

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 .

■ 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 (δW) et des transferts thermiques (δQ) 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) :

$$U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}} .$$

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

- W_p est le travail des forces de pression : $\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV$.
- 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 : $\delta W_{\text{utile}} = E dq$, 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 δQ_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 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, telle que

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}} .$$

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

Dans le cas où cette température est variable en surface, on écrit $S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, où δQ 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 $T_{i,\text{ext}}$: $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{i,\text{ext}}}$.

– $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$ 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 :

$$\boxed{dU = -PdV + TdS + YdX}, \boxed{dH = VdP + TdS + YdX} \text{ et } \boxed{dG = VdP - SdT + YdX}$$

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 :

$$\boxed{dU = -PdV + TdS}, \boxed{dH = VdP + TdS} \text{ et } \boxed{dG = VdP - SdT}$$

⇒ Méthode 1.2. Retrouver les identités thermodynamiques

⇒ 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 :

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

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

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

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 $\sum_i v_i A_i = 0$ avec v_i le coefficient stœchiométrique, positif pour les produits et négatifs pour les réactifs.

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

définit la grandeur de réaction associée à X par : $\Delta_r X = \left(\sum_{i=1}^N v_i X_{m,i} \right) = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$. Δ_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 : $\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P$.

■ 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 « Δ » : ΔU , ΔH , ΔS , ΔG ...

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 « δ » : δW , δQ , $\delta S_{\text{éch}}$, $\delta S_{\text{créée}}$...
- 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 $P = 1\text{bar}$.