

# Chapitre 1

# Fonctions d'état

Le vocabulaire de la chimie est souvent construit sur des racines grecques. Ainsi le mot enthalpie provient du verbe *enthalpein* qui signifie réchauffer. Le physicien et chimiste américain Josiah **Gibbs** cite déjà cette notion en 1875 mais il semble que le mot lui-même ait été introduit par le physicien néerlandais Heike **Kamerlingh Onnes**. Ce dernier est connu pour ses travaux sur la supraconductivité ce qui lui valut le prix Nobel en 1913.



Heike Kamerlingh Onnes  
1853-1926

## ■■ Objectifs

### ■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ La définition de l'enthalpie libre
- ▷ Les identités thermodynamiques pour les fonctions  $U$ ,  $H$  et  $G$
- ▷ Les caractères intensif ou extensif des variables utilisées

### ■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états d'un système chimique
- ▷ Justifier que l'enthalpie libre  $G$  est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées
- ▷ Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre
- ▷ Mettre en œuvre des mesures calorimétriques à pression constante
- ▷ Relier la différentielle et les dérivées partielles premières
- ▷ Utiliser le théorème de Schwarz (admis)
- ▷ Intégrer une équation aux dérivées partielles  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = g(x, y)$  à  $y$  fixé en introduisant une fonction arbitraire  $h(y)$  indépendante de  $x$

## ■ ■ Résumé de cours

### ■ Principes de la thermodynamique

#### □ Description du système

L'état d'un système est décrit par quelques paramètres macroscopiques appelés grandeurs d'état : volume, pression, quantité de matière, température...

– Les **grandeurs extensives** sont définies pour le système **dans sa globalité** (volume, masse, énergie...), elles **sont proportionnelles à la quantité de matière** du système.

– Les **grandeurs intensives** sont définies **localement** en chaque point du système (masse volumique, pression, température...), elles sont **indépendantes de la quantité de matière du système**.

Remarque

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (masse volumique, concentration...)

Une **phase** est une partie d'un système dans laquelle les grandeurs macroscopiques intensives sont des fonctions continues des variables d'espace. Un système **monophasé** est constitué d'une seule phase. Un système est **homogène** lorsque ces grandeurs y sont uniformes.

Les grandeurs d'état dépendent les unes des autres. On peut choisir un jeu de grandeurs d'état en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique du système, ce sont les **variables d'état**. Les autres grandeurs s'expriment alors en fonction des différentes variables d'état, ce sont des **fonctions 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 **élémentaire** ou **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre thermodynamiques initial et final sont infiniment proches. Elle donne lieu à une toute petite variation des paramètres décrivant le système.

#### □ Premier principe et énergie interne

Le premier principe exprime la **conservation de l'énergie**.

Il existe une fonction d'état conservative dite **énergie interne** notée  $U$  qui s'exprime en Joule (J). 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  $U$  du système est égale à la somme des travaux ( $\delta W$ ) et des transferts thermiques ( $\delta Q$ ) élémentaires reçus algébriquement par le système :  $dU = \delta W + \delta Q$ .

⇒ **Méthode 1.1. Transformation finie et transformation élémentaire**

Pour un système macroscopiquement au repos et sans interactions avec l'extérieur, l'énergie interne représente l'énergie stockée sous une forme « invisible » à notre échelle. Elle s'interprète comme la somme de l'énergie cinétique microscopique (agitation des particules constituant le système) et de l'énergie potentielle microscopique (interactions entre les particules) :  $U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$ .

#### Remarque

Alors que  $U$  est une fonction d'état,  $Q$  et  $W$  ne le sont pas !

Il est habituel de décomposer le travail  $W$  reçu par le système en  $W = W_p + W_{utile}$ .

- $W_p$  est le travail des forces de pression :  $\delta W_p = -P_{ext} dV$ .
- $W_{utile}$  est le travail utile qui correspond au travail autre que celui des forces de pression.

#### Remarque

Le travail utile peut être par exemple un travail électrique :  $\delta W_{utile} = E dq$ , où  $E$  est une différence de potentiel et  $dq$  la charge électrique traversant le système.

#### □ Enthalpie

On définit la fonction d'état **enthalpie** par :  $H = U + PV$ .

Au cours d'une transformation élémentaire monobare, en l'absence de travail utile, l'énergie thermique  $\delta Q_p$  reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie :  $\delta Q_p = dH = C_p dT$ .

Cette propriété est vraie *a fortiori* pour une transformation isobare.

⇒ **Méthode 1.5. Déterminer une capacité calorifique avec l'enthalpie**

#### □ Second principe et entropie

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, il existe une fonction d'état notée  $S$ , non conservative et appelée entropie, qui s'exprime en  $J \cdot K^{-1}$ , telle que

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

-  $\delta S_{ech}$  est l'entropie échangée avec le milieu extérieur. Lorsque la frontière du système est toute entière en contact avec l'extérieur à température constante  $T_{ext} = T_0$ , on écrit :  $S_{ech} = \frac{Q}{T_0}$ .

Dans le cas où cette température est variable en surface, on écrit  $S_{ech} = \int \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ , où  $\delta Q$  est la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système de la part de la source de chaleur, et  $T_{ext}$  est la température de la source. Dans le cas d'un contact avec plusieurs source paramétrées par

$i$  et de températures respectives  $T_{i,ext}$  :  $S_{ech} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{i,ext}}$ .

–  $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$  est l'entropie créée au sein du système. Pour une transformation réversible,  $\delta S_{\text{créée}} = 0$ . Pour une transformation irréversible,  $\delta S_{\text{créée}} > 0$ .

Une transformation est dite **réversible** lorsqu'elle est à la fois quasistatique (infiniment lente : succession d'états d'équilibre infiniment voisins) et "renversible" (passage par les mêmes états intermédiaires lors de la transformation inverse). En chimie, l'irréversibilité est liée à la réaction chimique.

Remarque

L'entropie est une "mesure" du désordre à l'échelle microscopique.

## ■ L'enthalpie libre

### □ Potentiel thermodynamique

Pour un système thermodynamique donné, un **potentiel thermodynamique** est une grandeur énergétique qui atteint un **minimum** à l'**équilibre** thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

### □ Définition et intérêt

L'**enthalpie libre** est la fonction d'état énergétique définie par :  $G = H - TS = U + PV - TS$ .

Le travail utile maximal qu'un système peut fournir au milieu extérieur lors d'une transformation monotherme et monobare est égal à la diminution de son enthalpie libre :  $\Delta G \leq W_{\text{utile}}$ .

De nombreuses réactions chimiques sont des transformations spontanées irréversibles, monobares et monothermes, ne s'accompagnant d'aucun échange de travail utile.  $G$  décroît donc et est minimale à l'équilibre. Pour une telle transformation,  $G$  joue le rôle de potentiel thermodynamique.

⇒ **Méthode 1.6. Déterminer le travail utile maximal**

### □ Entropie créée et évolution de l'enthalpie libre

À température et pression constante, sans travail utile,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = Q_p - T \Delta S$ . Ce qui nous donne, d'après le second principe :  $S_{\text{créée}} = -\frac{\Delta G}{T} > 0$ . On retrouve qu'une réaction chimique (évolution spontanée) ne peut avoir lieu que si l'enthalpie libre du système diminue.

## ■ Identités thermodynamiques

### □ Expressions générales pour un système fermé

Les différentielles des fonctions d'état  $U$ ,  $H$  et  $G$ , appelées identités thermodynamiques, s'écrivent en fonction des variations des grandeurs d'état :

$$\boxed{dU = -PdV + TdS + YdX}$$

$$\boxed{dH = VdP + TdS + YdX}$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT + YdX}$$

où  $Y$  est une fonction intensive et  $X$  une variable extensive.

Remarque

Par exemple,  $Y = E$ , différence de potentiel et  $X = q$ , charge électrique, dans le cas d'un système électrochimique.

#### □ Système fermé de composition et de charge constantes

Les expressions différentielles des identités thermodynamiques s'écrivent alors :

$$\boxed{dU = -PdV + TdS}$$

$$\boxed{dH = VdP + TdS}$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

⇒ **Méthode 1.2. Retrouver les identités thermodynamiques et Méthode 1.3. Déterminer une grandeur d'état à partir d'une dérivée partielle**

## ■ Grandeurs partielles

### □ Grandeur molaire

Pour une grandeur extensive  $X$ , la **grandeur molaire** (intensive) associée est  $X_m = \frac{dX}{dn}$  où  $n$  est la quantité de matière du système. Pour un système monophasé uniforme  $X = nX_m$ .

### □ Grandeur molaire partielle

Dans un mélange, la grandeur d'état  $X$  est une fonction de  $N+2$  variables ( $T, P$  et les quantités de matière des  $N$  constituants) :  $X = X(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots, n_N)$ .

La **grandeur molaire partielle** associée à  $X$  et relative au constituant  $A_i$  est alors définie par :

$$\boxed{X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}$$

À  $T$  et  $P$  fixées, pour une transformation élémentaire, on a :

$$\boxed{dX_{T,P} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^N X_{m,i} dn_i \text{ et } X_{T,P} = \sum_{i=1}^N X_{m,i} n_i}$$

Remarque

*A priori*, cette grandeur diffère de la grandeur molaire de ce constituant, pris seul dans les mêmes conditions. Dans un **mélange idéal** (mélange tel que ses différents constituants n'interagissent pas entre eux), on peut identifier les deux, à condition que la grandeur molaire étudiée ne prenne pas en compte l'irréversibilité liée à l'opération de mélange.

⇒ **Méthode 1.4. Déterminer une grandeur molaire partielle**

### □ Grandeur de réaction

On considère la réaction chimique que l'on notera  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  avec  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique, positif pour les produits et négatifs pour les réactifs.

L'avancement de la réaction est  $\xi$  tel que  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ . Ainsi,  $dX_{T,P} = \left( \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} \right) d\xi$  et on

définit la grandeur de réaction associée à  $X$  par :  $\Delta_r X = \left( \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} \right) = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ .  $\Delta_r$  est appelé opérateur de Lewis.

### Remarques

Une grandeur de réaction est une grandeur molaire, donc intensive.

Au cours d'une évolution élémentaire, isotherme et isobare, d'un système chimique fermé, on peut écrire :  $dU = \Delta_r U d\xi$ ,  $dH = \Delta_r H d\xi$ ,  $dS = \Delta_r S d\xi$ ,  $dG = \Delta_r G d\xi$ .

### □ Relations entre les grandeurs de réaction

Par définition de l'enthalpie libre et des grandeurs de réaction, on a :  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ .

D'après l'identité thermodynamique, on a aussi :  $\Delta_r S = - \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P$ .

## ■ ■ Méthodes

### ■ Comment utiliser la notation différentielle ?

#### □ Méthode 1.1. Transformation finie et transformation élémentaire

Distinguer les grandeurs qui sont des fonctions d'état (énergie interne  $U$ , enthalpie  $H$ , entropie  $S$ , enthalpie libre  $G$  ...) de celles qui dépendent de la transformation suivie (travail  $W$ , transfert thermique  $Q$ , entropie créée  $S_{\text{créée}}$ , entropie échangée  $S_{\text{éch}}$  ...).

##### Pour les fonctions d'état :

- Noter les variations sur une transformation élémentaire à l'aide d'un « d » :  $dU$ ,  $dH$ ,  $dS$ ,  $dG$  ...
- Noter les variations sur la transformation finie à l'aide d'un «  $\Delta$  » :  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  ...

Pour obtenir la variation sur une transformation finie, intégrer l'expression de la variation sur une transformation élémentaire, entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta U = \int_i^f dU.$$

Déterminer les variations à l'aide d'une **transformation** bien choisie **éventuellement fictive**, ou avec l'identité thermodynamique adéquate.

##### Pour les grandeurs qui dépendent du chemin suivi :

- Noter les variations sur une transformation élémentaire à l'aide d'un «  $\delta$  » :  $\delta W$ ,  $\delta Q$ ,  $\delta S_{\text{éch}}$ ,  $\delta S_{\text{créée}}$  ...
- Noter les variations sur la transformation finie directement à l'aide du symbole :  $W$ ,  $Q$ ,  $S_{\text{éch}}$ ,  $S_{\text{créée}}$  ...

Pour obtenir la variation sur une transformation finie, intégrer l'expression de la variation sur une transformation élémentaire, entre l'état initial et l'état final :

$$W = \int_i^f \delta W \dots$$

- Déterminer les variations élémentaires sur la **transformation réelle** étudiée à l'aide des relations du cours ou en utilisant les principes de la thermodynamique.

⇒ Exercices 1.1 et 1.2

Calculons le travail des forces de pression pour la dissociation :  $\text{PCl}_{5(\text{g})} \rightarrow \text{PCl}_{3(\text{g})} + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ . On suppose la réaction totale s'effectuant à  $T = 1000 \text{ K}$  et  $P = 1 \text{ bar}$ .