

## THERMODYNAMIQUE DU CORPS PUR

### Chapitre 2

## Potentiel chimique d'un système monophasé

### 2.1. État standard d'un corps pur

#### Définition d'un « corps pur »

L'appellation de « *corps pur* » en chimie est utilisée en opposition avec la notion de « mélange ». Dans un corps pur de structure moléculaire, il n'y a qu'un seul type de molécule et la formule moléculaire définit le corps pur : par exemple la formule chimique  $\text{H}_2\text{O}$  identifie l'eau en tant que corps pur par le fait que cette molécule se trouve présente aussi bien dans la phase vapeur que dans la phase liquide (elle est alors polymérisée) que dans la forme solide (la glace est un solide moléculaire).

D'autres corps purs sont simplement définis par leur formule stœchiométrique. Par exemple, le chlorure de sodium, de formule stœchiométrique  $\text{NaCl}$ , est un corps pur : sous la pression atmosphérique, on le trouve à l'état solide sous forme d'un cristal ionique de structure cubique alternée et, au-delà de  $801^\circ\text{C}$ , sous forme d'un liquide ionique dans lequel sont également présents le cation sodium  $\text{Na}^+$  et l'anion chlorure  $\text{Cl}^-$ .



**Attention !** La formule stœchiométrique brute n'est pas toujours suffisante pour définir un corps pur. Il faut parfois définir clairement l'ordonnement des liaisons entre atomes. Ainsi, l'éthanol et l'oxyde de diméthyle ont même formule brute  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  et il ne s'agit bien sûr pas du même corps pur. Les formules chimiques semi développées,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$  pour l'alcool et  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$  pour l'éther de diméthyle, permettent de les différencier.

Les corps purs constitués d'un seul type d'atome (un seul « élément ») seront qualifiés de « *corps purs simples* » ou « corps purs élémentaires » tandis que si la formule stœchiométrique fait apparaître plusieurs éléments, le corps pur est qualifié de « *composé* ».

#### État standard d'un corps pur dans un état physique quelconque

Un corps chimiquement pur peut exister dans différents états physiques (par exemple, l'eau liquide, l'eau solide ou « glace » et l'eau à l'état gazeux ou « vapeur d'eau »). Dans le but de réaliser des tables thermodynamiques universelles pour la chimie, nous définissons pour chaque température et pour chaque état physique de chaque corps pur un « état standard » selon les règles suivantes :

- La pression de référence, ou pression « standard », a pour valeur :  $p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- Dans le cas d'une phase condensée (solide ou liquide), l'état « standard » est l'état du corps pur simplement considéré à la pression standard  $p^0$ .

— Dans le cas d'une phase gazeuse, l'état de référence est l'état hypothétique du gaz parfait associé, sous la pression standard  $p^0$ . Pour la chimie qui nous intéresse, nous ne ferons aucune différence entre le comportement de gaz parfait et le comportement de gaz réel.

**Remarque importante :** **il n'existe pas de température standard.** La définition de l'état standard d'un corps pur suppose donc que l'on précise sa température. De plus, il est parfaitement possible de définir un état standard à n'importe quelle température et pour n'importe quelle état physique du corps pur.

### État standard de référence d'un élément

Un élément peut exister dans différentes variétés allotropiques qui sont, par définition, des corps chimiquement simples correspondant à des structures chimiques différentes.

*Exemples :*

- l'oxygène monatomique O, le dioxygène O<sub>2</sub> et l'ozone O<sub>3</sub> sont trois variétés allotropiques de l'élément oxygène. Chacune de ces variétés peut exister dans différents états physiques.
- Le graphite est constitué de carbone pur cristallisé dans une structure hexagonale « feuilletée » tandis que le diamant, autre variété allotropique du carbone, est un cristal cubique covalent de coordinence 4.

Par définition, l'état standard de référence d'un élément à la température  $T$  est l'état standard de la variété allotropique la plus stable à cette température, dans son état physique le plus stable.

## 2.2. Enthalpie et énergie d'un corps pur

### Enthalpie de référence pour la chimie

L'enthalpie est définie à une constante additive près. Par convention internationale, l'origine des enthalpies pour la chimie est l'enthalpie des corps purs simples dans leur état standard de référence à la température arbitrairement choisie égale à 25°C :

Pour un corps pur<sup>1</sup> simple, par convention :  $H_{\text{CPS}}^{*0}(25^\circ\text{C}) = 0 \text{ J}$

### Enthalpie de formation des corps purs composés

L'enthalpie de référence pour un corps pur composé est égale, par convention pour la chimie, à l'enthalpie de la réaction de formation d'une mole de ce corps pur à partir des éléments simples considérés dans leur état standard de référence à la température arbitrairement choisie égale à 25°C.

$$H_{\text{mCPC}}^{*0}(25^\circ\text{C}) = \Delta_f H_{\text{CPC}}^0(25^\circ\text{C})$$

L'enthalpie de formation d'un corps pur composé est définie, de façon plus générale, comme la différence entre l'enthalpie d'une mole de ce corps pur et la somme des enthalpies des corps purs simples dont il est constitué, pondérées par leur stœchiométrie, ces corps purs simples étant considérés dans les mêmes conditions physiques de pression et de température que le corps pur composé.

---

<sup>1</sup> Nous utiliserons l'indice \* en position d'exposant pour caractériser les grandeurs molaires du corps pur, en vue de les distinguer sans ambiguïté des grandeurs molaires partielles d'un constituant d'un mélange chimique réactionnel que nous définirons lors de l'étude thermodynamique des réactions chimiques.

*Exemple* : l'enthalpie de formation du méthane  $\text{CH}_4$  est l'enthalpie de la réaction de synthèse d'une mole de méthane gazeux à partir du carbone graphite et du dihydrogène,  $\text{C}_{(\text{graphite})} + 2 \text{H}_{2(\text{gaz})} = \text{CH}_{4(\text{gaz})}$  :

$$\Delta_f H_{\text{CH}_4}(p, T) = H_{\text{mCH}_4(\text{gaz})}^*(p, T) - H_{\text{mC}(\text{graphite})}^*(p, T) - 2H_{\text{mH}_2(\text{gaz})}^*(p, T)$$

Si l'on se place dans les conditions « standard », les enthalpies standard ne sont plus fonctions que de la température et l'on peut écrire :

$$\Delta_f H_{\text{CH}_4}^0(T) = H_{\text{mCH}_4(\text{gaz})}^{*0}(T) - H_{\text{mC}(\text{graphite})}^{*0}(T) - 2H_{\text{mH}_2(\text{gaz})}^{*0}(T)$$

Enfin, si l'on se place dans les conditions « standard » et à la température particulière  $T_1 = 298,15 \text{ K}$ , alors les enthalpies molaires des corps purs simples sont nulle et l'on peut écrire :

$$\Delta_f H_{\text{CH}_4}^0(T_1) = H_{\text{mCH}_4(\text{gaz})}^{*0}(T_1)$$



**Attention !** Il ne faut pas confondre l'enthalpie molaire standard d'un corps composé avec son enthalpie molaire standard de formation. Les deux grandeurs ne coïncident qu'à la température particulière  $T_1 = 298,15 \text{ K}$  ( $t_1 = 25^\circ\text{C}$ ). Le plus souvent, les tables thermodynamiques donnent ces valeurs à cette température de  $25^\circ\text{C}$ .

## Enthalpie de changement d'état physique

Les changements d'état physique d'un corps pur seront étudiés de façon plus détaillée au chapitre suivant.

Notons d'ores et déjà qu'**un corps pur n'a pas la même enthalpie molaire dans ces différents états physiques**. On appelle « chaleur latente molaire de changement d'état » ou « enthalpie molaire de changement d'état », indifféremment notée  $\Delta_{\alpha\beta}H$  ou  $L_{\alpha\beta}$ , la différence entre les enthalpies molaires du corps pur dans chacun des états physiques concernés. Dans le cas des corps purs composés, l'enthalpie de changement d'état est aussi égale à la différence entre les enthalpies molaires de formation des corps purs dans chacun des états physiques concernés.

$$L_{\alpha\beta} = \Delta_{\alpha\beta}H = H_{\text{m}\beta}^* - H_{\text{m}\alpha}^*$$

## Capacité thermique à pression constante d'un corps pur

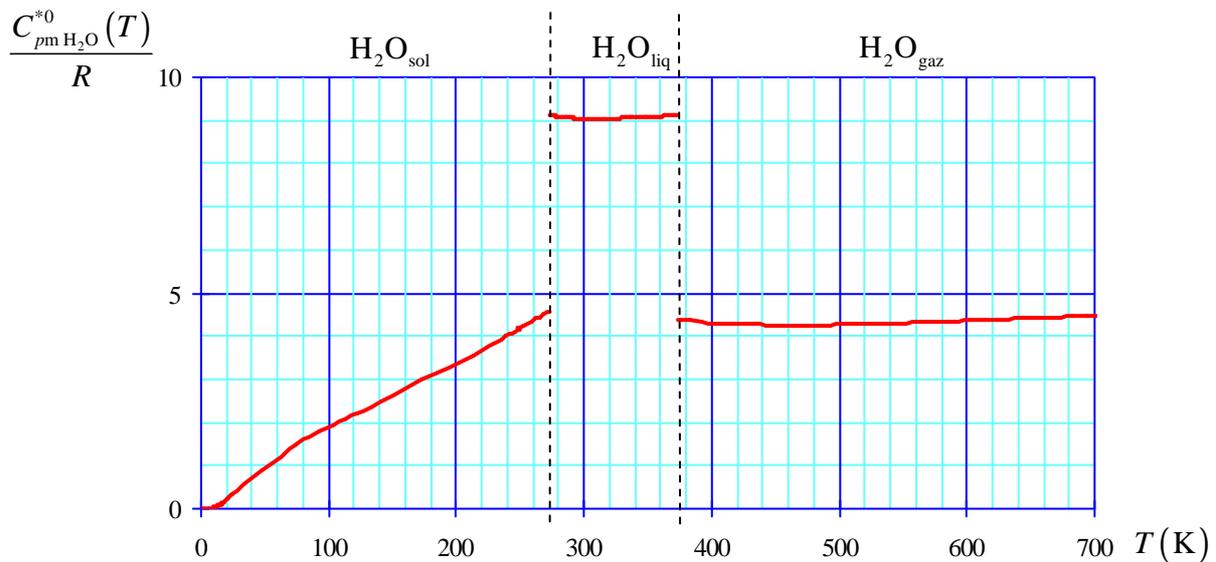
L'enthalpie molaire des corps purs présente des discontinuités pour les températures de changement d'état. Ces discontinuités concernent également les dérivées à pression constante de l'enthalpie molaire que sont les capacités thermiques molaires à pression constante :

$$C_{pm}^*(p, T) = \left( \frac{\partial H_{\text{m}}^*}{\partial T} \right)_p$$

*Exemple* : le graphe suivant correspond aux variations avec la température de la capacité thermique molaire standard de l'eau  $C_{pm, \text{H}_2\text{O}}^{*0}(T)$ .

*Remarque 1* : la valeur de  $\frac{C_{pm}^*}{R}$  de l'ordre de 9 pour l'eau liquide est une valeur particulièrement élevée.

*Remarque 2* : les variations relatives de  $C_{pm}^*$  peuvent être faibles sur de larges domaines de température pour la phase liquide et pour la phase gazeuse : cela justifie le fait que nous les considérerons souvent comme constantes.



Remarque 3 : la capacité thermique de la phase solide s'effondre quand la température absolue tend vers zéro. Nous observons alors une loi expérimentale de la forme  $C_{pm}^*(T) = AT^3$  : cette propriété, nous le verrons à la section suivante, nous permet de définir une entropie molaire absolue pour le corps pur.

### Énergie interne d'un corps pur

L'énergie interne d'un corps pur est définie à partir de son enthalpie, en retranchant le produit  $pV$ . En effet, il ne saurait être question de définir deux origines distinctes pour l'énergie :  $U_{CP} = H_{CP} - pV$

De la même façon que pour l'enthalpie, nous définissons pour chaque corps pur, à chaque température, une « énergie interne molaire standard » par la relation :  $U_m^{*0}(T) = H_m^{*0}(T) - p^0V_m^{*0}(T)$

## 2.3. Entropie d'un corps pur

### Effondrement des capacités thermiques aux basses températures

L'expérience montre que tous les corps purs se condensent aux très basses températures. Le phénomène se produit à des températures absolues d'autant plus petites que la pression est basse. Pour tous les corps purs, la phase stable aux très basses températures est une phase solide, à la seule exception de l'hélium pour lequel il s'agit d'une phase liquide.

Les capacités thermiques isobares des phases condensées tendent systématiquement vers zéro quand la température absolue tend vers zéro. Le comportement équivalent aux basses températures est de la forme  $AT^\alpha$ , avec  $\alpha > 1$  (Pour de nombreux métaux, le coefficient  $\alpha$  est voisin de 3).

$$C_p \underset{T \rightarrow 0}{\sim} AT^\alpha, \quad \text{avec} \quad \alpha > 1$$

### Principe de Nernst

Cette propriété des capacités thermiques molaires isobares implique le fait que les entropies molaires des corps purs tendent vers une valeur finie quand la température absolue tend vers zéro.

$$C_p \underset{T \rightarrow 0}{\sim} AT^\alpha \Rightarrow \int_0^T \frac{C_p(T')}{T'} dT' \underset{T \rightarrow 0}{\sim} \frac{A}{\alpha} T^\alpha$$

En fait, le zéro absolu est un « infini ». Nous savons expérimentalement nous en rapprocher, sans que cela soit envisageable d'y parvenir. Nous allons cependant admettre, sous le nom de **troisième principe de la thermodynamique** — ou principe de Nernst —, la grande généralité de la proposition ci-dessus.

**L'entropie de tous les corps purs dans leurs phases condensées tend vers une limite finie indépendante de la pression et identique pour toutes les phases quand la température absolue tend vers zéro.**

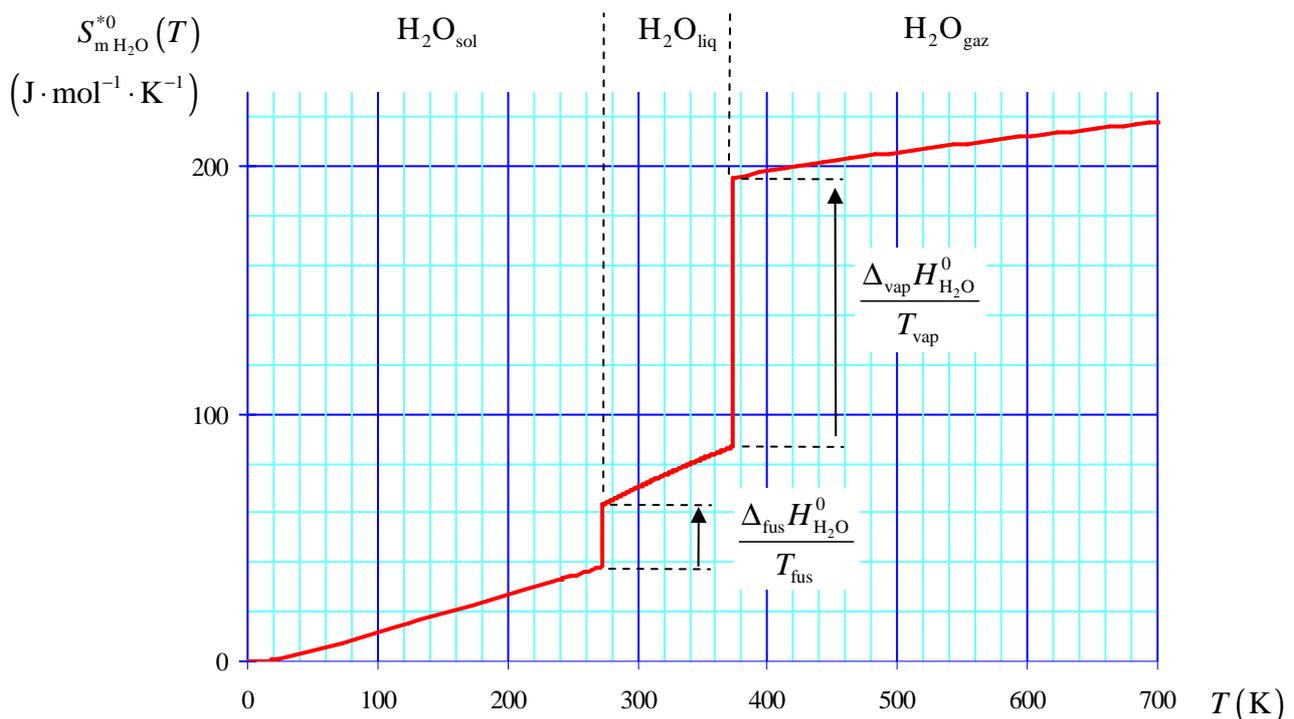
### Entropie absolue

En conséquence du principe de Nernst, il est possible de prendre l'entropie limite au zéro absolu pour origine des entropies.

Nous définissons l'entropie molaire absolue d'un corps pur en prenant pour origine, selon le principe de Nernst, l'entropie de la phase condensée au « zéro absolu » et en tenant compte des entropies de changement d'état  $\Delta_{\alpha\beta}S = S_{m\beta}^* - S_{m\alpha}^*$  pour toutes les transitions de phase se produisant à des températures  $T_{\alpha\beta}$  inférieures à la température considérée.

$$S_m^*(p, T) = \int_0^T \frac{C_{pm}^*(p, T') dT'}{T'} + \sum_{T_{\alpha\beta} < T} \frac{\Delta_{\alpha\beta}H}{T_{\alpha\beta}}$$

*Exemple : le graphe suivant représente les variations de l'entropie molaire absolue du corps pur H<sub>2</sub>O dans les conditions standard.*



## 2.4. Coefficients calorimétriques du corps pur

### Coefficients thermo élastiques d'un corps pur monophasé

Pour toute phase d'un corps pur en équilibre thermodynamique, l'équation d'état molaire établit une relation en la pression, le volume molaire et la température :  $f(p, V_m^*, T) = 0$ . Cette relation peut s'exprimer des trois façons équivalentes :

$$p = p(V_m^*, T) \quad V_m^* = V_m^*(p, T) \quad T = T(V_m^*, p)$$

Afin de ne pas multiplier les notations, nous utilisons, comme c'est souvent le cas en physique, la même lettre pour désigner la même grandeur physique, qu'elle soit considérée comme fonction ou comme variable.

#### Définition des coefficients thermo élastiques

Le *coefficient de dilatation volumique*  $\alpha$  est la fonction d'état caractérisant la variation relative de volume avec la température, à pression constante. Le *coefficient de variation de pression*  $\beta$  est la fonction d'état caractérisant la variation relative de pression avec la température, à volume constant.

$$\alpha = \frac{1}{V_m^*} \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m^*}$$

Le *coefficient de compressibilité isotherme*  $\chi_T$  caractérise la variation relative de volume avec la pression, à température constante. Ce dernier coefficient est défini avec le signe moins qui convient de telle sorte qu'il soit toujours positif pour tous les corps purs.

$$\chi_T = - \frac{1}{V_m^*} \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial p} \right)_T$$

#### Relation entre les coefficients thermo élastiques

Les variations de pression, de volume et de température d'un corps pur ne sont pas indépendantes, elles sont liées par la relation différentielle :

$$df = 0 = \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{V_m^*, T} dp + \left( \frac{\partial f}{\partial V_m^*} \right)_{p, T} dV_m^* + \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, V_m^*} dT$$

Cette relation nous montre que seuls deux coefficients thermo élastiques sont indépendants. Envisageons successivement trois transformations isobare, isochore puis isotherme :

$$dp = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial f}{\partial V_m^*} \right)_{p, T} dV_m^* + \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, V_m^*} dT = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dV_m^*}{dT}_p = \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p = - \frac{\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, V_m^*}}{\left( \frac{\partial f}{\partial V_m^*} \right)_{p, T}} = \alpha V_m^*$$

$$dV_m^* = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{V_m^*, T} dp + \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, V_m^*} dT = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dp}{dT}_{V_m^*} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m^*} = - \frac{\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, V_m^*}}{\left( \frac{\partial f}{\partial p} \right)_{V_m^*, T}} = \beta p$$

$$dT = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V_m^*, T} dp_T + \left(\frac{\partial f}{\partial V_m^*}\right)_{p, T} dV_{mT}^* = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{dV_{mT}^*}{dp_T} = \left(\frac{\partial V_m^*}{\partial p}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{V_m^*, T}}{\left(\frac{\partial f}{\partial V_m^*}\right)_{p, T}} = -\chi_T V_m^*$$

Nous obtenons ainsi la relation de dépendance :

$$\alpha = \chi_T \beta p$$

*Remarque* : le coefficient de dilatation volumique  $\alpha$  est généralement positif, mais il existe des exceptions (citons, par exemple, le cas de l'eau entre 0°C et 4°C). Toutefois, sans aucune exception connue, le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  est toujours positif.



**Attention !** Une dérivée partielle ne peut en aucun cas être considérée comme un rapport de « différentielles partielles ». La notation  $\partial V_m^*$  isolée n'a aucun sens : il est indispensable de préciser quelles sont les paramètres considérés comme constant pour la dérivation.

Ainsi, à pression constante, les fonctions  $V_{m,p}^*(T)$  et  $T_p(V_m^*)$  sont des fonctions réciproques et leurs dérivées sont inverses l'une de l'autre :

$$\left(\frac{\partial V_m^*}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V_m^*}\right)_p}$$

La relation entre coefficients thermo élastiques démontrée ci-dessus s'écrit aussi bien sous la forme suivante qui montre bien à quel point il faut être prudent dans la manipulation des dérivées partielles : le signe « moins » n'est pas une erreur de frappe !

$$\left(\frac{\partial V_m^*}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_m^*} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m^*}\right)_T = -1$$

## Coefficients calorimétriques : relations de Clapeyron

### Première relation de Clapeyron

Nous conviendrons de définir les *coefficients calorimétriques*  $C_{mV}^*$ ,  $C_{mp}^*$ ,  $\ell$  et  $k$  par les relations différentielles de la fonction d'état  $S_m^*$ , entropie molaire du corps pur isolé :

$$dS_m^* = \frac{C_{Vm}^*}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV_m^* = \frac{C_{pm}^*}{T} dT + \frac{k}{T} dp$$

Les différentielles des fonctions d'état  $U_m^*$  et  $H_m^*$  s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} dU_m^* &= T dS_m^* - p dV_m^* = C_{Vm}^* dT + (\ell - p) dV_m^* \\ dH_m^* &= dU_m^* + d(pV_m^*) = T dS_m^* + V_m^* dp = C_{pm}^* dT + (k + V_m^*) dp \end{aligned}$$

Ces coefficients calorimétriques  $C_{Vm}^*$ ,  $C_{pm}^*$ ,  $\ell$  et  $k$  ne sont pas indépendants,

Nous allons établir ces relations en exprimant par le critère de Schwarz le fait que  $dU_m^*$ ,  $dH_m^*$  et  $dS_m^*$  sont des différentielles de fonctions, et non pas seulement des « formes différentielles ». Cela revient à exprimer de deux façons différentes les dérivées secondes croisées des fonctions.

Identifions tout d'abord les dérivées premières des fonctions d'état :

$$dU_m^* = C_{V_m}^* dT + (\ell - p) dV_m^* = \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} dT + \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T dV_m^* \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} = C_{V_m}^* \\ \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T = \ell - p \end{cases}$$

$$dS_m^* = \frac{C_{V_m}^*}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV_m^* = \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} dT + \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T dV_m^* \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} = \frac{C_{V_m}^*}{T} \\ \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T = \frac{\ell}{T} \end{cases}$$

Puis exprimons les dérivées croisées des fonctions en affirmant que ces dérivées ne dépendent pas de l'ordre de dérivation :

$$\left( \frac{\partial}{\partial V_m^*} \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T \right)_{V_m^*} \Rightarrow \left( \frac{\partial C_{V_m}^*}{\partial V_m^*} \right)_T = \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{V_m^*} - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m^*} = \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{V_m^*} - \beta p$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial V_m^*} \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T \right)_{V_m^*} \Rightarrow \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_{V_m}^*}{\partial V_m^*} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_{V_m^*} - \frac{\ell}{T^2}$$

Nous en déduisons la première relation de Clapeyron :

$$\ell = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m^*} = T p \beta$$

### Deuxième relation de Clapeyron

Procédons de la même façon avec la fonction d'état enthalpie et les variables  $p$  et  $T$  :

$$dH_m^* = C_{p_m}^* dT + (k + V_m^*) dp = \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial p} \right)_T dp \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial T} \right)_p = C_{p_m}^* \\ \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial p} \right)_T = k + V_m^* \end{cases}$$

$$dS_m^* = \frac{C_{p_m}^*}{T} dT + \frac{k}{T} dp = \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial p} \right)_T dp \Rightarrow \begin{cases} \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_p = \frac{C_{p_m}^*}{T} \\ \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial p} \right)_T = \frac{k}{T} \end{cases}$$

Exprimons des deux façons les dérivées secondes :

$$\left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial T} \right)_p \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial p} \right)_T \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial C_{p_m}^*}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial k}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial k}{\partial T} \right)_p + \alpha V_m^*$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_p \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial p} \right)_T \right)_p \Rightarrow \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_{p_m}^*}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial k}{\partial T} \right)_p - \frac{k}{T^2}$$

Nous en déduisons la deuxième relation de Clapeyron :

$$k = -T \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p = -TV_m^* \alpha$$

### Relation de Mayer généralisée

Pour un corps pur quelconque, les capacités thermiques à pression constante et à volume constant ne sont pas indépendantes. En effet, la première est une dérivée de l'enthalpie et la seconde une dérivée de l'énergie interne,  $H_m^*$  et  $U_m^*$  étant reliés par l'équation d'état.

$$C_{pm}^* = \left( \frac{\partial H_m^*}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial (U_m^* + pV_m^*)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial T} \right)_p + \alpha p V_m^*$$

$U_m^*$  est exprimée comme fonction de  $T$  et  $V_m^*$ , la dérivation à pression constante s'écrit donc :

$$\left( \frac{\partial U_m^* (T, V_m^*)}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial T} \right)_{V_m^*} + \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p = C_{vm}^* + (\beta T p - p) \alpha V_m^*$$

Nous en déduisons que la différence entre les deux capacités thermiques est déterminée par l'équation d'état du corps pur :

$$C_{pm}^* - C_{vm}^* = \alpha \beta T p V_m^* = T \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m^*}$$

*Remarque :* étant donnée la relation entre coefficients thermo élastiques, la relation de Mayer généralisée peut aussi bien s'écrire  $C_{pm}^* - C_{vm}^* = \frac{\alpha^2 T V_m^*}{\chi_T}$ . Cette relation nous montre que, pour tous les corps purs, dans toutes les phases,  $C_p$  est toujours supérieur à  $C_v$ .

## Exemples de modèles idéaux

### Modèle idéal du gaz parfait

Pour un gaz parfait l'équation d'état a pour expression :  $pV_m^* = RT$

Les coefficients thermo élastiques ont donc les expressions simples suivantes :

$$\alpha = \frac{1}{V_m^*} \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \quad \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m^*} = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi_T = -\frac{1}{V_m^*} \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p}$$

Les relations de Clapeyron s'écrivent :  $\ell = T p \beta = p$  et  $k = -T V_m^* \alpha = -V_m^*$

Ces relations traduisent directement les lois de Joule :  $\left( \frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*} \right)_T = \ell - p = 0$  et  $\left( \frac{\partial H_m^*}{\partial p} \right)_T = k + V_m^* = 0$

Et enfin, la relation de Mayer s'écrit tout simplement :  $C_{pm}^* - C_{vm}^* = R$

Les différentielles des fonctions d'état ont alors pour expressions :

$$dU_m^* = C_{V_m}^*(T) dT \quad dH_m^* = C_{p_m}^*(T) dT \quad \text{et} \quad dS_m^* = \frac{C_{V_m}^*(T)}{T} dT + R \frac{dV_m^*}{V_m^*} = \frac{C_{p_m}^*(T)}{T} dT - R \frac{dp}{p}$$

### Modèle idéal d'une phase condensée incompressible

Pour un solide ou un liquide idéalement incompressible, nous considérons que le volume est invariant en toutes circonstances de pression et de température :  $\alpha = 0$  et  $\chi_T = 0$ .

Nous en déduisons que les capacités thermiques à pression constante et à volume constant d'un tel corps pur idéal sont quasiment identiques :  $C_p \approx C_V = C$

## 2.5. Fonctions d'état d'un corps pur

### Énergie interne, enthalpie, entropie, énergie et enthalpie libre molaires

#### Énergie interne molaire

Pour un corps pur, la différentielle de la fonction d'état énergie interne molaire s'écrit :

$$dU_m^* = T dS_m^* - p dV_m^*$$

La température et l'opposé de la pression sont précisément définies comme des dérivées partielles de la fonction énergie interne molaire :

$$T = \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial S_m^*} \right)_{V_m^*} \quad \text{et} \quad -p = \left( \frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*} \right)_{S_m^*}$$

Nous dirons pour cette raison que les variables entropie molaire et volume molaire sont les variables canoniques associées à la fonction d'état énergie interne molaire.

#### Enthalpie molaire

Nous avons défini l'enthalpie molaire d'un corps pur homogène par la relation  $H_m^* = U_m^* + pV_m^*$ . La différentielle de cette fonction d'état s'écrit donc simplement :

$$dH_m^* = dU_m^* + d(pV_m^*) = dU_m^* + p dV_m^* + V_m^* dp = T dS_m^* + V_m^* dp$$

La température et le volume molaire sont des dérivées de l'enthalpie molaire considérée comme fonction de l'entropie molaire et de la pression. Nous dirons pour cette raison que les variables entropie molaire et pression sont les variables canoniques associées à la fonction d'état enthalpie molaire.

#### Énergie libre molaire ou fonction de Helmholtz molaire

Nous définissons l'énergie libre molaire d'un corps pur homogène par la relation  $F_m^* = U_m^* - TS_m^*$ . La différentielle de cette fonction d'état s'écrit donc simplement :

$$dF_m^* = dU_m^* - d(TS_m^*) = dU_m^* - T dS_m^* - S_m^* dT = -S_m^* dT - p dV_m^*$$

Les variables température et volume molaire sont les variables canoniques associées à la fonction d'état énergie libre molaire encore appelée « fonction de Helmholtz molaire ».

### Enthalpie libre molaire ou fonction de Gibbs molaire

Nous définissons l'enthalpie libre d'un corps pur homogène par la relation  $G_m^* = H_m^* - TS_m^*$ . La différentielle de cette fonction d'état s'écrit donc simplement :

$$dG_m^* = dH_m^* - d(TS_m^*) = dH_m^* - T dS_m^* - S_m^* dT = -S_m^* dT + V_m^* dp$$

Les variables température et pression sont les variables canoniques associées à la fonction d'état énergie libre molaire encore appelée « fonction de Gibbs molaire ».

### Fonctions d'état extensives d'un système ouvert

À chacune des fonctions d'état molaire, nous associons une fonction d'état extensive, en multipliant la grandeur molaire par la quantité de matière concernée, laquelle est supposée pouvoir varier.

Nous définissons ainsi les fonctions d'états caractéristiques d'un corps pur homogène :

$$U(S, V, n) = nU_m^*(S_m^*, V_m^*) = nU_m^*\left(\frac{S}{n}, \frac{V}{n}\right)$$

$$H(S, p, n) = nH_m^*(S_m^*, p) = nH_m^*\left(\frac{S}{n}, p\right)$$

$$F(T, V, n) = nF_m^*(T, V_m^*) = nF_m^*\left(T, \frac{V}{n}\right)$$

$$G(p, T, n) = nG_m^*(T, p)$$

Des quatre fonctions d'état, la fonction de Gibbs est la seule pour laquelle la dépendance d'avec la quantité de matière  $n$  se trouve uniquement dans la proportionnalité entre la grandeur et la grandeur molaire, nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = G_m^*(p, T)$$

La fonction énergie interne est définie comme une fonction extensive des trois variables extensives  $S$ ,  $V$  et  $n$ . Exprimons la dérivée partielle de  $U(S, V, n)$  par rapport à  $n$  :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} &= U_m^*(S_m^*, V_m^*)_{S,V} + n \left(\frac{\partial U_m^*}{\partial V_m^*}\right)_{V_m^*} \left(\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{V}{n}\right)\right)_V + n \left(\frac{\partial U_m^*}{\partial S_m^*}\right)_{V_m^*} \left(\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{S}{n}\right)\right) \\ &= U_m^* + n(-p) \left(-\frac{V}{n^2}\right) + nT \left(-\frac{S}{n^2}\right) = \frac{U + pV - TS}{n} \\ &= \frac{G}{n} = G_m^* \end{aligned}$$

## 2.6. Le potentiel chimique

### Définition du potentiel chimique

Il apparaît clairement que la fonction de Gibbs molaire du corps pur joue un rôle tout à fait particulier. Nous l'appellerons « potentiel chimique » du corps pur, noté  $\mu^*$  :

$$\mu^*(p, T) = G_m^* = \frac{G}{n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

**Expression des fonctions d'état extensives**

Les quatre fonctions d'état du corps pur homogène s'expriment simplement en fonction du potentiel chimique :

$$U = -pV + TS + \mu^* n \quad H = TS + \mu^* n \quad F = -pV + \mu^* n \quad G = \mu^* n$$

**Expression des différentielles des fonctions d'état**

Considérons tout d'abord l'énergie interne  $U(S, V, n)$ , fonction extensive des trois paramètres extensifs dont la différentielle s'écrit :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} dn = T dS - p dV + \mu^* dn$$

Les différentielles  $dH$ ,  $dF$  et  $dG$  s'en déduisent très simplement :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, p} dn = T dS + V dp + \mu^* dn$$

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} dn = -S dT - p dV + \mu^* dn$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T} dn = -S dT + V dp + \mu^* dn$$

**Expressions équivalentes du potentiel chimique**

Chacune de ces expressions différentielles correspond à une définition équivalente du potentiel chimique :

$$\mu^* = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S, p} = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T, V} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{p, T}$$

**Dérivées du potentiel chimique**

De l'expression de la différentielle de la fonction de Gibbs molaire, nous déduisons l'expression des dérivées du potentiel chimique par rapport à  $T$  et  $p$  :

$$d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dp \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_p = -S_m^* \\ \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T = V_m^* \end{cases}$$

En dérivant une seconde fois, nous obtenons l'expression des dérivées secondes du potentiel chimique :

$$\left( \frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S_m^*}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_{pm}^*}{T} \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2} \right)_T = \left( \frac{\partial V_m^*}{\partial p} \right)_T = -\chi_T V_m^*$$

Nous obtenons également la relation de Gibbs-Helmholtz qui s'écrit :

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu^*}{T} \right) \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_p - \frac{\mu^*}{T^2} = - \frac{S_m^*}{T} - \frac{\mu^*}{T^2} = - \frac{H_m^*}{T^2}$$

## Intérêt du potentiel chimique

### Équilibre entre phases

Considérons pour système thermodynamique un corps pur en équilibre mécanique à la pression  $p$  et en équilibre thermique à la température  $T$ . Le corps pur existe initialement sous deux phases  $CP_\alpha$  et  $CP_\beta$ . Comment un tel système va-t-il évoluer ?

Si nous notons  $\mu_\alpha^*(p, T)$  et  $\mu_\beta^*(p, T)$  les potentiels chimiques (supposés *a priori* différents) de chacune des phases, la fonction de Gibbs du système a pour expression :

$$G = n_\alpha \mu_\alpha^*(p, T) + n_\beta \mu_\beta^*(p, T)$$

Pour une évolution à pression constante et à température constante, les potentiels chimiques des phases ne varient pas en cas d'avancement de la transformation  $CP_\alpha \rightarrow CP_\beta$ , mais la fonction de Gibbs du système diphasé est fonction de cet avancement  $\xi$  :

$$G(p, T, \xi) = (n_{\alpha 0} - \xi) \mu_\alpha^* + (n_{\beta 0} + \xi) \mu_\beta^* = G(p, T, 0) + (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*) \xi$$

$$\text{soit } \Delta G(p, T, \xi) = (\mu_\beta^* - \mu_\alpha^*) \xi$$

Dans une évolution isobare, la chaleur reçue par le système est égale à la variation de son enthalpie et, par application du second principe, la variation d'entropie du système est supérieure à l'échange d'entropie :

$$\Delta S > \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

Nous en déduisons que pour une transformation isobare et isotherme irréversible réelle, la fonction de Gibbs doit nécessairement décroître :

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T \Delta S < 0$$

### Conclusion :

- si les potentiels chimiques des deux phases sont différents, le système diphasé va évoluer irréversiblement dans le sens qui fait disparaître totalement la phase dont le potentiel chimique est le plus élevé.
- Si les potentiels chimiques des deux phases sont identiques, le système diphasé est en équilibre chimique indifférent, le corps pur pouvant passer réversiblement d'une phase à l'autre sans variation de sa fonction de Gibbs. Le potentiel chimique se manifeste ainsi comme le paramètre intensif caractérisant l'équilibre par rapport à l'échange de quantité de matière entre deux phases : deux phases d'un même corps pur pouvant échanger de la matière ne peuvent coexister en équilibre que si leurs potentiels chimiques sont égaux.

### Équilibre chimique

Le potentiel chimique ne méritera vraiment son nom que dans le cadre de l'étude thermodynamique de l'équilibre d'un système chimique réactionnel. Il nous faudra préalablement définir le potentiel chimique d'un constituant dans un système réactionnel et ce sera l'objet d'un prochain chapitre. Cette étude nous conduira à démontrer la *loi d'action de masse*, loi fondamentale des équilibres chimiques.