



Chapitre CG2

Principes de la thermodynamique

Nous revenons dans ce chapitre sur les principes fondamentaux de la thermodynamique. L'introduction des « potentiels thermodynamiques » nous permet de mettre en place LA fonction d'état du chimiste, l'enthalpie libre, à la base de la thermodynamique appliquée aux transformations les plus communes des systèmes chimiques.

✎ REMARQUE – la lecture de ce chapitre nécessite la connaissance du cours de thermodynamique de première année, appliquée aux systèmes physiques. Des compléments seront aussi apportés dans le cours de physique de seconde année.

Le cours de première année n'envisageait que des transformations finies. En seconde année, nous introduisons le formalisme différentiel pour des transformations infinitésimales.

Sommaire

2.1 Premier principe de la thermodynamique : énergie interne	1
2.1.1 Énergie interne du système	1
2.1.2 Conséquences	1
2.1.3 Transformation monobare, fonction enthalpie	2
2.1.4 Fonction enthalpie	3
2.2 Deuxième principe de la thermodynamique : entropie	3
2.2.1 Quelques définitions complémentaires	4
2.2.2 Fonction entropie et second principe	5
2.2.3 Transformations d'un système isolé	5
2.2.4 Transformation monotherme d'un système non isolé	5
2.2.5 Troisième principe de la thermodynamique : entropie absolue	6
2.3 Enthalpie libre externe, enthalpie libre	7
2.3.1 Préliminaire : potentiel thermodynamique	7
2.3.2 Évolution monotherme monobare d'un système fermé : enthalpie libre externe \tilde{G}	7
2.3.3 L'enthalpie libre, La fonction du chimiste	8
2.3.4 Transformation monotherme et monobare entre deux états d'équilibre thermique et mécanique	10
2.4 Affinité chimique d'une réaction (chimique)	10
2.4.1 Définition	11
2.4.2 Critère général d'évolution spontanée	11
2.4.3 Détermination de l'état final	12

2.1 Premier principe de la thermodynamique : énergie interne

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation.

2.1.1 Énergie interne du système

Nous donnons ici du premier principe une forme axiomatique limitée. Nous nous limitons à un système au repos, ne possédant pas d'énergie cinétique macroscopique, en l'absence de champ de forces extérieur. Le système est fermé et, dans un premier temps, homogène (toutes les grandeurs intensives sont uniformes).

Nous définissons alors une fonction d'état \mathfrak{U} nommée **énergie interne** et notée U , possédant les propriétés suivantes :

§ Puisqu'elle s'exprime à l'aide des paramètres qui décrivent l'état du système.

§ Selon les spécialistes, le mot *primitif* signifie que la variable est définie que le système soit ou non à l'équilibre et prend une valeur constante quand le système est isolé.

§ Ces grandeurs sont comptées négativement si elles sont cédées à l'extérieur, positivement si elles sont reçues.

- l'énergie interne U est une fonction des variables de description du système – ses variables primitives \mathfrak{U} , dans le cas des systèmes chimiques classiques, sont l'entropie S , le volume V et les q quantités de matière n_k des q constituants physico-chimiques qui composent le système, variables toutes extensives, mais il peut y avoir d'autres variables primitives ;
- l'énergie interne U est donc par essence une grandeur extensive, homogène de degré un des q quantités de matière n_k des constituants :

$$U(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_q, \lambda S, \lambda V) = \lambda U(n_1, n_2, \dots, n_q, S, V)$$

- si le système est hétérogène, formé de phases homogènes juxtaposées – situation que nous rencontrerons fréquemment, l'énergie interne globale est égale à la somme des énergies internes des différentes phases homogènes, à condition que les effets de surface soient négligeables (cas des systèmes faiblement couplés) ;
- la fonction U est au moins de classe \mathcal{C}^2 , ce qui permet de définir la différentielle dU et, au besoin, les dérivées secondes ;
- l'énergie interne étant une fonction d'état, la variation $\Delta U = U_2 - U_1$ de l'énergie interne U entre l'état 1 et l'état 2 au cours d'une transformation est indépendante du chemin suivi ;
- La variation de U pour une évolution du système est égale à la somme du transfert thermique Q (quantité de chaleur) et du travail W reçu de l'extérieur par le système \mathfrak{U} : $\Delta U = W + Q$

En pratique, l'énergie interne, dans le référentiel barycentrique où le système est macroscopiquement au repos, représente la somme des énergies cinétiques et potentielles de l'ensemble des particules qui le constituent. Elle est aussi calculable en mécanique statistique.

ATTENTION ! Rappelons qu'en général, le travail et le transfert thermique ne sont que des grandeurs d'échange ou de transfert et ne sont pas des fonctions d'état. Autrement dit, leurs valeurs dépendent toutes deux de la transformation étudiée, même si leur somme n'en dépend pas. Il est donc impossible d'utiliser des notations comme ΔW ou ΔQ .

2.1.2 Conséquences

2.1.2.1 Pour un système isolé

Un système isolé n'échangeant ni matière ni énergie avec l'extérieur, la variation de son énergie interne au cours de toute transformation est nulle.

L'énergie interne d'un système isolé est une constante.
Tel est le cas d'un système chimique enfermé dans un récipient de volume constant, adiabatique (n'échangeant pas d'énergie thermique avec l'extérieur), n'échangeant pas de travail avec l'extérieur.

2.1.2.2 Pour une transformation infinitésimale

La transformation est considérée comme « infinitésimale » quand la variation des paramètres entre les états extrêmes est infiniment petite devant les valeurs initiales de ces paramètres.

La variation infinitésimale δU d'énergie interne du système s'écrit :

$$\delta U = \delta W + \delta Q \quad \text{avec} \quad \delta W = -p_{\text{ext}} \delta V + \delta W'$$

somme du travail des forces de pression et du travail « utile », autre que celui des forces de pression. Dans cette expression, p_{ext} désigne la pression uniforme exercée par l'extérieur sur les parois du récipient et δV la variation élémentaire du volume du système.

La variation infinitésimale d'énergie interne δU se calcule, au premier ordre du développement limité, à l'aide de la différentielle de la fonction U , si bien que l'on écrira souvent $dU = \delta W + \delta Q$. Il faut bien comprendre, ici, que « l'égalité » n'est qu'une égalité au premier ordre du développement limité puisqu'on néglige les termes d'ordre supérieur à un.

2.1.2.3 Pour une transformation thermomécanique isochore

Dans ce cas, tant le travail utile que le travail des forces de pression sont nuls et nous obtenons (toujours au premier ordre) la relation : $\delta Q_V = dU$, l'indice « V » rappelant le caractère isochore de la transformation. Par intégration sur la transformation complète, nous obtenons le résultat suivant :

Transformation thermomécanique isochore

Le transfert thermique d'énergie entre le système et l'extérieur, au cours d'une transformation thermomécanique isochore, est égal à la variation d'énergie interne du système au cours de cette transformation.

$$Q_V = \Delta U$$

2.1.3 Transformation monobare, fonction enthalpie

2.1.3.1 Définitions

La majorité des transformations chimiques sont effectuées non pas à volume constant, mais à pression extérieure uniforme et constante. Elles sont alors qualifiées de **monobares**.

DÉFINITION

Une transformation monobare est une transformation pour laquelle la pression extérieure est uniforme et constante.

Pour le chimiste (mais pas pour le physicien pour qui cette condition supplémentaire n'a pas à être remplie), l'état initial et l'état final du système sont des états d'équilibre mécanique avec l'extérieur (les pressions initiale et finale sont égales à la pression extérieure, constante).

ATTENTION ! Le long d'une transformation monobare, hormis dans les états extrêmes, la pression au sein du système peut parfaitement ne pas être définie (au cas où elle ne serait pas uniforme). Il en est ainsi dans le cas d'une réaction explosive ou, plus généralement, lors de la propagation d'une onde de pression.

Considérons une transformation monobare d'un système, dans les conditions indiquées. Entre l'état initial et l'état final, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = W' + Q + W_{\text{FP}} \quad \text{avec} \quad W_{\text{FP}} = \int_{\text{transf}} -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

Réécrivons cette relation sous la forme : $\Delta U + p_{\text{ext}} \Delta V = W' + Q$ ou encore :

$$(U + p_{\text{ext}} V)_{\text{final}} - (U + p_{\text{ext}} V)_{\text{initial}} = W' + Q$$

Les deux états extrêmes étant des états d'équilibre mécanique, nous pouvons remplacer dans cette relation la pression extérieure par la pression au sein du système et, en définissant l'enthalpie H par $H = U + pV$, nous obtenons la relation :

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{initial}} = W' + Q \quad (2.1)$$

2.1.3.2 Transformation monobare thermomécanique

Considérons une transformation pour laquelle le travail autre que celui des forces de pression est nul (transformation thermomécanique). Si cette transformation est aussi monobare, la relation (2.1) permet d'observer que la variation de l'enthalpie entre les deux états extrêmes est égale au transfert thermique.

Transformation thermomécanique monobare

Le transfert thermique échangé par le système avec l'extérieur, au cours d'une transformation thermomécanique monobare entre deux états d'équilibre mécanique du système avec l'extérieur, est égal à la variation d'enthalpie du système au cours de cette transformation.

$$Q_{\text{mono}} = \Delta H$$

Il est donc possible d'accéder par des mesures calorimétriques à l'expression de la variation de l'enthalpie, à une constante près et, inversement, à l'expression du transfert thermique si l'on connaît l'expression analytique (locale ou intégrale) de l'énergie interne du système, donc de l'enthalpie.

2.1.4 Fonction enthalpie

2.1.4.1 Définitions

DÉFINITION

La fonction d'état H , enthalpie du système où la pression doit être définie en tout point et uniforme, est définie par la relation : $H = U + pV$ où p et V désignent respectivement la pression et le volume du système.

De toute évidence, la différentielle de l'enthalpie a pour expression : $dH = dU + p dV + V dp$; par ailleurs, la variation de l'enthalpie sur une transformation infinitésimale se calcule, au premier ordre du développement limité, à l'aide de la différentielle de la fonction et nous obtenons, tous calculs faits, l'expression suivante :

$$\delta H = \delta Q + V \delta p + (p - p_{\text{ext}}) \delta V + \delta W'$$

relation que nous écrirons le plus souvent sous la forme classique :

$$dH = \delta Q + V dp + (p - p_{\text{ext}}) dV + \delta W' \quad (2.2)$$

2.1.4.2 Transformation thermomécanique isobare

Considérons maintenant une transformation particulière où la pression interne au système reste définie et constante tout au long de la transformation. Il s'agit alors d'une **transformation isobare**, cas extrême de transformation monobare.

Supposons enfin qu'il n'y ait pas d'autre travail échangé avec l'extérieur que le travail des forces de pression – la transformation est dite thermomécanique (ou, plus simplement, purement chimique...). Le résultat précédent est conservé et il s'ensuit que la variation d'enthalpie du système est égale au transfert thermique avec l'extérieur.

Sur une transformation infinitésimale, pas nécessairement thermomécanique, il n'y a pas de variation de pression et la pression extérieure reste égale à la pression intérieure, ce qui permet d'écrire la variation infinitésimale d'enthalpie sous la forme :

$$\delta H = \delta Q + \delta W'$$

relation que nous écrirons le plus souvent sous la forme classique :

$$dH = \delta Q + \delta W' \quad (2.3)$$

2.1.4.3 Lois de JOULE

Rappelons que, conformément aux deux lois de JOULE, l'énergie interne **molaire** et l'enthalpie **molaire** d'un gaz parfait ne dépendent que de la température.

2.2 Deuxième principe de la thermodynamique : entropie

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation et d'équivalence. Sa stricte application permettrait d'affirmer qu'il est possible de transformer intégralement de l'énergie thermique

en énergie mécanique. Or l'expérience courante montre que cette assertion est fausse. De même le premier principe ne peut à lui seul expliquer nombre de phénomènes, comme par exemple l'expansion spontanée d'un gaz et non l'inverse, le fait que certaines transformations chimiques ont lieu dans un sens et non dans l'autre : il ne permet pas, par exemple, d'expliquer pourquoi il ne se forme pas de l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique lorsque l'on sale sa soupe !

Il est donc nécessaire d'introduire un second principe, principe d'évolution celui-là, qui complète le premier. Nous nous contentons d'en donner une formulation axiomatique, dans la présentation de PRIGOGINE [§] de façon à obtenir le plus rapidement possible une expression directement utilisable par le chimiste.

2.2.1 Quelques définitions complémentaires

2.2.1.1 État d'équilibre

Un état d'équilibre du système est un état où toutes les variables sont invariantes dans le temps.

✎ REMARQUE – *a priori*, un tel état ne peut être atteint qu'au bout d'un temps infini.

Il s'agit bien entendu d'une invariance macroscopique (nous ne nous préoccupons pas de ce qui se passe au niveau microscopique ou mésoscopique). Mais il ne faut surtout pas confondre état d'équilibre et régime stationnaire, au cours duquel le système échange matière et/ou énergie avec l'extérieur même si ses variables internes gardent des valeurs constantes. Ainsi un organisme vivant ne peut pas être considéré en état d'équilibre !

2.2.1.2 Transformation (ir)réversible

Pour commencer, indiquons que la définition d'une transformation réversible n'est pas universelle...

Une définition « opérationnelle » pourrait être la suivante : une transformation réversible est constituée par une suite infinie d'états d'équilibre infiniment voisins. L'équilibre doit être établi aussi bien à l'intérieur du système qu'entre l'intérieur du système et son extérieur.

D'autres formulations de la réversibilité sont les suivantes :

- les équations décrivant l'évolution du système sont invariantes quand t est changé en $-t$;
- si le système subit une transformation réversible pour aller de A à B, il est possible de repasser de B en A *via* les mêmes états intermédiaires, avec les mêmes transferts énergétiques réalisés en sens inverse.

Pour une telle transformation, dans un des états intermédiaires, une modification infinitésimale d'un paramètre fait évoluer le système dans une certaine direction, la modification inverse permettant le retour à l'état précédent.

Une transformation qui ne satisfait pas à l'un au moins de ces critères est une transformation irréversible.

Il semble assez clair que la transformation réversible est une limite difficile, sinon impossible à atteindre...

Prenons un exemple, la solidification isotherme et isobare de l'eau liquide. À la température $\theta = 0^\circ\text{C}$, sous pression de un bar, la transformation peut être rendue réversible (par passage à la limite) car le solide et le liquide sont constamment en équilibre. Un retrait infinitésimal d'énergie thermique permet la solidification d'un peu de liquide et l'apport d'énergie thermique permet la fusion du solide. En revanche, la même opération réalisée à la température $\theta = -10^\circ\text{C}$ est une transformation irréversible car le liquide n'est pas stable à cette température. La transformation n'est alors pas une suite d'états d'équilibre. En revanche, la transformation effectuée est *renversible* car il est possible de revenir de l'état final à l'état initial par un **autre chemin**, avec d'autres transferts énergétiques.

De même, **une transformation chimique est par essence irréversible** puisqu'elle se déroule spontanément dans un sens donné (comme nous l'avons dit, saler sa soupe n'engendre pas un mélange d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium en solution, alors que le mélange en proportions stœchiométriques des solutions correspondantes conduit spontanément à une solution aqueuse de chlorure de sodium). Mais cette dernière transformation est bien renversible puisque, par des opérations relativement complexes, il est possible de régénérer des solutions séparées de chlorure d'hydrogène et d'hydroxyde de sodium.

Citons différents facteurs d'irréversibilité : frottement mécanique, hystérésis, phénomènes de viscosité, effet JOULE, hétérogénéité de température ou de concentration, réaction chimique spontanée (dans le

§ Illya PRIGOGINE, physicochimiste belge, 1917-2003, reçut le Prix NOBEL de chimie 1977 pour sa contribution à l'étude de la thermodynamique des systèmes.



cas où, bien entendu, la cinétique chimique n'est pas limitante !).

2.2.2 Fonction entropie et second principe

Le second principe de la thermodynamique postule l'existence d'une fonction d'état S , appelée entropie §. L'entropie S est une grandeur extensive, donc homogène de degré 1 des quantités de matière n_k du système. Par essence, l'entropie d'un système réel est une grandeur positive.

§ Le mot entropie a été forgé par Rudolf CLAUSIUS (1822 – 1888), du grec ancien $\eta\tau\rho\omicron\pi\eta$ qui signifie transformation. CLAUSIUS a volontairement recherché l'analogie linguistique entre les mots entropie et énergie.

Second principe de la thermodynamique

La variation d'entropie ΔS d'un système fermé au cours d'une transformation quelconque peut se décomposer en la somme de deux termes :

- un terme d'échange avec l'extérieur, noté S_E ;
- un terme relatif aux échanges irréversibles internes au système, noté S_I , appelée « entropie créée » ou encore *création d'entropie*.

La création d'entropie est strictement positive pour une transformation irréversible, nulle pour une transformation réversible.

⚡ REMARQUE – Le cours de physique nous enseigne d'ailleurs que les variables primitives de la fonction entropie sont, pour un système chimique classique, l'énergie interne U , le volume V et les quantités de matière n_k des q constituants du système. Il peut y avoir, évidemment, d'autres variables primitives dans le cas de systèmes où un travail d'un autre type que le travail des forces de pression est mis en jeu.

Dans le cas classique d'un système **fermé**, en contact avec un **unique** réservoir d'énergie dont la température T_{ext} est constante (nous dirons alors que la transformation est *monotherme*), le terme d'échange se réduit à un terme thermique et a pour expression, dans le cas d'une transformation élémentaire :

$$\delta S_E = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \quad (2.4)$$

où δQ est le transfert thermique élémentaire entre le système et son extérieur. Dans le cas où le système n'est pas fermé, on lui rajoute un terme correspondant aux échanges de matière.

⚡ REMARQUE – Si la transformation est réversible, chaque état est, en particulier, un état d'équilibre thermique et, tout au long de la transformation, la température interne T du système est égale à la température de l'extérieur. De même, l'équilibre mécanique (égalité de la pression interne et de la pression extérieure) doit être constamment établi entre le système et l'extérieur. Le terme de création d'entropie est nul et nous pouvons alors écrire la relation classique de thermodynamique :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \quad (2.5)$$

2.2.3 Transformations d'un système isolé

Nous déduisons immédiatement du second principe que l'entropie d'un système isolé, pour lequel le terme S_E est nul, ne peut que croître ou rester constante.

En outre, il est impossible d'aller d'un état initial donné vers un état final donné *à la fois* par une transformation réversible et par une transformation irréversible si toutes les deux sont associées à une isolation complète du système : en effet, dans le premier cas, la variation d'entropie du système serait nulle, dans le second cas elle serait positive. Comme la variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi, il y aurait alors contradiction.

2.2.4 Transformation monotherme d'un système non isolé

Plaçons-nous dans le cas, classique en chimie, d'un système subissant une transformation monotherme à température extérieure T_{ext} constante, entre deux états d'équilibre. Tel est le cas d'un système chimique en contact avec l'atmosphère, considérée comme un réservoir d'énergie.

- Si la transformation est réversible, un calcul immédiat montre que la variation d'entropie ΔS du système prend l'expression :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rév}}}{T_{\text{ext}}} \quad (2.6)$$

- Si la transformation entre les deux mêmes états est irréversible, la variation d'entropie du système, qui est évidemment inchangée puisque l'entropie est une fonction d'état, a pour expression :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{irr}}}{T_{\text{ext}}} + S_I \quad \text{avec} \quad S_I > 0 \quad (2.7)$$

La comparaison de ces deux relations montre que : $Q_{\text{irr}} < Q_{\text{rév}}$

Par ailleurs, l'application du premier principe à la transformation nous permet d'écrire la relation :

$$Q_{\text{irr}} + W_{\text{irr}} = Q_{\text{rév}} + W_{\text{rév}} \quad (2.8)$$

ce qui entraîne immédiatement :

$$W_{\text{irr}} > W_{\text{rév}}$$

Supposons que le système soit moteur, autrement dit que le travail échangé avec l'extérieur soit négatif. Il s'ensuit que le travail fourni par le système à l'extérieur, caractérisé par la valeur absolue de W , est d'autant plus grand que la transformation se rapproche de la réversibilité.

2.2.5 Troisième principe de la thermodynamique : entropie absolue

Le troisième principe de la thermodynamique, ou principe de NERNST [§], indique que l'entropie de tout corps pur solide, cristallisé dans un système parfait, est nulle au zéro absolu.

Envisageons une approche statistique de l'entropie. Considérons un système isolé, constitué de particules **identiques** en nombre N , enfermé dans un récipient de volume V , d'énergie interne connue U : il est, selon les spécialistes, dans ce que l'on appelle « l'ensemble microcanonique ».

Ce système ne peut prendre qu'un certain nombre d'états internes, en nombre souvent astronomique dès que le nombre de particules est celui d'un système chimique. La connaissance de tous les paramètres internes du système (donc de son état), c'est-à-dire la manière de distribuer les particules dans le volume V et la façon de leur distribuer l'énergie interne U , détermine ce que l'on appelle une configuration microscopique (un « micro-état ») de l'état macroscopique (le « macro-état ») caractérisé par les valeurs de N , V et U .

Afin de respecter le caractère extensif de la fonction entropie, BOLTZMANN la définit par la relation :

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.9)$$

Ω désignant le nombre de micro-états réalisant le macro-état caractérisé par les valeurs de N , V et U . L'entropie représente alors une mesure du « désordre » spatial et énergétique d'un système, plus précisément de la qualité de l'information dont l'opérateur dispose sur le système. Le second principe de la thermodynamique traduit alors, pour un système isolé, la tendance à l'augmentation naturelle du désordre spatial et/ou énergétique, plus précisément à la moindre connaissance de l'information sur l'ordre dans le système.

On démontre alors le principe fondamental de la thermodynamique statistique :

Un système isolé en équilibre se trouve avec des probabilités égales dans chacun de ses micro-états accessibles (ces probabilités étant égales à $1/\Omega$).

Puisqu'il existe une origine des entropies et que la dépendance par rapport à la température de l'entropie est connue (voir cours de physique), nous sommes capables de calculer numériquement l'entropie d'un corps pur à toute température. Pour cela, nous imaginons une suite de transformations réversibles amenant le corps de l'état $(T = 0, V, p)$ à l'état (T, V, p) , échauffements réversibles ou changements d'états réversibles. Connaissant la dépendance des capacités thermiques molaires par rapport à la température, ainsi que les grandeurs de changement d'état, nous pouvons accéder (du moins sur le plan théorique car les calculs ne sont pas souvent réalisables de façon exacte, notamment aux très basses températures) à l'entropie molaire du constituant physicochimique dans l'état désiré. Cette entropie est baptisée *entropie molaire absolue* du constituant.

[§] Walter Hermann NERNST, 1864-1941, prix NOBEL de Physique en 1920, physicochimiste allemand.



2.3 Enthalpie libre externe, enthalpie libre

Introduite par le second principe, la fonction entropie s'avère en général peu pratique à manier pour le chimiste et difficile (...) à mesurer. En effet l'entropie ne s'exprime pas naturellement en fonction de la température et de la pression, paramètres intensifs faciles à mesurer.

C'est pourquoi nous introduisons de nouvelles fonctions, notamment la fonction enthalpie libre G , construite pour s'exprimer naturellement à l'aide de ces deux paramètres intensifs et des quantités de matière des constituants du système. Mais il convient au préalable de faire apparaître des fonctions potentiels dans le cas de transformations monothermes et monobares.

2.3.1 Préliminaire : potentiel thermodynamique

DÉFINITION

Un potentiel thermodynamique est une fonction qui décroît lors d'une évolution spontanée d'un système.

Nous connaissons déjà un exemple de potentiel thermodynamique dans le cas d'une transformation irréversible, donc spontanée, d'un système isolé : c'est, en vertu du second principe, la **néguentropie** $-S$.

Nous allons maintenant construire les potentiels thermodynamiques adaptés aux transformations usuelles en chimie, d'abord monotherme et monobare, puis isotherme et isobare. Nous privilégions ainsi les variables température et pression, nous aurions tout aussi bien pu choisir température et volume comme dans le cours de physique.

2.3.2 Évolution monotherme monobare d'un système fermé : enthalpie libre externe \tilde{G}

Considérons un système fermé Σ , en contact avec un réservoir \mathcal{R} d'énergie et de volume à la température T_{ext} et à la pression p_{ext} , subissant une transformation monotherme et monobare entre deux états d'équilibre thermique et mécanique notés 1 et 2. Dans tout ce qui suit, ΔX désigne la variation $\Delta X_{1 \rightarrow 2}$ de la grandeur X du système entre les états 1 et 2. Pour le chimiste, ce réservoir est souvent l'atmosphère.

Le système échange avec le réservoir un transfert thermique Q et le travail des forces de pression :

$$W_{\text{FP}} = -p_{\text{ext}} \Delta V$$

Éventuellement, le système échange avec un système mécanique \mathcal{M} (ou électrique) parfait le travail utile W' , sans création d'entropie.

Exprimons la création d'entropie dans le système, dont nous savons qu'elle est strictement positive pour une transformation chimique spontanée (naturellement irréversible), nulle si la transformation est réversible. La transformation étant monotherme, le second principe nous permet d'écrire :

$$S_I = \Delta S - \frac{Q}{T_{\text{ext}}}$$

Le premier principe nous donne la relation, pour une transformation monobare entre deux états d'équilibre mécanique :

$$\Delta U = Q + W' - p_{\text{ext}} \Delta V$$

ce qui conduit à :

$$S_I = \Delta S - \frac{1}{T_{\text{ext}}} (\Delta U + p_{\text{ext}} \Delta V - W')$$

soit, en introduisant la fonction : $\tilde{G} = U + p_{\text{ext}} V - T_{\text{ext}} S$, que nous appelons *enthalpie libre externe* – l'appellation n'est pas normalisée – et que nos amis physiciens notent G^* § :

$$S_I = -\frac{\Delta \tilde{G} - W'}{T_{\text{ext}}}$$

Par conséquent, la variation de l'enthalpie libre externe au cours de la transformation a pour expression :

$$\Delta \tilde{G}_{1 \rightarrow 2} = W' - T S_I \quad (2.10)$$

§ En chimie, l'exposant * est, selon l'IUPAC, réservé aux grandeurs du corps pur.

L'application du second principe nous donne la condition d'évolution suivante :

Condition d'évolution spontanée du système pour une transformation monotherme monobare

$$\Delta\tilde{G} - W' < 0 \quad \text{avec} \quad \tilde{G} = U + p_{\text{ext}} V - T_{\text{ext}} S$$

Dans le cas limite où la transformation est réversible (ce qui, insistons lourdement, ne peut pas être le cas d'une transformation chimique), la condition s'écrit $\Delta\tilde{G} = W'$ ce qui permet de calculer la valeur du travail échangé dans les conditions réversibles, connaissant l'expression de l'enthalpie libre externe (et de l'enthalpie libre, comme nous le verrons dans la sous-section suivante). Nous constatons ainsi que, dans le cas d'un système qui fournit du travail lors de la transformation ($W' < 0$), le travail utile maximal échangé, en valeur absolue, est égal à l'opposé $-\Delta\tilde{G}$ de la variation de l'enthalpie libre externe, grandeur encore appelée *exergie*.

La condition d'évolution précédente se simplifie si la transformation est purement chimique – car le travail utile est nul :

Condition d'évolution spontanée du système pour une transformation monotherme monobare purement chimique

$$\Delta\tilde{G} < 0 \quad \text{avec} \quad \tilde{G} = U + p_{\text{ext}} V - T_{\text{ext}} S$$

L'enthalpie libre externe est par conséquent un potentiel thermodynamique pour une transformation monotherme monobare purement chimique.

La condition précédente nous permet aussi de déterminer l'état final du système, état d'équilibre avec l'extérieur : les paramètres ne pouvant plus évoluer, l'enthalpie libre externe ne peut plus diminuer et atteint donc son minimum.

Condition d'équilibre

Dans l'état final, une fois la transformation monotherme monobare purement chimique achevée, l'enthalpie libre externe est minimale.

2.3.2.1 Transformation infinitésimale

Considérons une transformation monotherme monobare d'un système fermé, de très faible amplitude. Le résultat énoncé précédemment reste valable et nous obtenons :

$$\delta\tilde{G} = \delta W' - T_{\text{ext}} \delta_i S \quad (2.11)$$

Si la transformation est purement chimique, la variation infinitésimale d'enthalpie libre externe se réduit à l'expression suivante :

$$\delta\tilde{G} = -T_{\text{ext}} \delta_i S \quad (2.12)$$

qui en fait apparaît le caractère négatif lors d'une transformation spontanée, nécessairement irréversible.

2.3.3 L'enthalpie libre, La fonction du chimiste

Considérons désormais un système chimique, fermé pour simplifier, de composition *a priori* variable, dont la température et la pression sont parfaitement définies (au pire, le système est en équilibre local).

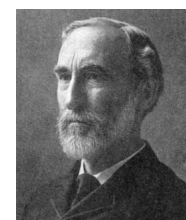
2.3.3.1 Définition

En 1873, GIBBS [§] définit la fonction *enthalpie libre* G (qu'il appelle *free energy* et qu'on nomme encore, selon les recommandations de l'IUPAC, fonction de GIBBS ou énergie libre de GIBBS) par la relation :

$$G = U + pV - TS = H - TS$$

REMARQUE – Chez les francophones, l'énergie libre (on précise parfois « énergie libre de HELMHOLTZ » [¶]) est la fonction $F = U - TS$, notée A par les anglo-saxons (A comme *Arbeit*, travail en allemand).

[§] Josiah Willard GIBBS, 1839-1903, scientifique américain, célèbre notamment pour ses travaux en thermodynamique.



2.3.3.2 Premières propriétés

De toute évidence, les deux fonctions G et F sont des fonctions d'état, extensives donc homogènes de degré un des quantités de matière des constituants du système. Elles sont obtenues par des transformations de LEGENDRE à partir de l'énergie interne, en inversant (pour l'enthalpie libre qui va plus nous intéresser compte tenu des transformations que nous allons étudier) les rôles respectifs d'une part de la température et de l'entropie, d'autre part du volume et de la pression.

Par construction, les variables naturelles de l'enthalpie libre sont donc la température et la pression du système – variables intensives relativement faciles à contrôler – et les quantités de matière des constituants – variables extensives, ce qui montre que cette fonction va être particulièrement adaptée aux transformations isothermes isobares purement chimiques.

✂ Hermann
Ludwig von
HELMHOLTZ,
1821-1894,
physicien
allemand.



2.3.3.3 Identités thermodynamiques

Le cours de physique de première année était centré sur l'étude de transformations finies de systèmes fermés de composition invariable, ce qui fait que les quantités de matière des constituants étaient considérées comme des constantes et non comme des variables. Dans le cours de seconde année, les systèmes chimiques, dont la composition varie au cours de la transformation, sont abordés. En outre, le formalisme différentiel est introduit.

L'énergie interne d'un système de q constituants, fonction d'état, est exprimée en fonction des variables primitives $(S, V, n_1, n_2, \dots, n_q)$ – il pourrait y avoir d'autres variables primitives, le cas échéant. La différentielle de cette fonction a pour expression :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{(V, \{n_i\})} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{(S, \{n_i\})} dV + \sum_j \left. \frac{\partial U}{\partial n_j} \right|_{(S, V, \{n_i\}_{i \neq j})} dn_j \quad (2.13)$$

Par **définition** des grandeurs thermodynamiques, « l'identité thermodynamique » exprime que la différentielle de cette fonction prend aussi l'expression suivante :

$$dU = T dS - p dV + \sum_j \mu_j dn_j \quad (2.14)$$

avec :

- $T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{(V, \{n_i\})}$, température thermodynamique du système ;
- $p = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{(S, \{n_i\})}$, pression régnant dans le système ;
- $\mu_j = \left. \frac{\partial U}{\partial n_j} \right|_{(S, V, \{n_i\}_{i \neq j})}$, **potentiel chimique** du constituant physicochimique considéré, selon GIBBS qui introduisit cette notion au dix-neuvième siècle par de simples considérations d'extensivité de G .

Un calcul élémentaire montre alors que la différentielle de l'enthalpie libre G se met sous la forme :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (2.15)$$

ce qui fait apparaître plusieurs points essentiels :

- les variables naturelles de l'enthalpie libre sont bien pression, température et quantités de matière ;
- en particulier, l'information contenue dans la fonction G permet de retrouver l'équation d'état du système puisque le volume $V(T, p, \{n_j\})$ s'obtient en dérivant l'enthalpie libre par rapport à la pression, les autres variables restant constantes ;
- de même, l'entropie n'est rien d'autre que l'opposée de la dérivée partielle G'_T ;
- le potentiel chimique apparaît comme la dérivée partielle de l'enthalpie libre quand celle-ci est exprimée dans ses variables naturelles : $\mu_j = \left. \frac{\partial G}{\partial n_j} \right|_{T, p, \{n_i\}_{i \neq j}}$

Trois chapitres sont nécessaires pour l'étude (non exhaustive !) du potentiel chimique...

Nous laissons le soin au lecteur d'établir, par de simples opérations de calcul différentiel sur les fonctions d'état, les deux relations suivantes :

$$dF = -S dT - p dV + \sum_j \mu_j dn_j \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dp + \sum_j \mu_j dn_j \quad (2.16)$$

qui montrent que le potentiel chimique d'un constituant n'est rien d'autre que la dérivée partielle de chacune des fonctions d'état par rapport à la quantité de matière de ce constituant, à condition que ladite fonction d'état soit exprimée dans ses variables naturelles :

$$\mu_j = \left. \frac{\partial G}{\partial n_j} \right|_{T,p,\{n_i\}_{i \neq j}} = \left. \frac{\partial F}{\partial n_j} \right|_{T,V,\{n_i\}_{i \neq j}} = \left. \frac{\partial H}{\partial n_j} \right|_{S,p,\{n_i\}_{i \neq j}} = \left. \frac{\partial U}{\partial n_j} \right|_{S,V,\{n_i\}_{i \neq j}} \quad (2.17)$$

2.3.3.4 Relations de GIBBS-HELMHOLTZ

Ces relations permettent d'exprimer l'enthalpie à partir de l'enthalpie libre et de ses dérivées premières. Nous laissons le soin au lecteur d'établir les deux relations suivantes :

$$H = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,n_j} \quad \text{et} \quad H = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right|_{p,n_j} \quad (2.18)$$

Seule la seconde relation présente une utilité, nous en ferons un usage immodéré dans les chapitres suivants lorsque nous aurons besoin d'accéder à l'enthalpie d'un système, connaissant l'enthalpie libre de celui-ci, et *vice versa*.

2.3.4 Transformation monotherme et monobare entre deux états d'équilibre thermique et mécanique

Dans les états extrêmes, la température et la pression interne sont respectivement égales à la température et à la pression du réservoir. Par conséquent, l'enthalpie libre externe et l'enthalpie libre prennent des valeurs identiques dans l'un et l'autre de ces états, ce qui assure aux deux fonctions des variations identiques au cours de la transformation. Nous retrouvons donc les résultats de la sous-section 2.3.2 :

Transformation monotherme monobare

Pour une transformation monotherme monobare, la variation d'enthalpie libre du système entre deux états d'équilibre thermique et mécanique est inférieure ou égale au travail utile :

$$\Delta G \leqslant W'$$

Si la transformation est monotherme monobare purement chimique, la variation d'enthalpie libre du système entre deux états d'équilibre thermique et mécanique est négative pour une transformation spontanée (nécessairement irréversible) :

$$\Delta G < 0$$

✎ REMARQUE – Ce résultat s'étend au cas particulier des transformations isothermes et isobares, purement chimiques, pour lesquelles la température et la pression interne du système restent constantes tout au long de la transformation. Pour une telle transformation, l'enthalpie libre diminue continûment jusqu'à l'état final. En particulier, nous pouvons écrire, tout au long de la transformation, une relation tout à fait analogue à celle que nous avons obtenue pour l'enthalpie libre externe sur une transformation monotherme monobare :

$$\delta G = -T \delta_i S \quad (2.19)$$

La transformation étant isotherme isobare et purement chimique, la seule source d'irréversibilité réside dans la transformation chimique orientée, responsable de la création d'entropie $\delta_i S$ au sein du système. Il est même possible d'intégrer cette relation sur le chemin réactionnel et d'obtenir la valeur de la production d'entropie due à la transformation chimique (la température est constante) :

$$\Delta G = -T S_I \quad (2.20)$$

2.4 Affinité chimique d'une réaction (chimique)

On se limite dans cette section à un système fermé de température et de pression uniformes, de composition variable, dont l'évolution est suffisamment simple pour être décrite par une réaction

chimique unique, modélisée par une équation de réaction (E) notée sous forme compacte : $0 = \sum_k \nu_k B_k$. Dans l'état initial, chaque constituant possède une quantité de matière $n_{k,0}$. L'avancement de la réaction est défini par :

$$\forall k : \frac{dn_k}{d\xi} = \nu_k$$

2.4.1 Définition

En injectant cette relation dans l'identité thermodynamique (2.15) obtenue à la section précédente, nous obtenons aisément après regroupement des termes analogues :

$$dG = -S dT + V dp + \left(\sum_k \nu_k \mu_k \right) d\xi$$

relation différentielle qui fait apparaître la grandeur $\sum_k \nu_k \mu_k$ comme la dérivée partielle $\left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p}$.

DÉFINITION

Conformément aux recommandations de l'IUPAC, nous définissons l'**affinité chimique** de la réaction chimique par la relation :

$$\mathcal{A} = - \sum_k \nu_k \mu_k = - \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p}$$

Un bref calcul différentiel permet de montrer que l'affinité chimique s'exprime par l'ensemble des relations :

$$\mathcal{A} = - \sum_k \nu_k \mu_k = - \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,p} = - \left. \frac{\partial F}{\partial \xi} \right|_{T,V} = - \left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{S,p} = - \left. \frac{\partial U}{\partial \xi} \right|_{S,V} \quad (2.21)$$

donc par l'opposé de la dérivée partielle de n'importe quelle des quatre fonctions d'état usuelles par rapport à l'avancement, du moment que la fonction d'état est exprimée à l'aide de ses variables naturelles.

✎ REMARQUE – Signalons qu'en fait, l'affinité chimique a été définie dès 1922 par le chimiste Théophile DE DONDER ☞ à partir de la création d'entropie, par la relation :

$$\delta_i S = \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi \quad (2.22)$$

☞ Théophile DE DONDER, 1872 – 1957, chimiste belge



2.4.2 Critère général d'évolution spontanée

Partons de la définition de DE DONDER, qui a le mérite d'être particulièrement générale. La création d'entropie étant fondamentalement positive lors d'une transformation chimique, nécessairement irréversible, la condition d'évolution spontanée, pour un système dont l'évolution est décrite par une seule réaction chimique s'écrit immédiatement (la température T est positive) :

Condition d'évolution spontanée d'un système fermé en réaction chimique unique

$$\mathcal{A} d\xi > 0$$

Autrement dit, la connaissance du signe de l'affinité chimique permet de prévoir le sens d'évolution de la transformation :

- si $\mathcal{A} > 0$, l'évolution se fait avec une augmentation de l'avancement de la réaction, donc dans le sens faisant évoluer la réaction de la gauche vers la droite (sens 1) ;
- si $\mathcal{A} < 0$, l'évolution se fait avec une diminution de l'avancement de la réaction, donc dans le sens faisant évoluer la réaction de la droite vers la gauche (sens 2).

Si l'affinité chimique est nulle, il n'y a pas de création d'entropie, donc pas d'irréversibilité et il n'y a pas d'évolution de sa composition (on suppose ici que la seule source d'irréversibilité est la réaction chimique).

L'affinité chimique apparaît donc comme l'outil central de la thermodynamique chimique : la connaissance de son signe dans l'état initial donne le sens d'évolution du système et la résolution de l'équation $\mathcal{A} = 0$ donne une des conditions possibles de l'état final. Les chapitres suivants vont nous permettre de préciser l'expression de cette grandeur, en détaillant celle du potentiel chimique de chaque constituant physicochimique. Mais il va nous falloir obtenir une expression du potentiel chimique qui soit de la même forme pour tous ces constituants, de façon à ce que l'affinité puisse avoir une expression relativement simple...

2.4.3 Détermination de l'état final

Dans l'état final, il n'y a plus d'évolution des paramètres macroscopiques de description, ce qui n'exclut pas une évolution à l'échelle des particules (par exemple, les processus de formation de certaines molécules sont compensés par les processus de disparition de ces mêmes molécules, qui ont lieu à des vitesses identiques).

Pour simplifier, nous nous plaçons dans le cas d'une transformation isotherme isobare, purement chimique. La fonction potentiel est, dans ces conditions d'évolution, l'enthalpie libre G et l'état final est atteint quand celle-ci ne peut plus diminuer, au minimum **accessible** de la fonction. Deux situations peuvent être rencontrées :

- soit l'enthalpie libre ne peut plus diminuer car l'un des constituants du système, le (éventuellement les) réactif limitant, a été épuisé lors de la transformation. Un simple tableau d'avancement suffit à la détermination « technique » de l'état final ;
- soit le minimum mathématique de la fonction G est atteint avant l'épuisement du réactif limitant, ce qui indique une affinité chimique nulle dans l'état final. Dans le cas d'un système en réaction chimique unique, nous traduisons cette relation par l'ensemble des deux conditions :

$$\mathcal{A} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right|_{T,p} > 0$$

Nous reviendrons sur ces points dans les chapitres ultérieurs, quand nous disposerons des outils techniques pour résoudre de tels problèmes. Indiquons néanmoins que la première situation ne peut se rencontrer que dans le cas de systèmes hétérogènes.

*
* *