

# Chap T-1 : Système thermodynamique et variance

## I- Définition, description

A- Système thermodynamique

B- Description macroscopique

C- Paramètres intensifs de composition des phases

D- Transformation physico-chimique

## II- Variance ou nombre maximal de degré de liberté

A- Définition

B- Exemple

C- Conséquences

D- Calculs

E- Rédaction

F- Applications

## III- Variance réduite ou nombre de degré de liberté

A- Définition

B- Applications

- But de la thermodynamique : description purement macroscopique du comportement de systèmes physico-chimique notamment :
  - Déterminer les échanges d'énergie entre les systèmes et leur environnement : 1<sup>er</sup> principe
  - Prédire le sens de l'évolution des systèmes physiques quand certaines contraintes sont levées : 2<sup>nd</sup> Principe.
  - Caractériser un équilibre, en déterminant les quantités de matières de tous les constituants à l'équilibre.

# I- Définition, description

## A- Système thermodynamique

Nature du système	W : travail	Q : chaleur	N : quantité de matière	Ex
Ouvert				Syst vivant
Fermé				Réacteur clos
isolé				
adiabatique				Dewar
A l'équilibre				Pas d'évolution avec t

## B- Description macroscopique

Elle se fait à l'aide de grandeurs d'état, ou **variables d'états** : grandeurs macroscopiques

**Variables extensives :**  
Cad proportionnelles à n :  
Ex : V, m, n

**Variables intensives :**  
indépendantes de n :  
Ex : P, T,  $x_i$  (*fraction molaire de i*),  $p_i$  (*pression partielle de i*), fraction massique  $w_i$ ,  $C_i$ .

# C- Paramètres intensifs de composition des phases

## 1- phase gazeuse

- $P_i =$
- $X_{i,g} =$
- $w_{i,g} =$
- $a_{i,g} = p_i/p^\circ$

## 2- phase liquide

- Soluté :
  - ❖  $C_i =$
  - ❖  $a_i =$
- Solvant
  - ❖  $a_i = x_{i,l} \approx 1$
- Mélange cad en proportion équivalente
  - ❖  $a_i = x_{i,l} =$
  - ❖  $w_{i,l} =$

## 3- phase solide

- $a_i = x_{i,s} =$
- $w_{i,s} =$
- Si le solide est pur dans sa phase  $n_{i,s} = n_{\text{tot},s} \Rightarrow a_{i,s} = 1$

## 4- passage de $x_i$ à $w_i$ et réciproquement, pour un mélange binaire A1 A2

- Mélange binaire : constitué de 2 constituants chimiques A1 et A2
- On écrit l'expression de la fraction que l'on souhaite trouver.
- Puis on remplace la quantité de matière  $n_i$  par  $m_i/M_i$  ou la masse  $m_i$  par  $n_i \times M_i$
- On divise le numérateur et le dénominateur par  $n_{\text{tot}}$  ou  $m_{\text{tot}}$  pour faire apparaître la fraction connue.

$$x_1 =$$

$$w_1 =$$

$$w_1 = \frac{x_1}{x_1 + (1 - x_1) \frac{M_2}{M_1}}$$

Rmq : pour un système binaire

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

# D- Transformation physico-chimique

- **Constituant physico-chimique**

- ❖ Constituant chimique : qui possède une formule chimique
- ❖ Constituant physico-chimique : constituant chimique + phase : Ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \neq \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ou  $\text{C}(\text{graphite}) \neq \text{C}(\text{diamant})$
- ❖ Rmq : dans 99% des cas les solides sont purs dans leur phase excepté les alliages (d'insertion ou de substitution cf. chap sur les cristaux métalliques)

- **Transformation physico-chimique**

- ❖ Transformation physique : étude des changements de phase
- ❖ Transformation chimique : avec rupture de liaison
- ❖ Transformation physico-chimique : l'une et/ou l'autre

# II- Variance ou nombre maximal de degré de liberté

## A- Définition

- La variance d'un système physico-chimique en équilibre est **le nombre de paramètres intensifs indépendants**, dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système physico-chimique.
- C'est donc le **nombre maximal de degrés de liberté** parmi les variables intensives qui définissent le système physico-chimique.

## B- Exemple

- Etude de l'équilibre  $\text{CaCO}_3_s = \text{CaO}_s + \text{CO}_2_g$ .
- Variables d'état :  $T, P, p_{\text{CO}_2}, x_{\text{CaO}}, x_{\text{CaCO}_3}$
- Cependant  $x_{\text{CaO}} = x_{\text{CaCO}_3} = \dots$

car ils sont purs dans leur phase

- $P = p_{\text{CO}_2}$
- Et  $K(T) =$
- Donc il suffit de fixer 1 variable pour que toutes les autres soient imposées. En effet si on fixe  $T, p_{\text{CO}_2}$  et  $P$  sont définies à l'équilibre.
- On a donc un système **monovariant**

## C- Conséquences

- **1<sup>ier</sup> cas** : l'expérimentateur décide de fixer la valeur d'un nombre de paramètres intensifs =  $\nu$ .
  - ❖  $\Rightarrow$  Le système ne dispose plus d'aucun degré de liberté restant.
  - ❖  $\Rightarrow$  L'état d'équilibre est unique et entièrement défini.
  - ❖  $\Rightarrow$  Tous les paramètres intensifs non contrôlés par l'expérimentateur ont alors leur valeur figée tant que l'équilibre est établi.
- **2<sup>ième</sup> cas** : l'expérimentateur décide de fixer la valeur d'un nombre de paramètres intensifs  $> \nu$ .
  - ❖  $\Rightarrow$  L'expérimentateur utilise plus de degrés de liberté que le système n'en possède.
  - ❖  $\Rightarrow$  Le système physico-chimique étudié ne peut exister : l'équilibre envisagé ne peut être atteint ou il y a rupture d'équilibre
- **3<sup>ième</sup> cas** : l'expérimentateur décide de fixer la valeur d'un nombre de paramètres intensifs  $< \nu$ .
  - ❖  $\Rightarrow$  Il reste des degrés de liberté au système
  - ❖  $\Rightarrow$  Une infinité d'équilibres peuvent être atteints pour le système physico-chimique étudié.

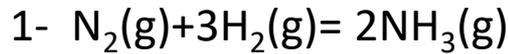
# D- Calculs

- $V =$  nombre totales de variables intensives – nombre de contraintes
- Les variables intensives sont  $T, P$  et les variables de composition ou encore  $T, P$  et les  $a_i$  de chaque constituant physico-chimique.
  - $\Rightarrow$  nombre total de variables intensives = .....
- Les contraintes sont de 2 types :
  - ❖ **Chimiques** : liées à la relation de Gulberg et Waage  $K(T) = Q_{eq}$ , on en dénombre  $R$  qui correspond au nombre d'équilibres indépendants
  - ❖ **Physiques** : liées au fait que dans chaque phase  $\sum_i x_i = 1$ , on en dénombre  $\phi$  qui correspond au nombre de phase
    - ❖ Rmq : la relation  $\sum_i x_i = 1$  est la même que celle  $\sum_i p_i = p_{tot}$ .
  - ❖  $\Rightarrow$  nombre total de contraintes = .....
- D'où  $V = \dots\dots\dots$

## E- Rédaction

- La rédaction des réponses aux questions sur la variance doit être soignée !!!
- $V=2+N-R-\phi$  est très insuffisant !!! Et n'apporte pas (ou peu) de point(s)
- Vous devez identifier :
  - ❖ les variables intensives
  - ❖ les équilibres et les  $K=Q_{eq}$  associées
  - ❖ les phases et les  $\sum_i x_i = 1$ .
- Vous devez conclure sur la nature de votre système (invariant, mono-variant...) et le nombre maximal de degrés de liberté !

# F- Applications



• nombre total de variables intensives = .....

• Contraintes :



❖ D'où ..... contraintes

•  $\Rightarrow v = \dots$

• Conséquences :



• nombre total de variables intensives = .....

• Contraintes :



❖ D'où ..... contraintes

•  $\Rightarrow v = \dots$

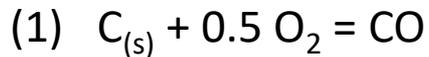
• Conséquences :



### 3- $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(s)$

- nombre total de variables intensives = .....
- Contraintes :
  - ❖
  - ❖
  - ❖ D'où ..... contraintes
- $\Rightarrow v = \dots$
- Conséquences :

### 4- Cas de 2 équilibres



- nombre total de variables intensives = .....
- Contraintes :
  - ❖
  - ❖
  - ❖ D'où ..... contraintes
- $\Rightarrow v = \dots$
- Conséquences :

# III- Variance réduite ou nombre de degré de liberté

## A- Définition

- Souvent l'expérimentateur choisit des COP particulières. Ceci introduit  $r$  relations particulières en plus des contraintes précédentes. Alors on définit la variance réduite, cad le nombre de degré de liberté du système particularisé comme :
  - ❖  $v' = v_{\text{red}} = v - r$
- Exemple de COP particulières :
  - ❖ L'expérimentateur travaille à :
  - ❖  $T$  fixée
  - ❖  $P$  fixée
  - ❖ Utilise des proportions particulières de réactif ou produit (il faut faire un tableau d'avancement pour trouver les contraintes supplémentaires).

## B- Applications

1-  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  à  $T=200^\circ\text{C}$

- $V =$
- Contrainte supplémentaire :
- $V' =$
- Conséquences :

2-  $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ , on part de  $\text{NH}_3$  seul

- $V =$
  - Tableau d'avancement :
- 
- Contrainte supplémentaire :
  - $V' =$
  - Conséquences :

3-  $\text{CaCO}_{3_s} = \text{CaO}_s + \text{CO}_{2_g}$ , on part de  $\text{CaCO}_3$  seul

- $V =$
- Tableau d'avancement :
  
- Contrainte supplémentaire :
- $V' =$
- $V=v'=1$  car pas de relation particulière car les 2 produits ne sont pas dans la même phase.
- Conséquence :

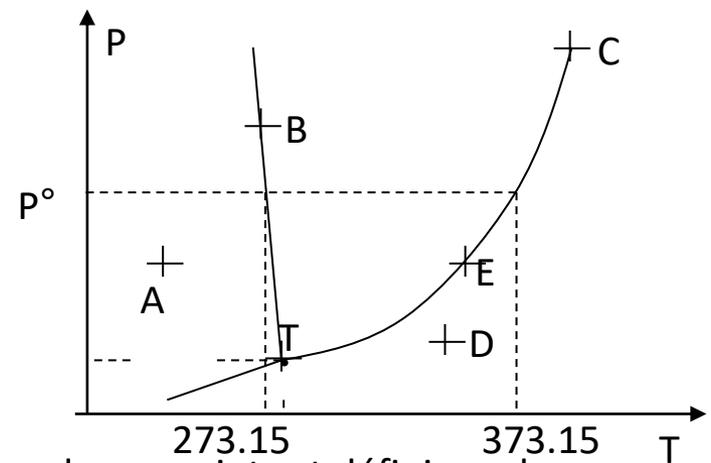
4-  $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$ , on part d'un mélange  $\text{PCl}_3$  et  $\text{Cl}_2$  en proportion stœchiométrique

- Tableau d'avancement :
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- nombre total de variables intensives = .....
- Contraintes :
  - ❖
  - ❖
  - ❖ D'où ..... contraintes
- $\Rightarrow v = \dots$
- Contrainte supplémentaire :
- $V' = \dots$
- Conséquence :

## Ce que vous devez savoir ou savoir faire

- Rédiger correctement (questions souvent peu claires dans les énoncés... doit-on donner  $v$  ou  $v_{\text{red}}$  ??? Dans ce cas : tout donner !)
- savoir identifier :
  - ❖ les variables intensives
  - ❖ les contraintes chimiques : équilibres et les  $K=Q_{\text{eq}}$  associées
  - ❖ les contraintes physiques : les phases et les  $\sum x_i = 1$ .
  - ❖ les contraintes supplémentaires (liées aux CÔP...)
- Calculer la variance et la variance réduite
- (Vérifier sur votre brouillon l'adéquation du résultat avec la formule toute prête  $v=2+N-R-\varphi$ )

# Exercices complémentaires :



- Diagramme de changement d'état de l'eau :
  1. Indiquez le nom des 3 courbes
  2. Ces 3 courbes séparent le graphe en 3 domaines, indiquez à quoi correspond chaque domaine
  3. Ce graphe montre 2 points particuliers. Donnez le nom de ces points et définissez-les.
  4. Calculez le nombre de degré de liberté aux points A, B, T, D et E.
  5. On se place sous  $p=p^\circ$  à une température de 200K. On apporte une chaleur régulière à un échantillon d'eau jusqu'à atteindre 400K. Expliquez les différents phénomènes rencontrés. Donnez la courbe d'échauffement de l'échantillon :  $T=f(t)$ . Expliquez l'allure à l'aide d'un calcul de degré de liberté.

- Déterminer le nombre de degrés de liberté des systèmes physico-chimiques suivants :
  1.  $2 \text{ CaC}_2(\text{s}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ CaO}(\text{s}) + 4 \text{ CO}_2(\text{g})$
  2.  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ , en partant des réactifs en proportions stoechiométriques
  3.  $4 \text{ FeO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s})$  en partant de FeO seul
  4.  $\text{glucose}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{glucose}(\text{aq})$
  5.  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g})$  en partant de  $\text{H}_2\text{O}$  seul dans une enceinte thermostatée à T fixée
  6.  $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l}) + 2 \text{ N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 3 \text{ N}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{ CO}_2(\text{g})$  en partant des réactifs seuls en proportions stoechiométriques
  7. Même question que 5. avec les 2 réactifs gazeux
  8. Cas de 2 équilibres simultanés
    - (1)  $\text{C}_{(\text{s})} + 0.5 \text{ O}_2 = \text{CO}$
    - (2)  $\text{CO} + 0.5 \text{ O}_2 = \text{CO}_2$