

SAVOIRS

Thème 1 - Fonctions d'état

[S1.1] Système

Un système est un volume d'espace dans lequel on retrouve un grand nombre de particules. Le système peut effectuer ou non des échanges avec le milieu extérieur :

Système	Échanges
Ouvert	Matière et énergie
Fermé	Énergie
Isolé	Aucun

Les échanges entre le système et le milieu extérieur sont comptés algébriquement :
– lorsque le système reçoit de l'énergie ou de la matière, le signe est par convention positif ;
– lorsque le système perd de l'énergie ou de la matière, le signe est par convention négatif.

[S1.2] Grandeurs extensives et intensives

Une grandeur **extensive** décrit le système dans son ensemble. Elle est proportionnelle à l'étendue du système.

Une grandeur **intensive** est définie localement en chaque point du système. Elle est indépendante de la quantité de matière du système.

On retrouve principalement les grandeurs suivantes :

Grandeur intensive	Grandeur extensive
Pression	Volume
Température	Masse
Concentration	Quantité de matière

✓ Le produit de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

[S1.3] Fonctions et variables d'état

On peut décrire le système à l'aide de grandeurs d'état en nombre suffisant : il s'agit des **variables d'état**. Les autres grandeurs s'expriment alors en fonction des différentes variables d'état : ce sont des **fonctions d'état**.

[S1.4] Variation d'une fonction d'état

La variation d'une fonction d'état au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi.

Une transformation est dite **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre thermodynamiques initial et final sont infiniment proches. On utilise alors la notation différentielle pour exprimer la variation de la fonction d'état.

[S1.5] Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe permet d'exprimer la **conservation de l'énergie**.

Pour un système donné, il existe une fonction d'état caractérisant l'énergie propre du système. Il s'agit de l'énergie interne, notée U , qui s'exprime en Joule. Lors d'une **transformation élémentaire** d'un système sans variation d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle macroscopique, la variation de l'énergie interne du système est égale à la somme des travaux δW et des transferts thermiques δQ élémentaires reçus algébriquement par le système :

$$dU = \delta W + \delta Q.$$

Lors d'une transformation finie entre deux états d'équilibre, la relation précédente devient :

$$\Delta U = W + Q.$$

✓ La notation δ utilisée montre la dépendance du travail et de la chaleur échangés par le système vis-à-vis de la transformation. La variation d'énergie interne dU ne dépend pas du type de transformation.

[S1.6] Travail et chaleur échangés

Le travail δW et la chaleur δQ échangés lors d'une transformation sont des grandeurs **algébriques**. On compte positivement l'énergie reçue par le système et négativement l'énergie fournie par le système au milieu extérieur.

On décompose souvent le travail δW reçu par le système sous la forme :

$$\delta W = \delta W_p + \delta W_{utile}.$$

Le terme δW_p représente le travail des forces de pression. Il s'écrit sous la forme $\delta W_p = -P_{ext} \times dV$, où P_{ext} est la pression du milieu extérieur en contact avec le système.

Le terme δW_{utile} représente le travail autre que celui des forces de pression. On rencontre fréquemment le travail électrique fourni par un système électrochimique : $\delta W_{utile} = E \times dq$, où E est une différence de potentiel et dq la charge électrique traversant le système.

[S1.7] L'enthalpie H

Par définition, la fonction d'état enthalpie H est :

$$H = U + P \times V.$$

Il s'agit d'une énergie, cette fonction d'état s'exprime donc en joule.

On l'utilise pour étudier les transformations **monobares** dans lesquelles la pression du milieu extérieur est constante tout au long de la réaction.

Au cours d'une transformation élémentaire monobare et en l'absence de travail utile, la variation de l'enthalpie correspond à la chaleur échangée avec le milieu extérieur :

$$dH = \delta Q_P.$$

[S1.8] Capacités thermiques

La capacité thermique à volume constant C_V d'un système est définie par la relation :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

La capacité thermique à pression constante C_P d'un système est définie par la relation :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Les capacités thermiques s'expriment en J/mol.

On les utilise pour exprimer la chaleur échangée lors de certaines transformations :

- pour une transformation monochore : $\delta Q_V = C_V \times dT$,
- pour une transformation monobare : $\delta Q_P = C_P \times dT$.

[S1.9] Second principe de la thermodynamique

Soit un système fermé en contact avec un ou plusieurs thermostats. On définit alors la fonction d'état **entropie**, notée S , s'exprimant en J/K. Pour une transformation microscopique, sa variation s'écrit :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{cr}.$$

Les différents termes sont :

- δS_{ech} : **entropie échangée** avec le milieu extérieur,
- δS_{cr} : **entropie créée** au sein du système.

Dans le cas d'une transformation **monotherme**, où la température du milieu extérieur T_{ext} est constante, l'entropie échangée peut s'écrire :

$$\delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}.$$

Pour toutes les transformations, l'entropie créée respecte l'inégalité suivante :

$$\delta S_{cr} \geq 0.$$

On distinguera alors deux types de transformations :

- les transformations **réversibles** pour lesquelles $\delta S_{cr} = 0$,
- les transformations **irréversibles** pour lesquelles $\delta S_{cr} > 0$.

Une transformation est dite **réversible** lorsqu'elle est à la fois **quasistatique** (succession d'états d'équilibre infiniment voisins) et **renversible** (passage par les mêmes états intermédiaires lors de la transformation inverse). L'irréversibilité peut être créée par des variations de température ou des réactions chimiques.

[S1.10] Potentiel thermodynamique

Pour un système thermodynamique, un **potentiel thermodynamique** est une grandeur énergétique qui décroît pour atteindre un minimum à l'équilibre thermodynamique du système. Il permet de déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

[S1.11] L'enthalpie libre G

L'enthalpie libre G est la fonction d'état énergétique définie par :

$$G = H - T \times S.$$

Le travail utile maximal qu'un système peut fournir au milieu extérieur lors d'une transformation **monotherme** et **monobare** correspond à la diminution de son enthalpie libre :

$$\Delta G \leq W_{\text{utile}}.$$

Dans la plupart des transformations chimiques, G joue le rôle de potentiel thermodynamique. En effet, à température et pression constantes et sans travail utile, la variation de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -T \times \delta S_{cr} \leq 0.$$

Ainsi, une réaction chimique ne peut avoir lieu que si l'enthalpie libre du système diminue jusqu'à atteindre un état d'équilibre.

[S1.12] Identités thermodynamiques

On appelle identités thermodynamiques les différentielles des fonctions d'état U , H et G . Pour un système fermé sans réaction chimique, les identités thermodynamiques s'écrivent en fonctions des grandeurs d'état :

$$dU = T \times dS - P \times dV,$$

$$dH = T \times dS + V \times dP,$$

$$dG = V \times dP - S \times dT.$$

[S1.13] Théorème de Schwarz

Soit une fonction d'état Z dépendant des variables X et Y . L'application du théorème de Schwarz à la fonction d'état nous donne l'égalité suivante :

$$\left(\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \right)_Y = \left(\frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y \right)_X.$$

Ainsi l'ordre de dérivation lorsque l'on dérive successivement par rapport à chacune des variables n'influe pas le résultat de la dérivée « croisée ».

[S1.14] Grandeur molaire

Soit un corps pur dont la quantité de matière est n . Pour une grandeur extensive Z , la **grandeur molaire** intensive associée z est :

$$z = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P}.$$

Pour un système monophasé uniforme, on a alors la relation : $Z = n \times z$.

[S1.15] Grandeur molaire partielle

Dans un mélange de N constituants, la grandeur d'état Z est une fonction de $N+2$ variables (T , P et les quantités de matière des N constituants). La **grandeur molaire partielle** associée à Z et relative au constituant i est alors définie par :

$$z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i \neq n_j}.$$

La différentielle de la grandeur d'état Z s'exprime alors pour une transformation isobare et isotherme :

$$dZ = \sum_{i=1}^N z_i \times dn_i.$$

✓ La grandeur molaire partielle d'un constituant dépend de la composition du mélange.

[S1.16] Identité d'Euler

Toute grandeur d'état Z peut s'écrire sous la forme :

$$Z = \sum_{i=1}^N n_i \times z_i,$$

où z_i est la grandeur molaire partielle associée à Z .

[S1.17] Grandeur de réaction

Soit un mélange fermé caractérisé par un avancement molaire ξ . La **grandeur de réaction** associée à la fonction d'état Z s'écrit :

$$\Delta_r Z = \left(\frac{\partial Z}{\partial \xi} \right)_{T,P}.$$

La différentielle de l'avancement $d\xi$ peut s'écrire : $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$. La grandeur de réaction peut donc s'exprimer en fonction des grandeurs molaires partielles :

$$\Delta_r Z = \sum_{i=1}^N \nu_i \times z_i.$$

La grandeur de réaction est une grandeur molaire, elle est donc **intensive**.
On utilise souvent les relations suivantes entre grandeurs de réaction découlant de la définition de la fonction d'état enthalpie libre G :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \times \Delta_r S \text{ et } \Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P .$$

Thème 2 - Potentiel chimique

[S2.1] État standard

L'état standard d'un constituant à la température T correspond à l'état du constituant pur pris dans le même état physique, à la même température T , sous la pression standard $P = P^\circ$. Pour les différents états physiques du corps pur :

- **constituant gazeux** : l'état standard est le gaz parfait (sans interactions) à la même température T et sous P° ;
- **constituant en phase condensée ou solvant** : l'état standard correspond à ce constituant pur dans le même état physique à la même température T et sous P° ;
- **soluté** : l'état standard correspond à l'état hypothétique du soluté à la concentration $c^\circ = 1$ mol/L sous P° et à la même température T .

[S2.2] État standard de référence

L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'état standard du corps simple (un seul type d'élément chimique) le plus stable à cette température.

On peut citer quelques exemples :

Élément	État standard de référence
C	graphite
O	$O_{2(g)}$
Cl	$Cl_{2(g)}$

[S2.3] Potentiel chimique

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i dans une phase donnée est la dérivée partielle de l'enthalpie libre G du système par rapport à la quantité de matière n_i du constituant i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq n_j}.$$

Le potentiel chimique correspond donc à l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant dans cette phase : $\mu_i = g_i$. Il s'exprime en J/mol.

Pour un système fermé de N constituants, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = V \times dP - S \times dT + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i.$$