

l'intègre

TOUT-EN UN

PC | PC*

BRUNO **FOSSET**

JEAN-BERNARD **BAUDIN**

FRÉDÉRIC **LAHITÈTE**

Chimie

tout-en-un

3^E ÉDITION

DUNOD

Conception et création de couverture : Atelier 3+

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

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

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

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

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

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



© Dunod, 2013, 2015, 2017
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076866-0

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

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

Table des matières

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

TABLE DES MATIÈRES

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

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

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

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

TABLE DES MATIÈRES

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

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

TABLE DES MATIÈRES

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

5.1	Rappels des méthodes	934
5.2	Réduction des dérivés carboxyliques	935
	Synthèse	939
	Exercices	941
14	Matériaux polymères	983
1	Présentation des polymères	983
1.1	Macromolécules et polymères	983
1.2	Originalité de la physico-chimie des polymères	984
1.3	Types de polymères et classifications	985
2	Chimie structurale des polymères	985
2.1	Définitions de base	985
2.2	Organisations structurales des unités	989
2.3	Diversification des structures	994
2.4	Interactions entre chaînes	996
2.5	Modèle de la pelote statistique	999
3	Masses molaires des polymères	999
3.1	Originalité des polymères	999
3.2	Masse moléculaire moyenne en nombre	1000
3.3	Masse moléculaire en masse	1000
3.4	Détermination des masses moléculaires moyennes $\overline{M}_n$ et $\overline{M}_w$	1001
3.5	Polymolécularité	1004
4	États physiques des polymères	1005
4.1	Originalité des polymères	1006
4.2	Cristallinité des polymères	1006
4.3	L'état vitreux et la transition vitreuse	1008
4.4	État caoutchoutique	1014
5	Propriétés mécaniques	1017
5.1	Comportement mécanique des polymères thermoplastiques	1018
5.2	Utilisation des polymères	1020
	Synthèse	1022
	Exercices	1024
	Index	1033

Outils pour la thermodynamique chimique



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

1 Premier et second principes appliqués à la chimie

1.1 Description d'un système thermodynamique

Système et Univers

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

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

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

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

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

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

Variables d'état et fonctions d'état

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

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

Description microscopique de la pression

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

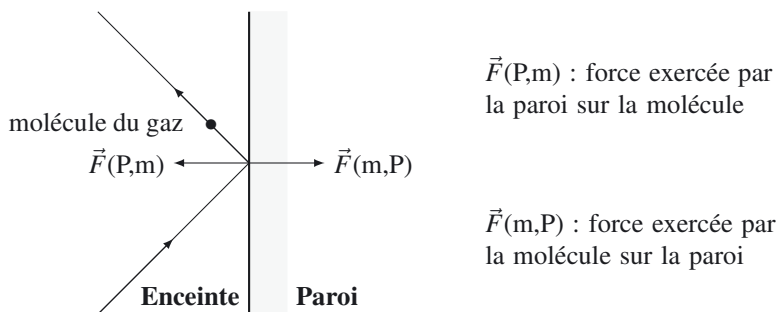


FIGURE 1.1 – Échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi

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

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

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

Principe zéro

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

Fonctions d'état

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

Extensivité et intensivité

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

Définition

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

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

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



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

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

1.2 Rappels sur les fonctions à plusieurs variables

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

Différentielle et dérivée partielle

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

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

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

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

Exemple

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

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

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

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

Nous avons de façon similaire :

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

et la différentielle df s'écrit :

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

Théorème de SCHWARZ

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

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

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 où d'un état initial hors équilibre vers un état final d'équilibre.

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

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

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

Transformations mécaniquement irréversibles

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



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

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

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

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

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

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

Transformations thermiquement irréversibles

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

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

- Dans le cas de la masse posée sur le piston, effectuer la transformation de façon quasi statique, c'est ajouter des incréments de masse dm tels que $dm/m_0 \ll 1$ avec $\sum dm = m$.
- 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).

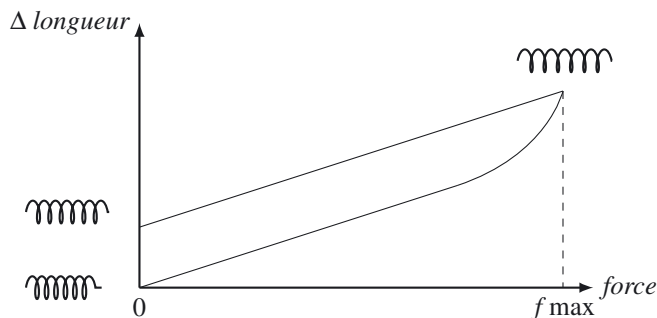


FIGURE 1.3 – Exemple de phénomène d’hystérésis : utilisation d’un ressort en dehors de son domaine d’élasticité

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 $p = 1 \text{ bar}$:

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

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

Variables d'état

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

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

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

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

Variables canoniques associées à une fonction d'état

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

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

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

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

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

soit :

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

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

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

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

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

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

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

Pour l'énergie libre :

$$F = U - TS$$

ce qui donne pour les grandeurs molaires associées :

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

ce qui donne après simplification :

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

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

Pour l'enthalpie :

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

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

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'expliciter 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 :

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

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 $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$, 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 $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$, 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 $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$ (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.

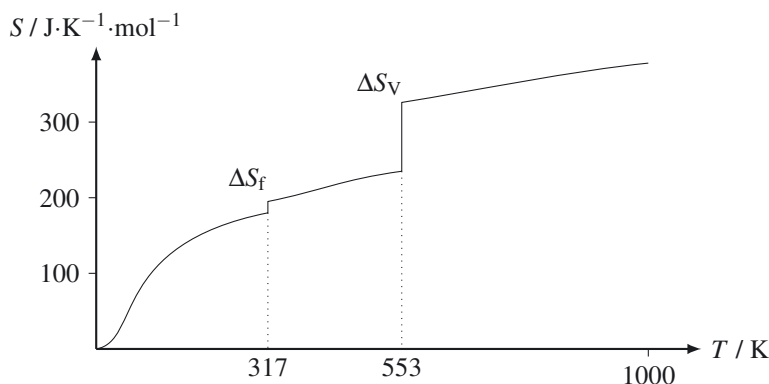


FIGURE 1.4 – Entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température

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 tout point. 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.

L'explication de ces dépendances est étudiée dans le cours de physique dans le cadre de la physique statistique. Nous indiquons dans le tableau qui suit l'essentiel des résultats.

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 1.5.

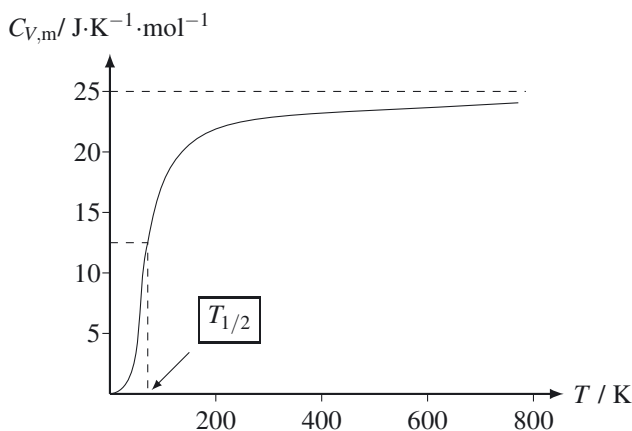


FIGURE 1.5 – Variation de la capacité thermique molaire à volume constant du cuivre
Les deux éléments importants de cette courbe sont l'asymptote et l'ordre de grandeur de la température où la moitié de la valeur asymptotique est atteinte.

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 dans le cadre de la physique statistique.

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

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

TABLE 1.1 – Entropie molaire absolue de quelques espèces chimiques gazeuses

Remarquons que l'entropie molaire absolue des gaz monoatomiques (gaz nobles) est notablement plus faible que la plupart des autres gaz. L'évolution de cette grandeur avec la masse des atomes (l'entropie molaire absolue croît avec la masse des atomes) est bien décrite par la mécanique statistique.

Pour les gaz polyatomiques comportant peu d'atomes (2 à 5 environ) et à l'exception du dihydrogène, un ordre de grandeur raisonnable à retenir (sous $p = p^\circ = 1\text{ bar}$ et à $T = 298\text{ K}$) est $200\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'évolution au sein d'une famille (les dihalogènes, les halogénures d'hydrogène) s'explique bien à partir de la connaissance des courbes donnant les capacités thermiques molaires à pression constante.

Les liquides

Liquide	Br ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ SO ₄
$S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	152,2	70,0	126,8	156,9

TABLE 1.2 – Entropie molaire absolue de quelques liquides

Pour une même substance, l'entropie molaire absolue est plus élevée pour le gaz que pour le liquide à température et pression données. Ceci s'explique par le désordre de position qui est beaucoup plus élevé pour le gaz que pour le liquide. Si le liquide est constitué de molécules de moments d'inertie élevés et comportant plusieurs atomes, les valeurs d'entropies molaires

absolues peuvent être relativement élevées et supérieures à celles de certains gaz (comparez les valeurs relatives aux gaz nobles et à l'acide sulfurique liquide dans le tableau 1.2).

Les solides

Le tableau 1.3 indique les valeurs de l'entropie molaire absolue (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), de la capacité thermique molaire à pression constante (en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) et du rapport de cette grandeur à $3R$. Les grandeurs sont mesurées à $T = 298\text{ K}$ sous $p = p^\circ = 1\text{ bar}$.

Solide	Al	Ag	C gr	C di	AgCl	CaO	HgO	MgO	NaCl	NaHCO ₃
S_m°	28,3	42,5	5,7	2,4	96,2	38,2	70,3	26,9	72,1	101,7
$C_{p,m}^\circ$	24,2	24,2	8,5	6,1	50,8	42,1	44,1	37,1	50,5	87,6
$C_{p,m}^\circ/(3R)$	0,97	0,97	0,34	0,24	2,04	1,69	1,77	1,49	2,02	3,51

Dans le tableau C gr désigne le carbone graphite et C di désigne le carbone diamant

TABLE 1.3 – Entropie molaire absolue de quelques solides

L'entropie molaire absolue standard se déduit de la capacité thermique molaire à pression constante par intégration de $C_{p,m}^\circ/T$. Ainsi une température de DEBYE basse et une valeur élevée de l'asymptote (liée aux nombres d'atomes ou d'ions constitutifs du cristal) expliquent des valeurs élevées de l'entropie molaire absolue.

2.6 Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur

Cas des gaz parfaits

Un gaz parfait suit l'équation d'état : $pV = nRT$ ou $pV_m = RT$, où V_m est le volume molaire du gaz. Le lien entre le comportement macroscopique du système donné par son équation d'état et le comportement microscopique est interprété par la mécanique statistique (bien sûr hors programme). Le comportement de gaz parfait est observé pour des populations de particules de **volume propre négligeable** devant le volume disponible et dont les interactions sont de portée très faible devant la distance moyenne entre les particules. Nous allons montrer dans ce qui suit que l'existence de l'équation d'état des gaz parfaits impose une forme à l'expression mathématique du potentiel chimique.

Pour établir cette relation, utilisons la dépendance du potentiel chimique avec la pression. Nous avons établi au 2.2. :

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

Or pour un gaz parfait, le volume molaire s'écrit : $V_m = \frac{RT}{p}$. Il reste donc à intégrer l'équation aux dérivées partielles :

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

À température fixée, $d\mu^* = RT \frac{dp}{p}$ s'intègre simplement en :

$$\mu^*(T, p) = \lambda(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

où $\lambda(T)$ est une fonction ne dépendant que de la température. L'expression précédente s'écrit plutôt sous la forme :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

p° est une pression particulière appelée pression de référence. La valeur choisie par les chimistes est $p^\circ = 1$ bar et s'appelle la **pression standard**.

Remarque. La donnée de l'équation d'état ne contient pas toute l'information thermodynamique : pour accéder à l'ensemble de celle-ci, il faudrait connaître la fonction $\mu^*(T, p^\circ)$, qui ne dépend que de la température. Cette grandeur, qui est le potentiel chimique du corps pur dans des conditions physiques particulières, c'est-à-dire à la pression standard $p = p^\circ$, est appelée potentiel chimique standard du corps pur et est notée $\mu^{*,\circ}(T)$. Ceci montre qu'il n'existe pas un seul gaz parfait et que la diversité est liée à la structure interne des particules qui le constituent. Cette structure interne a des conséquences importantes sur la fonction $C_{p,m}(T)$.

Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée

Nous entendons par phase condensée une phase liquide ou une phase solide. Expérimentalement, le volume molaire de nombreuses substances en phase condensée dépend peu de la température et de la pression. Il est donc raisonnable, dans de très nombreuses situations, de supposer constant le volume molaire V_m . Le volume molaire se calcule aisément à partir de la masse molaire M et de la masse volumique ρ :

$$V_m = \frac{M}{\rho}.$$

Exercice résolu

Volume molaire de l'eau liquide

Pour l'eau liquide, les valeurs numériques de la masse volumique et de la masse molaire sont : $\rho = 1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $M = 18\cdot 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En déduire le volume molaire de l'eau liquide au voisinage de $T = 298 \text{ K}$ et de $p = 1$ bar.

Réponse :

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{18\cdot 10^{-3}}{1000} = 18\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'ordre de grandeur numérique obtenu dans le cas de l'eau est indicatif de celui de nombreuses substances qui sont parfois de masse molaire et de masse volumique simultanément plus élevées.

Étudions maintenant l'effet d'une variation des paramètres température et pression sur le potentiel chimique d'un corps pur.

Effet de la pression sur le potentiel chimique

Dans le cas d'un volume molaire constant, une variation Δp de la pression à température constante entraîne une variation $\Delta\mu^*$ du potentiel chimique :

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

s'intègre de façon évidente en :

$$\Delta\mu^* = V_m\Delta p.$$

Exercice résolu

Effet de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide

Évaluer l'effet d'une augmentation de pression de 100 bar sur le potentiel chimique de l'eau liquide.

Réponse :

Pour appliquer la formule obtenue précédemment, il faut bien prendre garde à travailler dans un système d'unités cohérent, par exemple les volumes molaires en $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et les pressions en pascal. Pour l'exemple numérique étudié :

$$\Delta\mu^* = 18 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^5 = 180 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Cette valeur en elle-même n'est pas très parlante mais sera ultérieurement comparée à la variation de potentiel chimique induite par une augmentation de température.

Effet de la température sur le potentiel chimique

L'analyse de l'effet de la température sur le potentiel chimique s'effectue dans le cadre de deux approximations : d'abord en supposant constante l'entropie molaire absolue dans l'intervalle de température considéré puis en supposant constante la capacité thermique molaire à pression constante. L'effet de la température sur le potentiel chimique est contenu dans la relation :

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

Dans le cas où l'entropie molaire absolue S_m est supposée constante, l'intégration (à pression constante) est immédiate :

$$\Delta\mu^* = -S_m\Delta T.$$

Soit $\Delta\mu_1^*$ cette expression de variation du potentiel chimique issue de cette première approximation. Si on renonce à la constance de l'entropie molaire absolue sur l'intervalle de température ΔT et que l'on suppose constante la capacité thermique molaire à pression constante, l'intégration de la dérivée de l'entropie molaire absolue par rapport à la température conduit à :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,m}}{T} \quad \text{et} \quad S_m(p, T) = S_m(p, T_0) + C_{p,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

En intégrant $-S_m$ entre deux températures T_0 et T , nous obtenons la variation correspondante du potentiel chimique :

$$\Delta\mu^* = -S_m(p, T_0)(T - T_0) - C_{p,m}[T \ln(T) - T - T \ln(T_0)]_{T_0}^T$$

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu_1^* - C_{p,m}(T \ln(T) - T - T \ln(T_0) - T_0 \ln(T_0) + T_0 + T_0 \ln(T_0))$$

soit, après simplification :

$$\Delta\mu^* = \Delta\mu_1^* - C_{p,m} \left[T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \Delta T \right].$$

Exercice résolu

Effet de la température sur le potentiel chimique de l'eau liquide

Étudier l'effet de l'augmentation de température sur le potentiel chimique de l'eau liquide lors d'une variation de température de 100 K :

- en supposant constante l'entropie molaire absolue de l'eau liquide entre 298 K et 398 K ;
- en tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire absolue avec la température.
 - $S_m^\circ(\text{H}_2\text{O liquide}, T = 298 \text{ K}) = 70 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - $C_{p,m}^\circ(\text{H}_2\text{O liquide}, T = 298 \text{ K}) = 75,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Réponse :

a) Dans le cas où la variation de l'entropie molaire absolue avec la température est négligée, la variation du potentiel chimique, notée $\Delta\mu_1^*$, vaut :

$$\Delta\mu_1^* = -70 \times 100 = -7000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

b) En tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire absolue avec la température, nous avons :

$$\Delta\mu^* = -7000 - 75,3 \times \left[398 \times \ln\left(\frac{398}{298}\right) - 100 \right] = -8140 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Il est donc justifié de prendre en compte l'effet de la température sur l'entropie molaire.

L'essentiel ici est de mettre en évidence la différence entre l'effet de la température et l'effet de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée. Le cas de l'eau liquide est généralisable aux autres espèces chimiques en phase condensée : une variation de pression de 100 bar est difficile à obtenir dans un laboratoire usuel tandis qu'une variation de température de 100 K est facilement dépassée expérimentalement. Un géochimiste intéressé par les propriétés thermodynamiques de la matière à l'intérieur de la Terre, donc soumise à des pressions de plusieurs centaines, voire milliers de kbar sera l'un des seuls utilisateurs de la thermodynamique à prendre en compte la dépendance en pression.

Conclusion. Il est usuel de négliger, en chimie, l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques des phases condensées. Cela est dû à leur caractère presque incompressible. Dans le cadre du programme, nous utiliserons cette approximation sauf lors de l'étude de l'osmométrie effectuée dans l'approche documentaire.

3 Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur

Dans ce paragraphe, nous allons montrer que le potentiel chimique permet d'étudier de façon élégante les équilibres de phase des corps purs.

3.1 Condition d'équilibre de phase

Notion de phase

Dans le langage usuel, le mot **phase** décrit les trois états physiques de la matière : solide, liquide et gazeux. En réalité, cette notion est plus riche et il faut proposer une définition qui ne soit pas qu'une simple succession d'exemples.

Définition

Une **phase** est définie comme une région de l'espace où les grandeurs intensives associées à cette région de l'espace varient de façon continue en fonction des variables d'espace et à l'échelle mésoscopique.

Pour de nombreux systèmes, ces grandeurs intensives sont constantes (par exemple une expérience dans un laboratoire). Le cas de l'atmosphère terrestre, qui constitue une seule phase, illustre une phase où température et pression varient. Le caractère discontinu de la matière, peu compatible avec une grandeur continue, conduit à préciser cette notion de continuité associée à une grandeur intensive évoquée précédemment. Si on étudie l'interface liquide/gaz d'un corps pur dans un champ de pesanteur, la courbe donnant le logarithme de la masse volumique avec l'altitude z est représentée figure 1.6.

L'**interface** entre les deux phases se traduit par la variation d'au moins une grandeur intensive sur des distances comparables aux distances intermoléculaires, c'est-à-dire très inférieures aux dimensions macroscopiques du système.

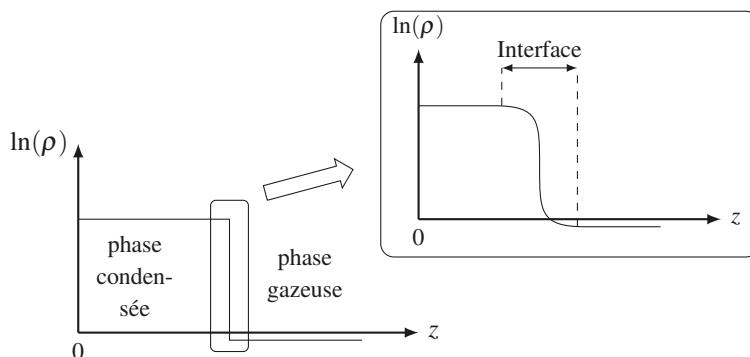


FIGURE 1.6 – Variation du logarithme de la masse volumique en fonction de l'altitude pour un système comportant une interface liquide/gaz

Phase et ordre

Nous avons déjà constaté lors de notre étude de l'entropie molaire absolue que pour une même substance chimique, l'entropie de la phase solide est la plus faible.

En effet, dans une phase solide, il y a un **ordre de position** de portée infinie (chaque atome ou ion occupe une position bien définie et en relation avec les positions des autres atomes ou ions). Il y a aussi un **ordre d'orientation** pour les édifices polyatomiques (les molécules ou ions occupent une direction fixe, il n'y a pas libre rotation).

Dans un liquide, seul un ordre à courte distance existe (sur quelques diamètres moléculaires) et il ne permet pas de prévoir la position des autres molécules situées à grande distance. Les mouvements de rotation sont beaucoup plus libres. En conséquence, l'entropie de la phase liquide est notablement plus élevée que celle de la phase solide.

Dans un gaz, le désordre de position et d'orientation est total : l'entropie est encore plus élevée.

Diversité des phases

Les gaz

Il n'existe qu'une seule phase gazeuse : tous les gaz se mélangent.

Les liquides

Les liquides peuvent former des phases qui restent distinctes ou non après un mélange partiel éventuel (liquides non miscibles, partiellement miscibles, totalement miscibles). L'eau et l'hexane ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) sont, à $T = 298 \text{ K}$ et sous $p = 1 \text{ bar}$, des liquides quasiment non miscibles. L'eau et l'éthanol sont des liquides miscibles en toutes proportions : quelles que soient les quantités de matière relatives des deux corps, une seule phase est observée après mélange.

Lors du mélange d'eau et de butan-1-ol on obtient en général deux phases liquides, l'une riche en eau, l'autre riche en butan-1-ol : on parle alors de liquides partiellement miscibles.

Les solides

À l'état solide, on peut observer une assez grande diversité de comportements.

De nombreuses espèces chimiques peuvent exister à l'état solide sous plusieurs arrangements cristallographiques, appelés **variétés allotropiques**. Ces différentes structures seront stables dans différents domaines de température et de pression. Citons, par exemple, le fer qui existe sous pression usuelle et selon la température sous deux arrangements cristallins différents (fer α et fer γ) ou le carbone qui existe sous forme diamant ou graphite.

Le passage d'une variété allotropique à l'autre se traduit par une variation de l'entropie molaire car l'ordre n'est pas identique dans tous les arrangements cristallins.

Modélisation d'un système biphasique

Nous étudions un système contenant une **quantité de matière** n_0^α d'un corps pur présente dans une phase α et une quantité de matière n_0^β d'un corps pur présente dans une phase β . Ce système constitué de n_0 quantité de matière ($n_0 = n_0^\alpha + n_0^\beta$) est fermé.

Nous supposons possible le passage de matière d'une phase vers l'autre. Cet éventuel transfert est suffisamment lent pour pouvoir définir des grandeurs intensives uniformes dans chaque phase. Le transfert de matière entre les deux phases apparaît alors comme un **paramètre d'évolution interne** qui est de nature très différente des paramètres externes qui sont fixés par l'opérateur. Chaque phase possède des propriétés molaires.

Soit Y une grandeur extensive associée à l'ensemble du système :

$$Y = n^\alpha Y_m^\alpha + n^\beta Y_m^\beta$$

où Y_m^α (respectivement Y_m^β) est la grandeur molaire de la phase α (respectivement β). Cette écriture de la variable Y pour l'ensemble du système revient à se placer dans le cadre dit des **couplages faibles**, nécessaire pour définir sans ambiguïté une grandeur extensive dans un système non homogène (avec ici deux phases aux propriétés *a priori* différentes).

Critères d'évolution d'un système

Nous nous servons ici, pour la première fois, de critères généraux d'évolution des systèmes sous contrainte.

Nous avons établi aux paragraphes précédents que, pour des contraintes extérieures imposées, il existe une fonction extensive qui **décroît** au cours de l'évolution naturelle du système et qui est **minimale** à l'équilibre thermodynamique. Rappelons que les deux situations qui correspondent aux paramètres extérieurs facilement fixés sont :

- **évolution à température et volume fixés** : l'énergie libre F du système est minimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$dF = -T\delta_i S$$

- **évolution à température et pression fixées** : l'enthalpie libre G du système est minimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$dG = -T\delta_i S.$$

Système évoluant à température et pression fixées

L'additivité de l'enthalpie libre des deux phases permet d'écrire :

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta.$$

Pour chaque phase, nous avons :

$$dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dp + \mu_\alpha^* dn_\alpha \quad \text{et} \quad dG_\beta = -S_\beta dT + V_\beta dp + \mu_\beta^* dn_\beta$$

et donc pour le système entier :

$$dG = -(S_\alpha + S_\beta) dT + (V_\alpha + V_\beta) dp + \mu_\alpha^* dn_\alpha + \mu_\beta^* dn_\beta.$$

On étudie l'évolution à température fixée ($dT = 0$) et à pression fixée ($dp = 0$), la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = \mu_\alpha^* dn_\alpha + \mu_\beta^* dn_\beta.$$

En tenant compte du caractère fermé du système : $n_0 = n_\alpha + n_\beta$, soit en différentiant cette expression :

$$dn_\alpha + dn_\beta = 0.$$

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*) dn_\alpha.$$

L'évolution naturelle, c'est-à-dire sans interaction avec un opérateur extérieur, s'effectue, à température et pression fixées, à **enthalpie libre décroissante**, soit à dG négatif. Nous avons donc les deux situations :

- si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$, $dG < 0 \implies dn_\alpha < 0$.

La phase α perd de la matière. Comme la quantité de matière présente dans la phase α n'influe pas sur le potentiel chimique (cette grandeur est intensive).

L'inégalité $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$ reste vérifiée et la quantité de matière dans la phase α tend vers zéro : toute la matière passe dans la phase β .

- si $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$, $dG < 0 \implies dn_\alpha > 0$.

Toute la matière passe dans la phase α .

Conclusion : la coexistence des phases α et β impose donc :

$$\mu_\alpha^* = \mu_\beta^*.$$

Lorsqu'il y a transfert de matière possible entre deux phases, l'équilibre de transfert est atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux.