

Les concepts thermodynamiques

Le point de vue du chimiste

Hervé Lemarchand

Résumé Le cursus de chimie est particulièrement bien adapté à une présentation des concepts de base de la thermodynamique. Dans un système réactif en effet, la définition d'un état thermodynamique n'est plus limitée à celle d'un état d'équilibre. En élargissant la notion de « processus élémentaire », introduite naturellement dans l'enseignement de la chimie, il est possible de reconnaître toute évolution à l'échelle thermodynamique comme le résultat de l'accumulation d'un très grand nombre de processus élémentaires de différentes sortes ; on peut toujours en extraire un jeu de processus linéairement indépendants. La séparation de ces processus en deux classes : processus internes et processus d'échange, conduit à distinguer deux familles de variables d'état : variables conservatives et variables internes. Il devient ensuite facile d'énoncer les deux premiers principes. Ce mode de présentation a différents avantages. En particulier, il permet de comparer les effets des différents processus sur l'évolution et de distinguer les processus les plus probables des plus rares. Cette distinction est à la base d'un grand nombre d'approximations permettant de décrire un système thermodynamique avec le minimum de variables macroscopiques après élimination des variables les plus rapides.

Mots-clés **Principes thermodynamiques, espace des phases, processus élémentaire, approximation des états quasi-stationnaires, élimination adiabatique.**

Abstract **Thermodynamic concepts: point of view of the chemist**
Course of chemistry is particularly well adapted to a presentation of thermodynamic basic concepts. In a reactive system indeed, the definition of a thermodynamic state is not any more limited to that of an equilibrium state. By widening the concept of "elementary process", introduced naturally into a course of chemistry, it is possible to identify any evolution on a thermodynamic scale as the result of the accumulation of many different elementary processes; one can always extract a set of linearly independent processes. The separation of these processes in two classes: internal and exchange processes, results in distinguishing two families of state variables: conservative and internal variables. It becomes then easy to state the first two principles. This mode of presentation has various advantages. In particular, it allows to compare the effects of the different processes on the evolution and to distinguish the most probable processes of the rarest ones. This distinction is at the base of a great number of approximations making it possible to describe a thermodynamic system with the minimum of macroscopic variables after elimination of the fastest variables.

Keywords **Thermodynamic principles, phase space, elementary process, steady-state approximation, adiabatic elimination.**

La thermodynamique est une discipline charnière entre physique, chimie, sciences de la Terre et sciences du vivant. Sa portée est considérable et incontestable, pourtant son apprentissage s'est toujours avéré difficile.

Les bases de la thermodynamique axiomatique sont généralement présentées dans le cours de physique [1]. La première difficulté est de définir les « états » du système observé à l'échelle macroscopique. À ce niveau élémentaire, on ne décrit que les « états d'équilibre ». La grandeur thermodynamique « entropie » est définie comme une fonction des états d'équilibre. Ceci rend difficile l'interprétation de l'énoncé le plus général du deuxième principe selon lequel l'entropie d'un système isolé tend à croître au cours de l'approche de l'équilibre, c'est-à-dire quand le système traverse une suite d'états hors d'équilibre. La difficulté pédagogique est de définir les états hors d'équilibre intermédiaires. Les phénomènes physiques les plus simples dont le système peut être le siège pendant qu'il approche l'état d'équilibre sont les phénomènes de transport (de masse, d'énergie, de quantité de mouvement).

Dans un état intermédiaire, la densité des différentes grandeurs transportées n'est pas la même aux différents points. Pour donner une image acceptable d'un état intermédiaire, on imagine de diviser momentanément le système en un grand nombre de cellules juxtaposées, séparées par des parois interdisant tout transport [2]. L'état considéré est alors identifié à l'état d'équilibre que l'on observerait si l'on maintenait suffisamment longtemps ces parois imperméables. L'état intermédiaire est ainsi défini par toutes les valeurs des grandeurs transportées dans les différentes cellules dont le nombre est en principe infiniment grand.

On rencontre des situations beaucoup plus simples dans le cours de chimie. Des milieux réactifs, qui traversent une suite d'états fondamentalement hors d'équilibre, peuvent tout de même être décrits par un petit nombre de variables. C'est le cas de tout système homogène et uniforme, siège d'une transformation chimique, ou même de tout système sous deux phases ou plus, siège de phénomènes de transition de phase et de réactions chimiques.

Les états d'un système en réaction

Pour les raisons invoquées précédemment, il paraît avantageux de définir un état macroscopique dans un sens plus large que celui qu'on donne à un état d'équilibre. On admettra qu'un *état thermodynamique* est complètement caractérisé par un jeu minimum de variables macroscopiques dont les valeurs initiales suffisent pour prévoir les valeurs à tout instant postérieur. L'échelle de description recouvre ainsi exactement celle pour laquelle les équations de la cinétique macroscopique sont applicables : équations de van't Hoff pour la cinétique chimique ou aussi équation de Fourier, de Fick... pour les phénomènes de transport. Pour un système réactif homogène et uniforme, les variables d'état sont en nombre limité et chaque état peut être représenté par un point dans un espace de dimension finie. L'espace des variables d'état est appelé *espace des phases* (généralisation de l'espace des variables position et quantité de mouvement en mécanique). La *figure 1* donne un exemple de représentation des états accessibles à un système réactif contenant trois espèces : un monomère A, un dimère A₂ et un trimère A₃. On suppose que ces espèces sont soumises à des réactions chimiques qui conservent toutes le nombre d'entités A.

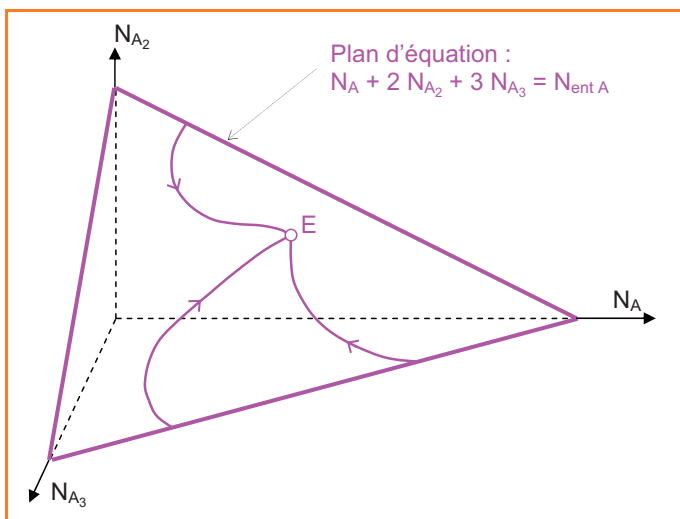


Figure 1 - Les états d'un système chimique à trois composantes.

Les variables d'état sont les nombres de molécules du monomère A (N_A), du dimère A₂ (N_{A_2}) et du trimère A₃ (N_{A_3}). Le monomère A est la seule espèce supposée indestructible. Le nombre total d'entités A ($N_{ent A}$) est donc conservé pendant l'évolution. Tous les états accessibles se trouvent ainsi situés sur la famille de points dont les trois coordonnées sont liées par une seule relation linéaire : $N_A + 2N_{A_2} + 3N_{A_3} = N_{ent A}$, c'est-à-dire sur un plan. Ce plan est fixé par la quantité totale de matière présente. Sur ce plan, les trajectoires issues de différents états initiaux tendent toutes vers le même état d'équilibre E.

Les processus élémentaires

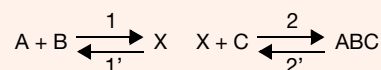
D'une façon générale, l'évolution d'un système à l'échelle macroscopique peut être conçue comme résultant de l'accumulation d'un grand nombre de processus élémentaires. Il s'agit d'un concept familier au chimiste cinéticien et qui a été généralisé par Joel Keizer [3]. Sous sa forme généralisée, le processus élémentaire se définit comme un événement-modèle, à l'échelle microscopique, qui est censé provoquer instantanément des variations corrélées (et très petites) de plusieurs variables extensives. L'ensemble des processus élémentaires, considérés comme les causes microscopiques de l'évolution observée à une échelle macroscopique, ne constitue jamais qu'un modèle possible pour expliquer l'évolution à cette échelle. Un

modèle peut souvent être amélioré, en particulier lorsqu'on souhaite affiner l'échelle de description.

Les étapes élémentaires constituant un mécanisme chimique sont des exemples typiques de processus élémentaires. L'événement microscopique caractérisant une étape élémentaire au sens strict est la collision réactive. Mais l'échelle adoptée pour décrire une transformation chimique homogène permet souvent de limiter l'inventaire des causes de l'évolution à un petit nombre de processus, dont on ne retient que le bilan des effets qu'ils produisent. L'événement associé à un tel processus ne peut plus alors être identifié à une simple collision réactive entre molécules. Un exemple très simple de réduction du nombre de processus responsables d'une transformation chimique, utilisant l'*approximation des états quasi-stationnaires* [4], est donné dans l'*encadré*. Le principe de cette réduction du nombre de

Approximation des états quasi-stationnaires

Un milieu homogène et uniforme, formé initialement en mélangeant les trois espèces réactives A, B et C, est supposé contenir, à un instant quelconque, quatre espèces majoritaires A, B, C et l'espèce stable résultant de leur combinaison, ABC. Il contient de plus une espèce minoritaire X, constituée par la réunion des atomes de A et de B. Les étapes élémentaires que l'on peut invoquer pour expliquer la transformation sont les suivantes :



les étapes (1') et (2') étant les opposées des deux premières.

On suppose connues les fréquences avec lesquelles chacune de ces quatre étapes se produisent. Soit r_1 la différence entre le nombre d'étapes (1) et le nombre d'étapes (1') par unité de temps et r_2 la même grandeur pour le couple (2)/(2'). Les vitesses avec lesquelles évoluent les nombres de molécules de chaque espèce sont :

$$\begin{aligned} dN_A/dt &= -r_1 ; dN_B/dt = -r_1 ; dN_C/dt = -r_2 ; \\ dN_{ABC}/dt &= r_2 ; dN_X/dt = r_1 - r_2 \end{aligned}$$

L'approximation des états quasi-stationnaires pour la variable N_X consiste à faire l'hypothèse que l'espèce X est très instable, c'est-à-dire que les étapes (1') et (2) qui la consomment sont beaucoup plus probables que les autres. Cela revient à considérer que la variable N_X évolue bien plus rapidement que les quatre autres. Plus précisément, au bout d'une durée Δt après l'instant t , les variables N_A , N_B , N_C et N_{ABC} ont pratiquement gardé les valeurs qu'elles avaient à t , alors que la variable N_X a atteint une valeur très proche de la valeur stationnaire à laquelle elle n'accéderait rigoureusement que si N_A , N_B , N_C et N_{ABC} étaient maintenues infiniment longtemps à leurs valeurs acquises à t . La durée Δt apparaît comme infiniment courte à l'échelle de l'évolution de N_A , N_B , N_C , N_{ABC} , mais très grande à l'échelle de l'évolution de N_X . La valeur quasi-stationnaire de N_X est une fonction de N_A , N_B , N_C , N_{ABC} , donnée par la condition de stationnarité de N_X : $dN_X/dt = 0$, soit :

$$r_1(N_A, N_B, N_X) - r_2(N_X, N_C, N_{ABC}) = 0.$$

Cette relation algébrique impose à tout moment à la variable rapide N_X d'être une fonction déterminée des variables lentes N_A , N_B , N_C et N_{ABC} . Elle est appelée *relation d'élimination adiabatique*.

Accepter cette approximation, c'est accepter qu'à tout moment r_1 et r_2 prennent la même valeur, et par conséquent, que les vitesses d'évolution des nombres de particules des espèces majoritaires sont données par :

$$-dN_A/dt = -dN_B/dt = -dN_C/dt = dN_{ABC}/dt = r_1 = r_2$$

Ces relations sont exactement celles que l'on écrirait si l'évolution des quatre espèces majoritaires avait pour seules causes les processus symbolisés par $A + B + C \longrightarrow ABC$ ou les processus opposés. L'inventaire des causes de l'évolution est ainsi limité à un seul type de processus.

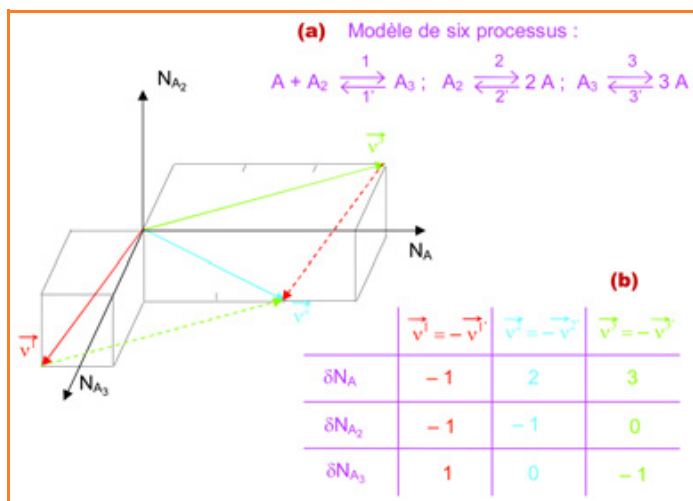


Figure 2 - Processus élémentaires.

Dans le modèle proposé, le système décrit par les trois variables N_A , N_{A_2} , N_{A_3} évolue sous l'effet des six processus symbolisés par les équations (a). L'effet de chaque processus est représenté par un vecteur de l'espace des phases à trois dimensions. Les vecteurs des processus (1), (2) et (3) sont dessinés ; ceux des processus (1'), (2') et (3') sont leurs opposés. Les composantes des trois vecteurs dessinés sont données dans le tableau (b). On vérifie facilement que ces trois

vecteurs sont liés par une relation : $\vec{v}^2 = \vec{v}^1 + \vec{v}^3$. Les points représentant tous les états parcourus sont donc contenus dans un espace vectoriel à deux dimensions, sous-tendu par exemple par les deux vecteurs linéairement indépendants \vec{v}^1 et \vec{v}^3 . Il s'agit du plan déjà identifié figure 1.

variables dynamiques exploite une différence importante d'ordre de grandeur entre les vitesses d'évolution des différentes variables.

Le processus élémentaire s'interprète donc comme un élément de la liste des différentes causes que l'on retient dans la description de l'évolution à une échelle donnée. Plus l'échelle de description est fine, plus le nombre de processus élémentaires invoqués est grand. Même lorsque les processus s'identifient tous à des collisions réactives entre molécules, on peut toujours concevoir une échelle de description plus fine, qui séparerait par exemple un ensemble de molécules de même nature en plusieurs catégories suivant leur vitesse ou leur degré d'excitation, multipliant ainsi le nombre de variables d'état.

Dans l'espace des phases, chaque processus élémentaire a pour effet de déplacer le point représentatif de l'état d'une quantité vectorielle caractéristique du processus. La figure 2 montre les vecteurs associés aux processus élémentaires que l'on peut invoquer pour rendre compte de l'évolution du milieu réactif contenant les trois isomères A, A_2 , A_3 .

L'ensemble des vecteurs processus élémentaires retenus dans un modèle est rarement un système de vecteurs linéairement indépendants. En recherchant un jeu de vecteurs linéairement indépendants, on définit une base de l'espace des processus, espace réduit dans lequel évolue le système. La différence entre la dimension de l'espace de toutes les variables et celle de l'espace des processus donne le nombre de relations de conservation existant en permanence entre toutes les variables. Cette analyse permet aussi naturellement d'établir ces relations de conservation (pas seulement d'en connaître le nombre). Dans l'exemple du système des trois isomères étudié précédemment, la relation de conservation unique est :

$$N_A + 2 N_{A_2} + 3 N_{A_3} = \text{constante.}$$

Différentes classes de variables d'état

Dès que l'on a choisi un modèle de processus élémentaires pour rendre compte au mieux de l'évolution d'un système dont on contrôle les échanges avec l'extérieur, un premier jeu de variables d'état s'impose : l'ensemble des M variables extensives qui subissent les effets des processus. Il est souvent utile de reconstruire un second jeu complet de M variables en isolant toutes les combinaisons linéaires des variables du premier jeu qui ne se trouvent modifiées qu'à cause des échanges avec l'extérieur (et se conserveraient donc si le système était isolé). La première étape pour y parvenir consiste à distinguer deux catégories parmi tous les processus du modèle. D'un côté les *processus internes*, ceux qui se produisent au sein du système (typiquement les processus chimiques). De l'autre côté, les *processus d'échange*, qui se produisent entre le système et l'extérieur, et qui sont caractérisés par deux propriétés : 1°) lorsqu'ils provoquent une variation d'une variable extensive du système, ils provoquent une variation exactement opposée de la même variable du milieu extérieur, et 2°) ils provoquent tous une variation de la variable énergie. La figure 3 résume les propriétés de ces deux catégories de processus en donnant un exemple de processus interne et les trois exemples les plus courants de processus d'échange.

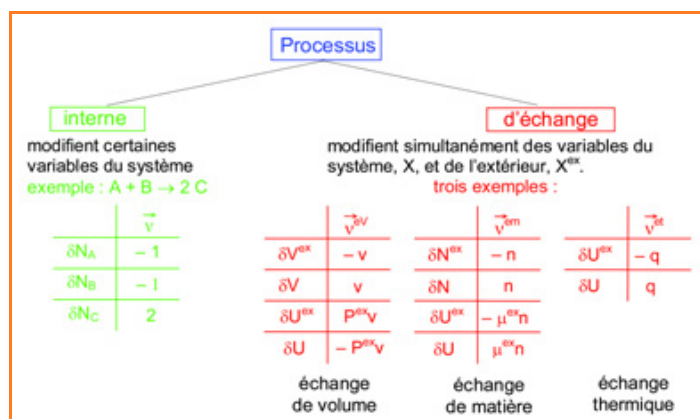


Figure 3 - Les deux catégories de processus.

Les processus internes les plus typiques sont les réactions chimiques. Les composantes du vecteur associé ont pour valeurs absolues les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction ; ils sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. Parmi les processus d'échange, on compte toujours le processus d'échange thermique dont l'originalité est de ne provoquer que des variations d'énergie. Pour les deux autres exemples cités, il faut souligner les relations imposées entre les variations, dans le milieu extérieur, du volume (-v) et de l'énergie ($P^{ex}v$), d'une part, de la quantité de matière (-n) et de l'énergie ($-\mu^{ex}n$), d'autre part. Ces relations ne sont fixées que si l'échange est suffisamment bien contrôlé pour que les paramètres intensifs pression et potentiel chimique du constituant échangé soient bien définis dans le milieu extérieur.

La seconde étape consiste à extraire du jeu des vecteurs processus internes un système de vecteurs linéairement indépendants définissant ainsi une base de l'espace des processus internes. Si le nombre J de ces processus internes indépendants est inférieur à M, on en déduit (M - J) combinaisons linéaires des M variables initiales qui se conserveraient en l'absence d'échange et qu'on appelle variables conservatives extensives ou variables d'échange : X. Le jeu de variables d'état est complété par J nouvelles variables extraites du jeu initial, qui ne sont pas conservatives et qui peuvent varier sous l'effet des processus internes. On les appelle variables internes : λ . La figure 4 résume la manière de construire les deux jeux de variables complémentaires à partir de l'analyse

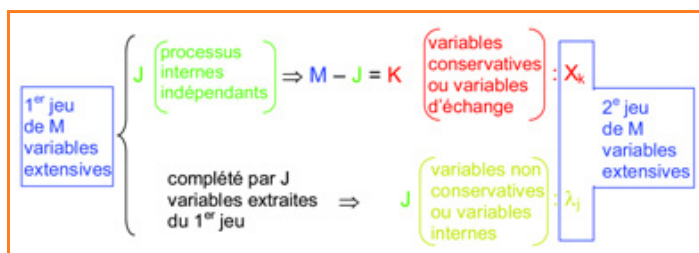


Figure 4 - Analyse des processus internes.

En recherchant un ensemble de J processus internes indépendants, on découvre $(M - J) = K$ variables conservatives extensives X_k . Le jeu des M variables d'états est complété par J variables internes λ_j . La propriété caractéristique d'une variable X_k est d'être insensible à l'effet d'un processus interne. Une variable λ_j n'a pas de propriété aussi stricte ; elle subit les effets d'au moins un processus interne mais elle peut aussi éventuellement se trouver modifiée par un processus d'échange.

des processus internes. Les propriétés distinctes de ces deux types de variables ont des conséquences importantes sur les expressions de leur vitesse d'évolution. La vitesse d'une variable λ peut contenir deux contributions, l'une traduisant les effets des processus internes et l'autre les effets éventuels des processus d'échange : $d\lambda/dt = d_i\lambda/dt + d_e\lambda/dt$. La vitesse d'une variable X ne contient jamais qu'une seule contribution : $dX/dt = d_eX/dt$.

Énoncé des principes

Dans le cadre ainsi construit, l'énoncé des deux premiers principes de la thermodynamique est très simple.

Le *premier principe* reconnaît l'énergie U comme l'une des grandeurs d'échange. Son contenu essentiel est en fait d'affirmer que cette grandeur est une variable indépendante, c'est-à-dire dont les variations ne sont pas nécessairement corrélées à celle d'une autre variable extensive, ceci grâce à l'existence postulée du processus d'échange thermique qui ne modifie que l'énergie (du système et de l'extérieur).

Le *deuxième principe* postule l'existence de la fonction entropie S , reconnue comme fonction d'état, c'est-à-dire fonction à la fois des X_k et des λ_j . Sa propriété caractéristique se traduit par une vitesse de variation dont la composante interne, d_iS/dt , appelée *vitesse de création d'entropie*, est nécessairement positive ou nulle.

Il faut souligner que la fonction d'état entropie S , dont on postule l'existence dans le deuxième principe, ne s'identifie pas à la fonction qui exprime l'entropie des états d'équilibre couramment utilisée en thermodynamique classique où les seuls états parfaitement définis sont les états d'équilibre. La relation entre ces deux fonctions entropie s'établit de la manière suivante. Tout état d'équilibre peut être considéré comme l'état final d'évolution d'un système isolé, donc sans échange, c'est-à-dire dont toutes les variables X_k sont fixées. Selon le deuxième principe, parmi tous les états accessibles au système lorsque les λ_j varient sous l'effet des processus internes (à $\{X_k\}$ constants), celui qui a la plus grande entropie ne peut être l'origine d'aucune évolution et est donc l'état d'équilibre. La valeur de l'entropie dans cet état est notée S^{eq} . Quand on change les valeurs choisies pour X_k , cette entropie d'équilibre change de valeur et c'est cette fonction $S^{eq}(\{X_k\})$ qui constitue la fonction entropie définie en thermodynamique classique. Lorsque les variables X_k se réduisent à U , V et n (énergie, volume et nombre de moles d'un constituant), la différentielle de cette fonction permet de définir les grandeurs intensives T , P et μ :

$$dS^{eq} = (1/T)dU + (P/T)dV - (\mu/T)dn.$$

Dans le contexte présenté, les états thermodynamiques sont assimilés aux états décrits par des lois cinétiques macroscopiques, même si la thermodynamique, par essence, ignore les formes explicites que doivent prendre ces lois. Les principes de la thermodynamique peuvent être vus comme un cadre imposé à ces lois cinétiques lorsqu'elles sont établies empiriquement.

La variété d'équilibre

Les seuls états parfaitement définis en thermodynamique classique sont les états d'équilibre. Dans l'espace de tous les états, ils forment une famille particulière, appelée *variété d'équilibre*, que l'on peut identifier simplement : pour chaque choix de l'ensemble $\{X_k\}$, on détermine un état d'équilibre (celui de plus grande entropie) ; la famille de tous les états d'équilibre obtenus en donnant à l'ensemble $\{X_k\}$ toutes les valeurs possibles forme la variété d'équilibre. C'est sur cette variété d'équilibre qu'ont lieu les *transformations quasi statiques* qui jouent un rôle important dans les raisonnements de thermodynamique classique (mais qui ne sont plus essentielles dans cette présentation élargie des états thermodynamiques). La figure 5 donne des images simples de la variété d'équilibre dans un espace à trois dimensions dans deux cas distincts : celui où les trois variables d'état sont réparties en deux variables internes et une variable d'échange et celui où il n'existe qu'une variable interne pour deux variables d'échange.

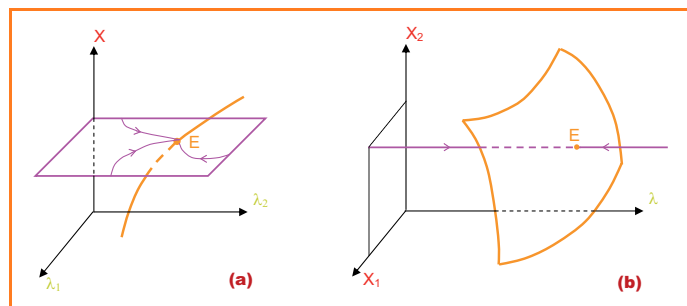


Figure 5 - Deux exemples de variété d'équilibre.

(a) Ligne d'équilibre paramétrée par une seule variable X . Pour un choix de X , les états accessibles sont tous sur un plan horizontal et les trajectoires sur ce plan convergent vers un état d'équilibre situé sur la ligne d'équilibre. (b) Surface d'équilibre paramétrée par deux variables X_1 et X_2 . Pour un choix de (X_1, X_2) , les états accessibles sont tous sur une droite horizontale et les trajectoires sur cette droite tendent vers le point d'équilibre situé sur la surface d'équilibre.

Contraintes thermodynamiques, potentiels thermodynamiques

L'évolution d'un milieu réactif en interaction avec l'extérieur est décrite par un système d'équations différentielles – ou schéma cinétique – exprimant par exemple les vitesses de chacun des processus, processus internes et processus d'échange. Idéalement, on souhaite contrôler les processus d'échange pour que l'évolution soit décrite exclusivement par les équations différentielles exprimant les vitesses des processus internes, les seuls qui soient propres au système. On cherche donc à définir des contraintes extérieures qui permettent d'éliminer les vitesses des processus d'échange du schéma cinétique global. S'il existe J processus internes indépendants pour M variables, le schéma cinétique doit se réduire à J équations différentielles et les contraintes qui permettent cette

réduction doivent donc imposer $K = (M - J)$ relations entre ces variables. On peut concevoir deux cas extrêmes qui permettent cette réduction.

Le premier cas consiste simplement à ignorer les processus d'échange, les considérant comme infiniment peu probables, c'est-à-dire de vitesse négligeable. La contrainte correspondante est celle du système isolé. Les K relations entre variables expriment alors simplement la conservation des variables d'échange X_k . Sous cette contrainte, la fonction $(-S)$, appelée *néguentropie*, décroît constamment pendant l'évolution d'après le deuxième principe. On dit que cette fonction est un potentiel thermodynamique pour cette contrainte. Sa plus petite valeur sur l'ensemble des états autorisés par cette contrainte est atteinte en un état à partir duquel aucune évolution n'est possible, donc en un état d'équilibre.

Le deuxième cas extrême consiste à n'autoriser un processus d'échange que si sa vitesse est au contraire infiniment grande. Le principe de l'élimination de la vitesse de ce processus du schéma cinétique est alors exactement le même que celui de l'approximation des états quasi-stationnaires présenté dans l'*encadré* (p. 37). On suppose par exemple que le seul processus d'échange très facile autorisé est un processus d'échange thermique. En un intervalle de temps Δt très court à l'échelle d'évolution des autres processus, cet échange thermique conduit le système dans l'état stationnaire qu'il atteindrait si tous ces autres processus avaient été bloqués très longtemps. Cet état est donc l'état d'équilibre qu'atteindrait le système sous le seul effet des échanges thermiques. Il est caractérisé par la condition de maximum d'entropie pour l'ensemble du système et de l'extérieur. Si le milieu extérieur, dont on a déjà supposé qu'il est séparé du système par une paroi infiniment bonne conductrice de la chaleur, n'est soumis qu'à ce seul processus d'échange thermique et possède une quantité infinie d'énergie lui permettant de retrouver instantanément son état d'équilibre après chaque échange, on dit qu'il constitue un *réservoir d'énergie* ou *thermostat*. Dans ce cas, sa température T_{res} est définie à tout instant pendant l'échange et la condition de maximum d'entropie de l'ensemble {système, réservoir} s'écrit simplement :

$$\delta S/\delta U - \delta S_{\text{res}}/\delta U_{\text{res}} = 0 \text{ ou } \delta S/\delta U = 1/T_{\text{res}}$$

La contrainte ainsi définie est celle du système isotherme. Dans l'ensemble des K relations de conservation des variables X_k , la conservation de l'énergie est remplacée par la relation $\delta S/\delta U = 1/T_{\text{res}}$. Il est facile de construire une fonction d'état qui décroît constamment pendant l'évolution sous cette contrainte. La vitesse de variation de S sous l'effet de l'échange thermique s'exprime en effet par :

$$d_e S/dt = \delta S/\delta U \cdot dU/dt = (1/T_{\text{res}}) \cdot dU/dt$$

On en déduit par différence la vitesse de création d'entropie dont le deuxième principe impose le signe :

$$d_i S/dt = dS/dt - (1/T_{\text{res}}) \cdot dU/dt \geq 0.$$

La fonction $(U/T_{\text{res}} - S)$ aussi bien que la fonction $(U - T_{\text{res}}S)$, appelée énergie libre et notée F , décroît donc constamment et est un potentiel thermodynamique sous cette contrainte. On peut concevoir d'autres contraintes associées à d'autres potentiels thermodynamiques en définissant de nouveaux réservoirs avec lesquels le système peut échanger volume ou matière.

Avantages de cette présentation

Cette présentation des bases de la thermodynamique peut être proposée dès le premier cycle universitaire [5]. En étendant le concept d'état thermodynamique à tous les états décrits par les lois cinétiques macroscopiques, il est plus facile de comprendre les caractéristiques exclusives des états d'équilibre parmi tous les autres. En faisant jouer un rôle prioritaire aux processus élémentaires, on peut redonner à la notion d'état d'équilibre thermodynamique l'interprétation d'équilibre dynamique introduite dans les cours de chimie élémentaire. L'état d'équilibre est caractérisé par une fréquence de tout processus exactement égale à celle du processus opposé. Cette interprétation microscopique recouvre exactement la définition macroscopique de l'état d'équilibre qui rassemble deux propriétés : une propriété de stationnarité de toutes les variables d'état et une propriété d'absence d'échange d'aucune sorte à travers tout élément de surface du système. Cette dernière propriété est nécessaire pour exclure les états stationnaires de non-équilibre observés dans certains systèmes en interaction permanente avec le milieu qui l'entoure. Elle va de soi quand on adopte la définition microscopique puisque tout échange à travers un élément de surface définit un processus qui, à l'équilibre, doit être exactement compensé par le processus opposé.

Cette présentation a aussi l'avantage de souligner le lien entre la cinétique et la thermodynamique en proposant un cadre conceptuel commun.

Enfin, elle souligne le rôle fondamental de l'*approximation adiabatique* permettant de réduire un schéma cinétique, tant dans les raisonnements de cinétique que dans les raisonnements de thermodynamique.

Dans le cadre de cette approximation, les variables contrôlées par les processus les moins probables (variables lentes) sont seules décrites par des équations différentielles exprimant leurs vitesses. Les variables contrôlées par les processus les plus probables (variables rapides) sont liées en permanence aux variables lentes par les relations dites relations d'élimination adiabatique. Ces relations expriment la condition d'équilibre sous le seul effet des processus les plus probables, les variables lentes étant supposées bloquées.

L'approximation adiabatique est celle qu'il faut invoquer pour expliquer le fonctionnement d'un « réservoir ». C'est elle aussi qui autorise la réduction du nombre d'étapes d'un mécanisme chimique. En particulier, chaque fois qu'un mécanisme chimique est présenté comme décrivant les étapes d'une unique réaction de bilan, il est sous-entendu que l'on peut en extraire une variable plus lente que les autres, ce qui autorise à réduire ce modèle réactionnel à une seule étape. Si les conditions de cette approximation ne sont pas garanties, le mécanisme considéré ne peut plus être associé à une équation-bilan unique. D'une façon plus générale, l'approximation adiabatique est à la base de l'hypothèse de la thermodynamique chimique qui considère que les grandeurs thermodynamiques d'un mélange réactif peuvent être confondues avec les grandeurs d'équilibre du même mélange dont les réactions auraient été bloquées. Plus fondamentalement enfin, cette approximation permet de comprendre que l'évolution d'un système à très grand nombre de degrés de liberté mécaniques puisse être suivie, à l'échelle de la thermodynamique, par un nombre très réduit de variables macroscopiques.

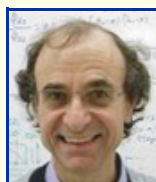
Remerciements

Cet article rassemble quelques idées élaborées au cours des nombreuses séances de préparation de deux ouvrages maintenant assez anciens, l'un sur la dynamique chimique et l'autre sur la thermodynamique de la chimie [6]. Je souhaite remercier les quatre acteurs de ces discussions, Christian Vidal pour le premier ouvrage, François Guyot, Laurent Jousset et Ludovic Jullien pour le second.

Références

- [1] Bruhat G., *Cours de physique générale – Thermodynamique*, 6^e édition, Masson, 1968.
 [2] Landsberg P.T., *Thermodynamics*, Interscience Publishers, 1961.
 [3] Keizer J., *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes*, Springer-Verlag, 1987.
 [4] Voir par exemple Atkins P.W., *Physical Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, 1990.

- [5] Lemarchand H., *Thermodynamique chimique : les fondements*, Bréal, 2003.
 [6] Vidal C., Lemarchand H., *La réaction créatrice*, Hermann, 1988 ; Lemarchand H., Guyot F., Jousset L., Jullien L., *Thermodynamique de la chimie*, Hermann, 1999.



Hervé Lemarchand

est professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris et à l'Université Pierre et Marie Curie*.

Il a reçu le **Prix 2007 de la division Enseignement-Formation de la Société Chimique de France**.

* Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, Université Pierre et Marie Curie, Boîte 121, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
 Courriel : hele@iptmc.jussieu.fr

L'Union des professeurs de physique et de chimie et la Société Chimique de France
Un pont entre l'enseignement et la recherche

ADHÉREZ à l'UDPPC

DÉCOUVREZ NOS ACTIVITÉS
<http://www.udppc.asso.fr>

ENVOYEZ DES ARTICLES
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

PARTICIPEZ AU CONGRÈS DES PROFESSEURS DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
 Toulouse
 24-27 octobre 2009

ABONNEZ-VOUS AU BULLETIN « Le Bup » & CONSULTEZ BUPDOC SUR LA TOILE
<http://udppc.asso.fr/bupdoc/>

Pour nous contacter
<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

Siège social et courrier
 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05
 Le site de l'UDPPC (adhésion et abonnement à partir du site)
<http://www.udppc.asso.fr/>
 Secrétariat administratif (adhésion et abonnement)
 Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

57^e Congrès des Professeurs de Physique et de Chimie
 du 24 au 27 octobre 2009
 Toulouse