Le **bloc 2** présente les principes de la thermodynamique sous forme différentielle. Dans le but d'unifier la présentation en physique et en chimie, les identités thermodynamiques sont introduites dans le cas d'un système de composition variable. Toute étude générale de la notion de potentiel thermodynamique est strictement hors-programme. Pour une grandeur extensive A, on note a la grandeur massique associée et A_m la grandeur molaire associée.

Notions et contenus	Capacités exigibles
2. Expression différentielle des principes thermodynamiques.	
Échelle mésoscopique, transformation infinitésimale.	Découper un système en sous-systèmes élémentaires. Découper une transformation finie en une succession de transformations infinitésimales.
Premier principe pour un système fermé sous la forme $dU + dE_c = \delta W + \delta Q$. Deuxième principe pour un système fermé sous la forme $dS = \delta S_{éch} + \delta S_{créée}$ avec $\delta S_{éch} = \sum \delta Q_i / T_i$.	Appliquer les principes pour obtenir une équation différentielle relative au système considéré.
Potentiel thermodynamique. Fonction enthalpie libre G.	Justifier que G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition variable. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U, H, G. Définir la température et la pression thermodynamiques, définir le potentiel chimique. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées. Écrire les principes et les identités thermodynamiques par unité de masse du système. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Système fermé de composition constante.	Exprimer les identités thermodynamiques.

Nous avons énoncé en première année les deux principes de la thermodynamique pour des transformations finies. Nous allons voir que nous pouvons définir ces principes pour des transformations infinitésimales et retrouver les principes de première année par intégration. Nous allons aussi introduire la notion d'enthalpie libre, de potentiel thermodynamique, qui nous permettra une étude de l'évolution spontanée des systèmes chimiques, et la notion de potentiel chimique qui permet de décrire les systèmes fermés de composition variable, primordiale pour la description d'un système chimique siège d'une transformation chimique.

I Principes sous forme différentielle

I.1 Rappels

Pour un système fermé, le premier principe s'écrit de la manière la plus générale possible

$$\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$$

où ΔU est la variation d'énergie interne, ΔE_c est la variation d'énergie cinétique macroscopique, ΔE_p la variation d'énergie potentielle macroscopique, W le travail fourni au système et Q l'énergie thermique fournie au système.

Pour un système fermé, le second principe s'écrit

$$\Delta S = S_{ech} + S_{créée}$$

où ΔS est la variation de l'entropie, S_{ech} l'entropie reçue par le système et $S_{créée}$ l'entropie créée qui est positive ou nulle et traduit, lorsqu'elle est non nulle, l'irréversibilité de la transformation.

I.2 Formes différentielles et théorème de Schwarz

Soit une fonction de plusieurs variables $f(x, y, z, ...)$, on appelle différentielle de la fonction f la forme suivante

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

où $\frac{\partial f}{\partial y}$ est la dérivée partielle par rapport à la variable y. On écrit souvent en thermodynamique ces dérivées partielles sous la forme

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

pour rappeler de quelles variables dépend la fonction f.

Théorème de Schwarz Si la fonction f admet des dérivées secondes croisées, ce qui sera toujours le cas pour les fonctions considérées en thermodynamique dans ce cours, alors

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

Si la différentielle d'une fonction f s'écrit

$$df = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz = \frac{\partial f}{\partial x}\, dx + \frac{\partial f}{\partial y}\, dy + \frac{\partial f}{\partial z}\, dz$$

alors d'après le théorème de Schwarz

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{y,z} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_{y,z} \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_{x,z}$$

Exemple On considère la fonction

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

Calculer les dérivées partielles, puis la différentielle df de la fonction. Vérifier le Théorème de Schwarz sur cet exemple.

I.3 Expression différentielle des principes

Un système macroscopique peut se découper spatialement en sous systèmes élémentaires infinitésimaux. Une transformation macroscopique peut se découper en une succession de transformation élémentaires infinitésimales. Dans ce cas (l'un ou l'autre, voire les deux), les principes de la thermodynamique s'écrivent de la manière suivante :

$$dU + dE_c + dE_p = \delta W + \delta Q$$

où dU est la variation élémentaire d'énergie interne, dE_c est la variation élémentaire d'énergie cinétique macroscopique, dE_p la variation élémentaire d'énergie potentielle macroscopique, δW le travail élémentaire fourni au système et δQ l'énergie thermique élémentaire fournie au système.

Pour un système fermé, le second principe s'écrit

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

où dS est la variation élémentaire de l'entropie, $\delta S_{ech} = \sum \frac{\delta Q_i}{T_i}$ l'entropie élémentaire reçue par le système et $S_{créée}$ l'entropie élémentaire créée qui est positive ou nulle et traduit, lorsqu'elle est non nulle, l'irréversibilité de la transformation.

Rappelons que dans ces notations, d signifie la différentielle exacte d'une fonction dont l'intégrale ne dépend donc que des bornes d'intégration, alors que δ signifie que l'intégrale dépendra du chemin suivi.

II Enthalpie libre, notion de potentiel thermodynamique

II.1 Définition

On définit la grandeur **enthalpie libre** G par la relation

$$G = H - TS$$

Elle est homogène à une énergie, tout comme le produit TS.

II.2 Intérêt de l'enthalpie libre : transformation isobare et isotherme

On considère une transformation spontanée, isobare et isotherme. Comme la transformation est isotherme $\delta S_{ech} = \delta Q/T$ et le premier principe s'écrit alors, en l'absence de variation des énergies macroscopiques

$$dU = \delta W + \delta Q = -P_{ext}dV + T(dS - \delta S_{créée})$$

Or $G = H - TS = U + PV - TS$, donc

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = (P - P_{ext})dV - T\delta S_{créée} + VdP - SdT$$

Pour un système évoluant de manière isobare $P = P_{ext}$ et $dP = 0$, et pour un système évoluant de manière isotherme $dT = 0$, donc

$$dG = -T\delta S_{créée}$$

Or pour une transformation quelconque, $\delta S_{créée} \geqslant 0$ et donc $dG \leqslant 0$. La fonction enthalpie libre est donc une fonction décroissante.

> Lors d'une transformation isobare et isotherme, l'enthalpie libre G décroit jusqu'à parvenir à un équilibre qui correspond au minimum de la fonction G pour $dG = 0$.

On dit que G est un **potentiel thermodynamique**, par analogie avec une énergie potentielle. Un potentiel thermodynamique est une fonction particulière des variables d'état qui atteint un minium à l'équilibre du système et à partir de laquelle on peut déterminer l'état du système à l'équilibre.

Remarque : Il existe d'autres fonctions qui jouent le rôle de potentiel thermodynamique dont l'étude n'est pas au programme, dans la mesure où l'objectif de l'introduction de cette notion est d'aborder les transformations chimiques qui peuvent se ramener à des transformations isobares et isothermes.

III Système de composition variable et potentiel chimique

III.1 Expressions différentielles pour un système fermé de composition constante

Pour une transformation réversible et monotherme, $\delta W = -P_{ext}dV = -PdV$ et $dS = \delta S_{ech} = \frac{\delta Q}{T}$. D'après le premier principe

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS$$

Comme l'énergie est une fonction d'état, ce résultat ne dépend pas du type particulier de transformation (ici isotherme réversible), et il est donc général. Cette identité

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS$$

constitue la **première identité thermodynamique**. On peut en déduire la **seconde identité thermodynamique**

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = -PdV + TdS + PdV + VdP = TdS + VdP$$

On en déduit enfin la **première relation de Gibbs-Helmholtz**

$$dG = dH - TdS - SdT = TdS + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP$$

III.2 Température et pression thermodynamiques

L'énergie interne peut s'écrire en fonction de deux variables S et V, et on a alors comme expression de sa différentielle

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Par identification avec la première identité thermodynamique, on définit la pression et la température thermodynamiques

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

En prenant la relation dans l'autre sens $dS = \frac{1}{T}(dU + PdV)$

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$$

Variables conjuguées Dans les expressions précédentes, les variables d'états apparaissent toujours associées par deux, une variable extensive (S ou V) et une variable intensive (T ou P). Ces variables sont dites conjuguées et le produit de deux variables conjuguées a la dimension d'une énergie PV ou TS.

III.3 Cas d'un système fermé de composition variable

En thermochimie, nous allons étudier des systèmes dont la composition varie en raison de la transformation chimique. Il est donc nécessaire d'introduire un terme supplémentaire aux relations vues précédemment qui fait intervenir les quantités de matières des différents constituants. Dans ces conditions, la variation de l'énergie interne, par exemple, dépend non seulement des variations élémentaires dV et dS mais aussi des variations des quantités de matière des constituants du système dn_i

$$dU = -PdV + TdS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} dn_i$$

On note alors

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}}$$

le **potentiel chimique**, variable conjuguée de la quantité de matière du constituant i, mesuré en $J{\cdot}mol^{-1}$.

De la même manière, l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre devient

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Dans le cas d'une transformation isotherme et isobare, on obtient alors

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

On peut alors montrer par intégration que

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Compte tenu du caractère extensif de G, on peut aussi écrire $G = \sum_i G_{i,m} n_i$, donc $\mu_i = G_{i,m}$, l'enthalpie libre molaire du constituant i.

III.4 Expressions du potentiel chimique

On admet que l'expression générale du potentiel chimique est

$$\mu_i(T, P, n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln(a_i)$$

où a_i est l'activité du constituant i et $\mu_i^0(T)$ une grandeur tabulée (voir chapitre suivant).

Système	Activité	Remarque	Potentiel chimique
Gaz parfait seul sous la pression P	$a_i = \frac{P}{P^\circ}$	$P^\circ = 10^5 Pa$	$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$
Constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$	$P_i = \frac{n_i RT}{V}$: pression partielle du gaz i	$\mu_i(T,P,n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$
Corps pur condensé (liquide ou solide pur)	$a_i = 1$	Rigoureusement seulement si $P = P^\circ$	$\mu_i(T) = \mu_i^0(T)$
Mélange de liquides parfaitement miscibles (mélange condensé idéal)	$a_i = x_i$	$x_i = \frac{n_i}{n}$: fraction molaire du constituant i dans le mélange	$\mu_i(T,n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln(x_i)$
Solvant	$a_i = 1$		$\mu_i(T) = \mu_i^0(T)$
Soluté	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	c_i : concentration du soluté i ; $c^\circ = 1\ mol.L^{-1}$	$\mu_i(T,n_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$