de la constante d'AVOGADRO, soit 10^{23} mol^{-1}) est en partie décrit par un très faible nombre de variables (quelques unités). Ces variables n'ont pas toutes la même origine ou le même statut. Il est très utile de les classer et de connaître, même de façon approchée, leur signification physique. Nous réserverons de façon arbitraire le nom de variable d'état à des grandeurs physiques assez facilement mesurables par des appareils. Voici les principales, en reconnaissant 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 $6,02 \times 10^{23}$ particules) ; si le système est constitué de plusieurs espèces chimiques, il faut préciser la quantité de matière de chaque espèce ;
- la **pression** : cette grandeur est nécessaire pour caractériser les échanges d'énergie possibles entre sous-systèmes ; ceux-ci étant d'une part la surface d'un solide et d'autre part un fluide (liquide ou gaz) ;
- la **température** : nous nous contenterons pour l'instant d'une approche relativement intuitive qui admet l'existence d'une valeur commune d'équilibre à deux sous-systèmes qui sont en contact et en équilibre.

Description microscopique de la pression

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

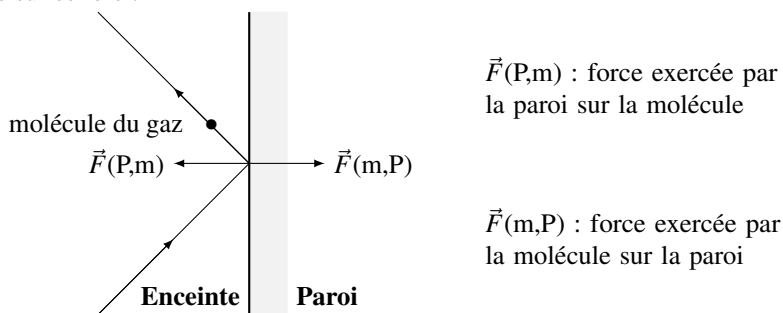


FIGURE 1.1 – Échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi
 Dans le référentiel lié à la paroi, si le fluide n'a pas de mouvement macroscopique par rapport à la paroi, la contrainte exercée est normale à la paroi et, en l'absence de viscosité, la pression s'identifie à la force par unité de surface exercée sur la paroi (voir figure 1.1). La pression est une grandeur assez facilement mesurable au moyen d'un manomètre.

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

Principe zéro

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

Fonctions d'état

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

Extensivité et intensivité

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

Définition

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

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

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



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

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

1.2 Rappels sur les fonctions à plusieurs variables

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

Différentielle et dérivée partielle

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

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

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

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

Exemple

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

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

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

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

Nous avons de façon similaire :

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

et la différentielle df s'écrit :

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

Théorème de SCHWARZ

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

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

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

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

les fonctions P , Q et R vérifient :

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

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

1.3 Premier principe de la thermodynamique

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

Énoncé

Définition

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

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

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

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

Expression différentielle

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

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

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

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

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

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

2. Transfert thermique (chaleur)

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

3. Autres formes d'énergie

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

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

De façon générale, ces contributions élémentaires s'écrivent :

$$\delta W' = A_i dx_i$$

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.

1.4 Second principe de la thermodynamique

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

Énoncé

Définition

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

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

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

Expression différentielle

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

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

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

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

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

$$\delta_i S \geq 0$$

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

Transformations quasi statiques, transformations réversibles

La thermodynamique que nous étudions ici est essentiellement une théorie des états d'équilibre et des transformations qui font passer le système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final après modification de contraintes extérieures 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 $\frac{(T_1 - T_0)}{T_0}$ non négligeable devant 1. Le système évolue vers la température uniforme T_2 . Cette évolution est non quasi statique (donc non réversible) car il y a une différence non infinitésimale de température à la frontière système-extérieur.

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

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



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

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

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

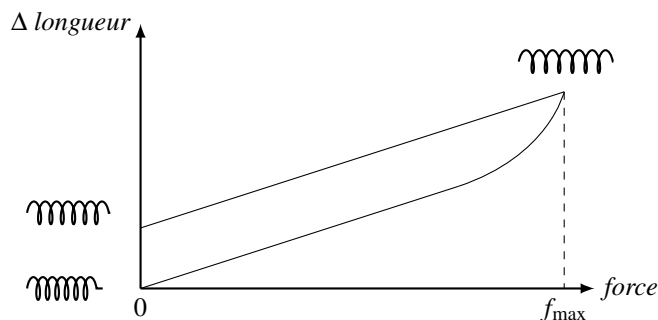


FIGURE 1.3 – Exemple de phénomène d’hystérésis : utilisation d’un ressort en dehors de son domaine d’élasticité

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

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

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

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

1.5 Les fonctions d’état utilisées

Énergie interne et entropie

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

- le transfert mécanique dû aux forces de pression :

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

pour une transformation infinitésimale ;

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

Le premier principe s’écrit alors :

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

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

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

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

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

L'application du second principe permet d'écrire :

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



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

Autres fonctions rencontrées

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

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

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

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

Notion de potentiels thermodynamiques

Énergie potentielle

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

$$\delta W_{\text{méca}} = -dE_p.$$

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

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

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

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

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

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

Cas d'un système évoluant à entropie et volume constants

L'écriture différentielle des deux principes conduit à :

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

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

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

Le second principe impose :

$$\delta_i S \geq 0$$

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 :

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

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

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

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

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

Cas d'un système évoluant à volume et température constants

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

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

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

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

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

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

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

Cas d'un système évoluant à température et pression fixées

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

$$G = U + pV - TS$$

et dont la différentielle s'écrit :

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

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

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

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

Cas d'un système isolé

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

$$dS = \delta_i S.$$

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

2 Le potentiel chimique du corps pur

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

2.1 Description thermodynamique d'un corps pur

Quantité de matière

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

Définition

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

Grandeurs molaires

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

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

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

Exemple

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

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

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

Variables d'état

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

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

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

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

Variables canoniques associées à une fonction d'état

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

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

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

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

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

soit :

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

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

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

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

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

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

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

Pour l'énergie libre :

$$F = U - TS$$

ce qui donne pour les grandeurs molaires associées :

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

ce qui donne après simplification :

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

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

Pour l'enthalpie :

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

$$dH_m = TdS_m - pdV_m + pdV_m + V_m dp = TdS_m + V_m dp.$$

L'enthalpie molaire a donc les variables canoniques S_m et p .

Pour l'enthalpie libre :

$$G = U + pV - TS \quad \text{et} \quad G_m = U_m + pV_m - TS_m.$$

Ainsi la différentielle de l'enthalpie libre molaire s'écrit :

$$dG_m = dU_m + pdV_m + V_m dp - TdS_m - S_m dT = V_m dp - S_m dT.$$

Seule l'enthalpie libre a ses deux variables canoniques qui ne sont que des grandeurs intensives : la température et la pression.

2.2 Cas d'un système ouvert

Introduction au potentiel chimique du corps pur

Jusqu'à présent, seuls les systèmes fermés, sans réaction chimique, ont été étudiés.

Si le système est ouvert (sans réaction chimique), le fait d'étudier une grandeur extensive qui dépend obligatoirement de la quantité de matière du système invite à considérer celle-ci comme une nouvelle variable à laquelle il sera logique d'associer une variable intensive conjuguée.

Définition

Pour un système à un seul constituant (corps pur) pouvant échanger de la matière avec l'extérieur, le **potentiel chimique**, noté usuellement μ^* pour un corps pur, traduit le caractère extensif de la fonction d'état énergie interne. Il est défini de la façon suivante :

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dn$$

soit :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

où n est la quantité de matière contenue dans le système. Par définition, le potentiel chimique est une grandeur intensive.

Premières conséquences

Il est possible, en utilisant les relations existant entre les fonctions d'état U, H, F, G, S et les paramètres d'état T, p et V d'exprimer le potentiel chimique à partir des fonctions H, F et G .

Relation entre μ^* et H

À partir de la définition de l'enthalpie $H = U + pV$, la différentielle de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + \mu^* dn + pdV + Vdp$$

soit :

$$dH = TdS + Vdp + \mu^*dn$$

et la relation différentielle liant μ^* et H est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p}.$$

Relation entre μ^* et F

À partir de la définition de l'énergie libre $F = U - TS$, la différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu^*dn - TdS - SdT$$

soit :

$$dF = -SdT - pdV + \mu^*dn$$

et la relation différentielle liant μ^* et F est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}.$$

Relation entre μ^* et G

À partir de la définition de l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS = TdS - pdV + \mu^*dn + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

soit :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu^*dn$$

et la relation différentielle liant μ^* et G est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}.$$



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.

Potentiel chimique et grandeurs molaires

Les fonctions d'état U , H , F et G sont extensives et dépendent donc de trois paramètres d'état (les deux pour les systèmes usuels à un seul constituant, plus un qui traduit le caractère extensif de ces fonctions d'état). Il est possible de choisir, outre la quantité de matière contenue dans le système pour traduire ce caractère extensif, les variables canoniques associées à chaque fonction d'état. Nous considérerons donc les quatre fonctions d'état suivantes associées à leurs variables naturelles :

$$U(S, V, n) \quad H(S, p, n) \quad F(T, V, n) \quad \text{et} \quad G(T, p, n).$$

En revanche, les grandeurs molaires étant intensives, elles ne dépendent que de paramètres intensifs : en particulier, elles ne dépendent plus de n . Il est donc cohérent d'associer les variables correspondantes aux grandeurs molaires construites à partir des fonctions d'état U , H , F et G :

- $U_m(S_m, V_m)$ pour l'énergie interne molaire ;
- $H_m(S_m, p)$ pour l'enthalpie molaire ;
- $F_m(T, V_m)$ pour l'énergie libre molaire ;
- $G_m(T, p)$ pour l'enthalpie libre molaire.

Il apparaît clairement, si on pense à écrire l'enthalpie libre du système ouvert sous la forme :

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m(T, p)$$

et le potentiel chimique s'identifie à l'**enthalpie libre molaire**. Pour les autres fonctions d'état, la prise en compte rigoureuse des variables bloquées lors des opérations de dérivation partielle montre que la relation entre grandeur molaire et potentiel chimique est plus compliquée.

Pour l'énergie, nous avons :

$$U(S, V, n) = nU_m(S_m, V_m) = nU_m(S/n, V/n)$$

et donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = U_m(S/n, V/n) + n \left(\frac{\partial}{\partial n} [U_m(S/n, V/n)] \right)_{S, V}.$$

La dernière dérivée partielle n'a aucune raison d'être nulle. Ceci montre bien que le potentiel chimique ne s'identifie clairement qu'à l'enthalpie libre molaire.

Dérivées premières du potentiel chimique

Considérons l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu^* dn.$$

Comme G est une fonction d'état, dG est une différentielle totale et l'application du théorème de SCHWARZ (égalité des dérivées croisées) conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_{n,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_{n,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}.$$

Comme S et V sont deux grandeurs extensives. Nous avons :

$$S = nS_m \quad \text{et} \quad V = nV_m$$

où S_m et V_m sont respectivement l'**entropie molaire** et le **volume molaire** dont les valeurs sont fixées dès que deux paramètres d'état intensifs (par exemple la température T et la pression p) sont fixés. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial n}(nS_m)\right)_{T,p} = S_m \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial n}(nV_m)\right)_{T,p} = V_m.$$



Le potentiel chimique étant une grandeur intensive, il ne dépend pas de la quantité de matière contenue dans le système. Il est donc superflu d'indiquer la quantité de matière n comme variable bloquée lors de l'opération de dérivation partielle.

Dans le cadre de notre travail, le potentiel chimique ne dépend que de deux paramètres intensifs : la température et la pression seront naturellement choisies. Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m.$$

La connaissance du volume molaire, de l'entropie molaire et de leurs dépendances vis-à-vis des variables T et p apporte donc de nombreux renseignements sur le potentiel chimique (et réciproquement bien sûr).



Si la notion de volume molaire (volume occupé par l'unité de quantité de matière de corps pur) ne pose pas de problème de compréhension, celle d'entropie molaire n'est pas aussi coutumière et familière. Il est donc nécessaire à la fois d'explicitier les processus suivis pour accéder aux valeurs expérimentales et de dégager quelques notions sur la signification physique de cette grandeur. Afin d'atteindre ce but, nous étudierons dans le paragraphe suivant les dérivées secondes du potentiel chimique.

Dérivées secondes du potentiel chimique

Les calculs développés dans ce paragraphe sont techniques et un peu fastidieux. Ils ne présentent aucune difficulté particulière mais pourront être survolés dans un premier temps.

Le potentiel chimique d'un corps pur dépendant de deux variables intensives, il existe trois dérivées secondes du potentiel chimique par rapport aux deux variables d'état :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p ; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right).$$

Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p$

En tenant compte de la dérivée première du potentiel chimique par rapport à la température, nous avons :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p\right)_p = -\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p.$$

L'expression différentielle du premier et du second principe en variables température et pression permet d'accéder à la dérivée partielle $\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p$. En travaillant avec la grandeur enthalpie molaire H_m pour exprimer $C_{p,m}$ la capacité thermique molaire à pression constante, il vient par définition :

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p.$$

La différentielle de l'enthalpie molaire s'écrit :

$$dH_m = C_{p,m}dT + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T dp.$$

D'autre part :

$$dH_m = TdS_m + V_m dp$$

soit :

$$dS_m = \frac{dH_m - V_m dp}{T}.$$

Nous obtenons ainsi l'expression de l'entropie molaire en variables température et pression :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T}\right) dT + \left(\frac{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T - V_m}{T}\right) dp$$

où dH_m et dS_m sont des différentielles totales. L'application du théorème de SCHWARZ conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T - V_m}{T} \right) \right)_p.$$

Ce qui donne après développement et substitution :

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T - V_m = -T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p.$$

L'expression de la différentielle de la fonction S_m s'écrit donc :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp.$$

Nous obtenons ainsi deux résultats essentiels :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = \frac{C_{p,m}}{T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p.$$

Ces deux relations sont connues sous le nom de relations de CLAPEYRON. Dans le cadre de notre étude de l'influence des paramètres pression et température sur le potentiel chimique, il est essentiel de connaître le comportement de la grandeur entropie molaire en fonction de ces paramètres d'état. Le résultat recherché s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2} \right)_p = - \frac{C_{p,m}}{T}.$$

Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p} \right)$

Étudions maintenant la dérivée seconde croisée du potentiel chimique vis-à-vis des paramètres d'état température et pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} (-S_m) \right)_T = - \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p.$$

Il est possible de faire apparaître le **coefficient thermoélastique α** (coefficient de dilatation isobare).

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p.$$

Nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p \partial T} \right) = \alpha V_m$$

et :

$$-\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = \alpha V_m.$$

Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T$

Considérons maintenant la dérivée seconde du potentiel chimique par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T.$$

Il est possible de faire apparaître le **coefficient de compressibilité isotherme** χ_T :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V_m$$

et pour la dérivée seconde du potentiel chimique par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V_m.$$

En conclusion, nous avons établi que la dépendance du potentiel chimique avec les paramètres d'état température et pression est contenue dans les grandeurs $V_m(T, p)$ et $S_m(T, p)$. Cela revient donc à déterminer les grandeurs $C_{p,m}(T, p)$, $\alpha(T, p)$ et $\chi_T(T, p)$ et explique l'importance de ces grandeurs.

Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

Cette relation importante associe **potentiel chimique** et **enthalpie molaire**. Ceci confirme, dans le cas particulier de l'enthalpie, que le potentiel chimique d'un corps pur contient toute l'**information thermodynamique** intensive relative à celui-ci. À partir de la relation $G = H - TS$, en divisant par la quantité de matière n du système, il vient :

$$\mu^* = H_m - TS_m.$$

La différentielle du potentiel chimique en variables température et pression conduit aux relations :

$$d\mu^* = -S_m dT + V_m dp \quad \text{et} \quad -S_m = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p$$

soit : $\mu^* = H_m + T \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p$. Isolons l'enthalpie dans un membre et divisons par T^2 :

$$\frac{H_m}{T^2} = \frac{\mu^*}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p.$$

On reconnaît, dans le membre de droite, la dérivée partielle par rapport à la température de $-\frac{\mu^*}{T}$. Nous obtenons donc la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$H_m = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu^*}{T} \right) \right)_p.$$

2.3 Entropie molaire absolue

L'étude du paragraphe précédent montre l'importance des deux dérivées premières du potentiel chimique : le volume molaire V_m et l'entropie molaire S_m .

Si la première ne pose pas *a priori* de difficulté particulière pour la mesure et le sens physique, l'entropie molaire nécessite une convention supplémentaire pour pouvoir associer à un corps pur dans un état physique donné, une valeur numérique. En effet, les grandeurs physiques facilement mesurables associées à l'entropie sont la capacité thermique à pression constante et la dérivée partielle du volume molaire par rapport à la température à pression fixée.

Troisième principe de la thermodynamique ou principe de NERNST

Définition

Au **zéro absolu de température**, l'entropie molaire de tout solide parfaitement cristallisé est, par convention, nulle. Parfaitement cristallisé signifie absence complète de désordre. Ce critère se vérifie par la détermination de la structure du solide. Il est vérifié pour la plupart des solides courants.

Exemple de solide non parfaitement cristallisé

Le monoxyde de carbone solide est une exception. Les molécules possèdent un très faible moment dipolaire électrique et il existe dans le solide un certain désordre dans l'orientation relative de ces dipôles : ils ne sont pas tous parallèles entre eux, même au zéro absolu. En conséquence, le monoxyde de carbone solide n'est pas d'entropie nulle à $T = 0$ K.

Détermination de l'entropie molaire absolue

La différentielle de l'entropie molaire s'écrit :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp.$$

Les variables d'état température et pression ne jouent pas des rôles symétriques en thermodynamique. En effet, l'effet de la pression sur le comportement thermodynamique des corps purs est beaucoup plus facilement prévisible, au moins en première approximation. Les phases condensées (liquide et solide) ont leurs propriétés thermodynamiques (volume molaire, entropie molaire, capacité thermique molaire à pression constante...) qui dépendent très peu

de la pression et cette dépendance est très souvent négligée. D'autre part, le comportement thermodynamique des gaz est bien décrit par le modèle du gaz parfait. Si cette approximation est insuffisante, on utilise une équation d'état analytique en général assez aisée à manipuler. En revanche, la dépendance avec la température est beaucoup plus spécifique des différents corps purs et doit être mesurée et rapportée dans la littérature. L'usage est de préciser les grandeurs thermodynamiques à une certaine pression qui a été conventionnellement choisie à la valeur $p = p^\circ = 1$ bar, appelée pression standard. Une grandeur molaire Y_m d'un corps pur dépend *a priori* de deux variables intensives. Le choix usuel privilégie le couple (température, pression). Lorsque la pression est choisie à la valeur $p = p^\circ = 1$ bar, la grandeur molaire d'un corps pur est appelée grandeur standard, qui reste dépendante de la température. On adopte une notation condensée : $Y_m(T, p^\circ) = Y_m^\circ(T)$. Pour la grandeur entropie molaire, la connaissance de la capacité thermique molaire standard à pression constante $C_{p,m}^\circ(T)$ permet d'accéder, par intégration, à $S_m^\circ(T)$:

$$S_m^\circ(T) - S_m^\circ(T=0) = \int_{T=0}^T \frac{C_{p,m}^\circ(T)}{T} dT$$

en utilisant le troisième principe, c'est-à-dire, en tenant compte de $S_m^\circ(T=0) = 0$:

$$S_m^\circ(T) = \int_{T=0}^T \frac{C_{p,m}^\circ(T)}{T} dT.$$

La relation établie ci-dessus est valable tant qu'il n'y a pas de changement d'état. Une **transition de phase** qui a lieu à température fixée lorsque la pression est imposée à une valeur particulière s'accompagne d'un transfert thermique. Comme cette transformation s'effectue à pression constante, ce transfert thermique s'identifie à une variation d'enthalpie. Pour une mole de corps pur, cette grandeur est appelée **enthalpie molaire de changement d'état** ou chaleur latente molaire de changement d'état. Les notations utilisées sont $\Delta_{\alpha,\beta}H$ ou $L_{\alpha,\beta}$ où α, β désignent la nature de la transition de phase, soit en spécifiant la nature des phases α et β en équilibre, soit en indiquant par une abréviation la nature du changement d'état : sub pour sublimation, fus pour fusion, vap pour vaporisation, etc.

En utilisant la relation :

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

la variation d'entropie associée à la transformation d'une mole de corps pur sous la phase α en une mole de corps pur sous la phase β est égale à $L_{\alpha,\beta}^\circ/T_{\text{ch}}$ où $L_{\alpha,\beta}^\circ$ est l'enthalpie de changement d'état sous la pression standard p° et T_{ch} est la température de changement d'état. Nous en déduisons l'expression littérale de $S_m^\circ(T)$ pour les liquides et les gaz ; pour les liquides :

$$S_m^\circ(T) = \int_{T=0}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m,\text{solide}}^\circ(T)}{T} dT + \frac{L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^T \frac{C_{p,m,\text{liquide}}^\circ(T)}{T} dT$$

pour les gaz :

$$S_m^\circ(T) = \int_{T=0}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m,\text{solide}}^\circ(T)}{T} dT + \frac{L_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{éb}}} \frac{C_{p,m,\text{liquide}}^\circ(T)}{T} dT + \frac{L_{\text{éb}}}{T_{\text{éb}}} + \int_{T_{\text{éb}}}^T \frac{C_{p,m,\text{gaz}}^\circ(T)}{T} dT.$$

L'**entropie molaire standard** d'un corps pur est ainsi accessible à partir de la connaissance de la grandeur $C_{p,m}^\circ(T)$, des enthalpies de changement d'état (dans le cas des liquides et des gaz) et de l'application du troisième principe. Cette grandeur numérique est appelée **entropie molaire absolue**. Le dernier adjectif qualificatif est dû à l'application du troisième principe qui choisit le point fixe de l'intégration par rapport à la température.

Remarque : notons que les équations ci-dessus sont définies à pression constante.

Les tables disponibles dans la littérature sont proposées pour la pression $p = p^\circ = 1$ bar (la pression p° est appelée pression standard). Il s'agit alors d'entropie molaire absolue standard (sous $p = p^\circ$) et cette grandeur est notée S_m° .

La courbe représentée dans la figure 1.4 donne les variations de l'entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température. On note les **discontinuités** de la grandeur à chaque changement d'état.

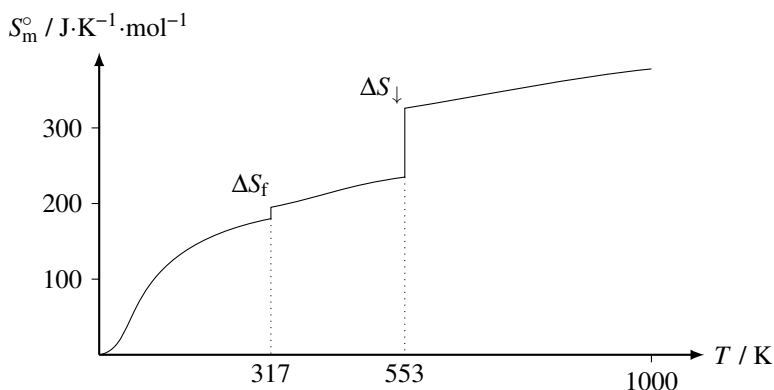


FIGURE 1.4 – Entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température

2.4 Capacités thermiques molaires

La capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m}$ et la capacité thermique molaire à pression constante $C_{p,m}$ jouent un rôle important en thermodynamique chimique.

Relation entre $C_{p,m}$ et $C_{V,m}$

Rappelons les relations existant entre capacité thermique molaire et énergie interne molaire U_m ou enthalpie molaire H_m :

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p.$$

Nous avons démontré au 2.2. la relation :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp.$$

Il est possible de démontrer de façon comparable que :

$$dS_m = \left(\frac{C_{V,m}}{T} \right) dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dV_m.$$

Égalons les deux expressions et écrivons la différentielle de V_m en variables T et p .

$$\left(\frac{C_{p,m}}{T} \right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp = \left(\frac{C_{V,m}}{T} \right) dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp \right]$$

ce qui donne après réarrangement :

$$\left[C_{p,m} - C_{V,m} - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dT = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \right] dp.$$

Cette relation est vérifiée en tous points. Comme les variables T et p sont indépendantes, cela signifie que les deux facteurs des éléments différentiels dT et dp sont nuls. Utilisons la relation cyclique pour les variables T, p et V_m :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V_m} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = -1.$$

Nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m}.$$

Ceci montre bien que l'élément en facteur de dp est effectivement nul et que celui en facteur de dT impose la relation suivante (relation de MAYER) :

$$C_{p,m} - C_{V,m} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p.$$

Introduisons les coefficients thermoélastiques α et β :

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m}.$$

La différence des capacités thermiques à pression constante et à volume constant est donc liée aux coefficients thermoélastiques α et β :

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \alpha \beta p V_m T \quad (\text{relation de MAYER généralisée}).$$

Cas des gaz parfaits

L'équation d'état est :

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} = \frac{R}{V_m}.$$

Le volume molaire du gaz V_m et sa dérivée partielle par rapport à la température à pression constante s'expriment selon :

$$V_m = \frac{RT}{p} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}.$$

La relation entre capacités thermiques molaires s'écrit donc :

$$C_{p,m} - C_{V,m} = T \left(\frac{R}{V_m} \right) \left(\frac{R}{p} \right) = R \quad (\text{relation de MAYER}).$$

Influence de la température sur les capacités thermiques molaires des gaz parfaits

Nous nous plaçons dans cette partie dans le cas des gaz parfaits. Dans ce cas, le comportement des capacités thermiques n'est lié qu'à l'existence de structures internes aux molécules constituant le gaz et ne dépend pas de forces intermoléculaires à grandes distances qui sont à prendre en compte dans le cas de gaz réels. Il est important de noter que dans le cas général les capacités thermiques molaires à pression constante ou à volume constant dépendent de la température. La dépendance est spécifique à chaque corps pur et est liée à la structure microscopique de la molécule constituant du gaz (géométrie, masse, moments d'inertie, vibrations des atomes autour de positions d'équilibre). Seules les capacités thermiques molaires des gaz parfaits monoatomiques sont indépendantes de la température.

Une capacité thermique élevée traduit la capacité d'un système à stocker l'énergie thermique apportée par transfert thermique. Au niveau microscopique, l'énergie peut être stockée sous différentes formes :

- Énergie cinétique de translation : à chaque molécule ou atome est associée l'énergie cinétique de translation du centre de masse :

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

Il y a trois **degrés de liberté** correspondant aux trois directions indépendantes de l'espace euclidien.

- Énergie cinétique de rotation : une molécule polyatomique possède au moins deux degrés de liberté de rotation (deux pour les molécules linéaires et trois pour les molécules non linéaires). Dans le cas d'une molécule linéaire, cela correspond aux rotations autour de deux axes orthogonaux à l'axe de la molécule et orthogonaux entre eux.
- Énergie de vibration : dans les structures polyatomiques (molécules ou ions), les atomes vibrent au voisinage de leur position d'équilibre. À chaque mouvement de vibration est associée l'énergie cinétique correspondante (mouvement relatif par rapport au centre de masse de la structure) et l'énergie potentielle élastique. Dans une structure comportant n atomes, il faut $3n$ coordonnées pour préciser la position de chacun. Une possibilité est de préciser la position du centre d'inertie (3 coordonnées), la rotation de la molécule (2 ou 3 coordonnées selon que la molécule est linéaire ou non). Il reste donc $3n - 5$ (molécules linéaires) ou $3n - 6$ (molécules non linéaires) coordonnées pour les mouvements de vibration.

L'étude quantique des systèmes microscopiques montre que les niveaux d'énergie sont discrets. D'autre part, la description statistique des systèmes dont la température est fixée par un thermostat, associe à chaque niveau d'énergie E une probabilité d'occupation qui, dans le cas de l'approximation de BOLTZMANN est proportionnelle à $\exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right]$ (facteur de BOLTZMANN) où k_B est la constante de BOLTZMANN et T la température thermodynamique du système.

Pour qu'un système puisse utiliser une forme d'énergie pour stocker l'énergie apportée au système, les différents niveaux d'énergie correspondants doivent avoir une probabilité d'occupation notable et l'ordre de grandeur des écarts entre les niveaux doit être comparable ou inférieur à $k_B T$. Le **théorème d'équipartition de l'énergie** justifie qu'une énergie dépendant du carré d'une coordonnée généralisée (coordonnée d'espace : distance ou angle ou la dérivée par rapport au temps d'une coordonnée) et dont les niveaux sont effectivement occupés contribue pour $R/2$ à la capacité thermique molaire.

La dépendance des capacités thermiques (à volume constant ou à pression constante) avec la température s'explique par la possibilité (ou non) d'accéder à ces niveaux d'énergie en fonction de la température.

L'allure de la courbe $C_{V,m}(T)$ pour des gaz parfaits est indiquée à la figure 1.5. L'allure de la courbe s'interprète par l'intervention successive des différentes formes d'énergie.

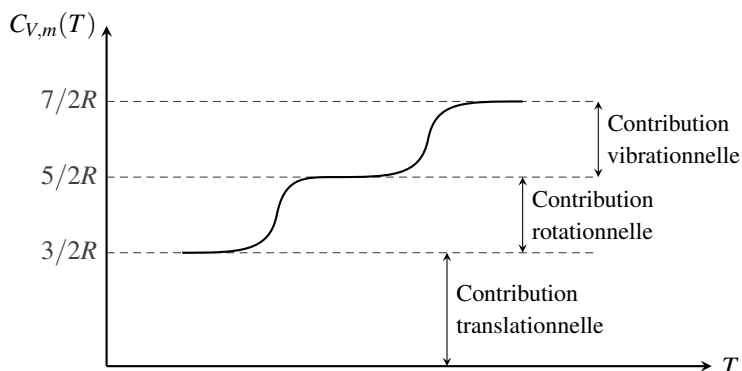


FIGURE 1.5 – Capacité thermique molaire à volume constant pour une molécule diatomique en fonction de la température

L'étude quantique d'une particule dans une boîte (par exemple une molécule de gaz) indique que l'énergie est quantifiée et l'ordre de grandeur de l'énergie séparant deux niveaux est de l'ordre de $\frac{\hbar^2}{m\ell^2}$ (voir le cours de physique), ce qui correspond numériquement, pour des systèmes macroscopiques (ℓ de l'ordre du centimètre) et des atomes ou molécules usuels en chimie, à des écarts en énergie entre les différents niveaux de l'ordre de quelques 10^{-39} J, ce qui, converti en température par la constante de BOLTZMANN correspond à des températures extrêmement basses, sans signification physique, surtout pour un gaz. La signification physique de ce calcul est que les différents **niveaux d'énergie cinétique de translation** sont **accessibles** quelle que soit la température pour les atomes et molécules d'un gaz et on observera à toute température la contribution de cette forme d'énergie à la capacité thermique, soit, pour les grandeurs molaires, $3R/2$ pour la capacité thermique molaire à volume constant et $5R/2$ pour la capacité thermique molaire à pression constante.

La description quantique d'un rotateur rigide introduit un entier J , positif ou nul, appelé nombre quantique de rotation. L'**énergie associée au mouvement de rotation**, notée E_{rot} , est donnée par la formule :

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = E_{\text{rot}}^0 J(J+1) \quad \text{avec} \quad I \text{ moment d'inertie.}$$

Cette formule fait apparaître une énergie caractéristique E_{rot}^0 qui dépend de la géométrie des molécules et de la masse des atomes la constituant. Afin de fixer des ordres de grandeur, considérons deux molécules diatomiques : le dihydrogène et le dichlore (avec deux atomes de l'isotope 35). Notons $m(X)$ la masse d'un atome et d la distance interatomique. Le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par le centre d'inertie et orthogonal à la direction interatomique s'écrit :

$$I = 2m(X) \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \frac{1}{2} m(X) d^2 \quad \text{et} \quad E_{\text{rot}}^0 = \frac{\hbar^2}{m(X) d^2}.$$

Cette énergie caractéristique de la rotation peut être convertie en température par l'intermédiaire de la constante de BOLTZMANN : $E_{\text{rot}}^0 = k_B T_{\text{rot}}$. Cette température fixe l'ordre de grandeur des températures à atteindre et dépasser pour avoir une probabilité notable pour occuper ces niveaux d'énergie de rotation. Numériquement, nous avons :

Molécule	d / pm	$m(X)$ / kg	J / kg·m ²	E_{rot}^0 / eV	T_{rot} / K
¹ H ₂	74,14	$1,66 \cdot 10^{-27}$	$4,56 \cdot 10^{-48}$	$7,62 \cdot 10^{-3}$	88,5
³⁵ Cl ₂	199	$5,81 \cdot 10^{-26}$	$1,15 \cdot 10^{-45}$	$3,02 \cdot 10^{-5}$	0,351

Ces deux exemples permettent de comprendre à la fois la situation générale observée pour ce phénomène et le cas particulier de la molécule de dihydrogène (et éventuellement des molécules HD et D₂). Les températures de rotation sont (sauf pour le dihydrogène) très basses et les niveaux de rotation sont donc accessibles dès les températures où les espèces considérées sont gazeuses. Seul le dihydrogène (et éventuellement DH et D₂) se comportent de façon un peu différente et à basse température, il ne peut y avoir occupation notable des niveaux excités de rotation : la molécule de dihydrogène ne peut pas stocker l'énergie sous forme d'énergie de rotation à des températures inférieures à T_{rot} . Nous retiendrons que pour les gaz diatomiques utilisés à des températures comprises entre 100 K et 1 000 K, les capacités thermiques molaires sont de $C_{V,m}(T) = 5R/2$ et $C_{p,m}(T) = 7R/2$.

Dans le cas des molécules polyatomiques non linéaires, il apparaît trois températures caractéristiques liées à l'existence de trois moments d'inertie *a priori* différents (sauf dans le cas de molécules symétriques, CH₄ par exemple).

Envisageons maintenant un mouvement de vibration d'atomes dans une molécule au voisinage d'une position d'équilibre. Le cas le plus simple est celui d'une molécule diatomique, éventuellement hétéronucléaire (deux atomes de nature différente). Modélisons l'interaction des deux atomes X_A et X_B au voisinage de la distance internucléaire d'équilibre par un potentiel de type harmonique de la forme $\frac{1}{2}kx^2$ où k est appelée constante de force de la liaison (voir la partie infrarouge du chapitre 14 (*Spectroscopies*) du livre de première année) et $x = d - d_{\text{eq}}$ avec d la distance entre les deux atomes et d_{eq} la valeur d'équilibre de cette distance. Le traitement quantique du problème conduit à une expression de l'énergie de vibration de la forme :

$$E_{\text{vib}} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0 \quad \text{avec} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m(X_A)} + \frac{1}{m(X_B)}$$

μ est appelé masse réduite du système. On pourra se reporter avec profit au chapitre 14 (*Spectroscopies*) du livre de première année pour des valeurs numériques de ces différentes grandeurs. À l'instar du travail qui a été précédemment présenté sur la rotation, il apparaît une **énergie $E_{\text{vib}}^{(0)}$ caractéristique du mouvement de vibration** et sa température T_{vib} associée avec :

$$E_{\text{vib}}^{(0)} = \hbar \omega_0 \quad \text{et} \quad T_{\text{vib}} = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}.$$

Pour des molécules comportant des atomes de masses élevées et des liaisons lâches, la température T_{vib} est basse. Quelques valeurs sont indiquées dans le tableau suivant :

Molécule	H ₂	HCl	N ₂	CO	Cl ₂	Br ₂	I ₂
T _{vib} / K	6 215	4 227	3 374	3 103	805	463	308

La signification physique de la température T_{vib} est de repérer la transition entre le domaine de température ($T < T_{\text{vib}}$), où seul le niveau de vibration fondamental est occupé et où l'énergie de vibration ne contribue pas à la capacité thermique, et le domaine ($T > T_{\text{vib}}$), où l'énergie de vibration est mise en jeu. Pour la plupart des molécules usuelles, à $T = 300$ K, seul le premier niveau de vibration est peuplé et la vibration ne contribue pas au stockage de l'énergie.

Pour les molécules polyatomiques constituées de n atomes, il existe $3n - 6$ (molécules non linéaires) ou $3n - 5$ (molécules linéaires) modes propres de vibration. À chaque mode de vibration est associée une pulsation propre et donc une température de vibration. Ces températures sont, en général, supérieures à 400 K et les niveaux de vibration autres que le fondamental sont très peu occupés : la vibration ne contribue pas dans ces domaines de température à la capacité thermique. En revanche, à plus haute température, il y a occupation progressive des niveaux de vibration et les capacités thermiques croissent avec la température.

Notons qu'à chaque **mode de vibration** correspondent **deux formes d'énergie** : cinétique et potentielle élastique. Ces deux formes d'énergie dépendent de façon quadratique soit de la vitesse (énergie cinétique), soit de la position (énergie potentielle), et, en appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, chaque forme contribue pour $R/2$ à la capacité thermique lorsque la température est suffisamment élevée, donc R par mode de vibration.

L'allure de la courbe 1.5 s'interprète par l'intervention successive de différentes formes d'énergie (on se limite ici aux gaz parfaits diatomiques mais l'étude se généralise facilement aux gaz polyatomiques). À basse température, seule l'énergie cinétique de translation du centre d'inertie contribue à la capacité thermique molaire à volume constant et celle-ci vaut $\frac{3}{2}R$. Ceci explique la capacité thermique molaire des gaz parfaits monoatomiques. Pour un gaz diatomique, la capacité thermique molaire à volume constant croît ensuite avec la température vers la valeur $\frac{5}{2}R$. C'est la valeur généralement observée à $T = 298$ K pour la plupart des molécules diatomiques. Lorsque la température croît à nouveau, il est possible d'observer, pour des températures voisines de T_{vib} , une nouvelle augmentation vers la valeur $\frac{7}{2}R$.

Conclusion

- pour un gaz parfait monoatomique : à toute température :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

- pour un gaz parfait polyatomique : à des températures voisines de 300 K :

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{7}{2}R \quad \text{pour les molécules linéaires}$$

$$C_{V,m} = 3R \quad \text{et} \quad C_{p,m} = 4R \quad \text{pour les molécules non linéaires.}$$

Capacité thermique molaire des solides

En utilisant la relation entre capacité thermique molaire à volume constant et capacité thermique molaire à pression constante (relation de MAYER établie au 2.4.), la faible dépendance du volume molaire avec la température et la pression pour les solides rend négligeable dans la plupart des situations la différence entre la capacité thermique molaire à volume constant et la capacité thermique molaire à pression constante. Nous avons donc :

$$C_{p,m} = C_{V,m}.$$

Pour un solide, l'allure de la courbe donnant la capacité thermique molaire à volume constant en fonction de la température est donnée à la figure 1.6.

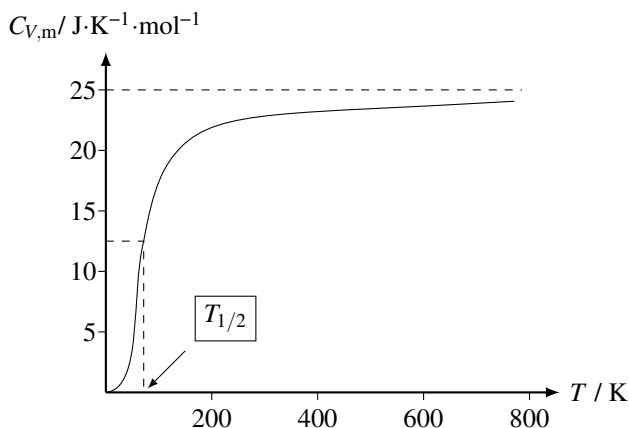


FIGURE 1.6 – Variation de la capacité thermique molaire à volume constant du cuivre
Les deux éléments importants de cette courbe sont l'asymptote et l'ordre de grandeur de la température où la moitié de la valeur asymptotique est atteinte.

Soit $T_{1/2}$ la température pour laquelle la moitié de la valeur asymptotique à haute température de la capacité thermique à volume constant est atteinte. La **température de DEBYE** est la température T_D qui vérifie la relation : $T_D = 4T_{1/2}$.

D'autre part, la valeur asymptotique est liée à la structure du cristal : la capacité thermique molaire vaut $3R$ par unité de quantité de matière d'atomes ou ions constituant le cristal dans de très nombreuses situations. Ces constatations expérimentales s'expliquent assez simplement avec le modèle suivant. Dans un cristal, chaque atome ou ion occupe une position d'équilibre. Le potentiel auquel il est soumis est bien décrit en première approximation par un **potentiel harmonique** de la forme :

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2}(k_x x^2 + k_y y^2 + k_z z^2)$$

où x, y et z repèrent la position d'un atome ou d'un ion par rapport à sa position d'équilibre dans le cristal.

Il y a donc trois directions de l'espace qui sont indépendantes, avec deux formes d'énergie associées à chaque déplacement de vibration (énergie cinétique et énergie potentielle). L'application du théorème d'équipartition de l'énergie permet de comprendre facilement la valeur numérique de l'asymptote ($R/2$ par forme d'énergie, soit R par direction et par unité de quantité de matière d'oscillateur). La capacité thermique asymptotique molaire d'un cristal de chlorure de sodium est donc deux fois plus élevée que celle d'un métal comme le cuivre.

La **température de DEBYE** du cristal est liée à la nature du potentiel subi par l'atome ou ion dans sa position d'équilibre au sein du cristal, c'est-à-dire à la possibilité d'occuper, à une température donnée, les niveaux de vibration. Plus un cristal est rigide (ce qui correspond à des valeurs élevées des constantes de force k_i), et les masses des atomes faibles, plus la température de DEBYE sera élevée.

Pour un cristal ionique constitué d'ions polyatomiques, la valeur de la capacité thermique à haute température sera supérieure à celle attendue par le modèle précédent. En effet, l'existence de vibrations intraioniques dans les ions constituant le cristal permet de stocker de l'énergie. Cela explique la valeur plus élevée de la capacité thermique molaire à pression constante de l'hydrogénocarbonate de sodium (voir tableau 1.3).

Relation avec la structure de la matière : cas des liquides

Ici, contrairement aux cas des gaz et solides, il n'y a pas de modèle simple qui permet d'interpréter les capacités thermiques molaires. Les grandeurs mesurées sur les liquides sont supérieures à celles des solides correspondants.

2.5 Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances

Le paragraphe 2.3. a clairement établi que le calcul de l'entropie molaire absolue s'obtient par intégration de la fonction $C_{p,m}(T)/T$ et la prise en compte des entropies de changement d'état. Tous les facteurs expliquant une augmentation précoce avec la température de la capacité thermique et la valeur élevée des capacités thermiques molaires (nombreux degrés de libertés de vibration) se traduisent par une valeur élevée de l'entropie molaire absolue. Ce point sera commenté sur des exemples dans les parties suivantes.

Les gaz

Le tableau 1.1 rassemble quelques entropies molaires absolues standard S_m° à $T = 298\text{ K}$ et sous $p = p^\circ = 1\text{ bar}$.

Gaz	He	Ne	F ₂	Cl ₂	Br ₂	H ₂	O ₂	N ₂
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	126,2	146,3	202,8	223,1	245,5	130,7	205,2	191,6
Gaz	HF	HCl	HBr	NO	CO	CO ₂	H ₂ O	NH ₃
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	173,8	186,9	198,7	210,8	197,7	213,8	188,8	192,8

TABLEAU 1.1 – Entropie molaire absolue de quelques espèces chimiques gazeuses