

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^{er} principe
 - Prédire le sens de l'évolution des systèmes physiques quand certaines contraintes sont levées : 2nd 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_{tot} ou m_{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 $\text{CaCO}_3\text{ s} = \text{CaO s} + \text{CO}_2\text{ g}$.
- 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_{CO_2} et P sont définies à l'équilibre.
- On a donc un système **monovariant**

C- Conséquences

- **1^{er} 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^{ième} 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^{ième} 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.

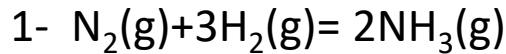
D- Calculs

- 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 ϕ 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 = ...

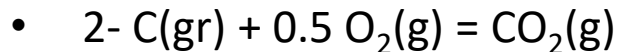
- Contraintes :



❖ D'où contraintes

- $\Rightarrow v = \dots$

- Conséquences :



- nombre total de variables intensives = ...

- Contraintes :

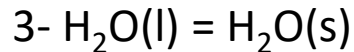


❖ D'où contraintes

- $\Rightarrow v = \dots$

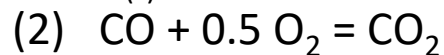
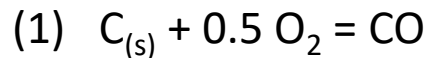
- Conséquences :





- 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 NH_3 seul

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

3- $\text{CaCO}_3_s = \text{CaO}_s + \text{CO}_{2g}$, on part de 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 :

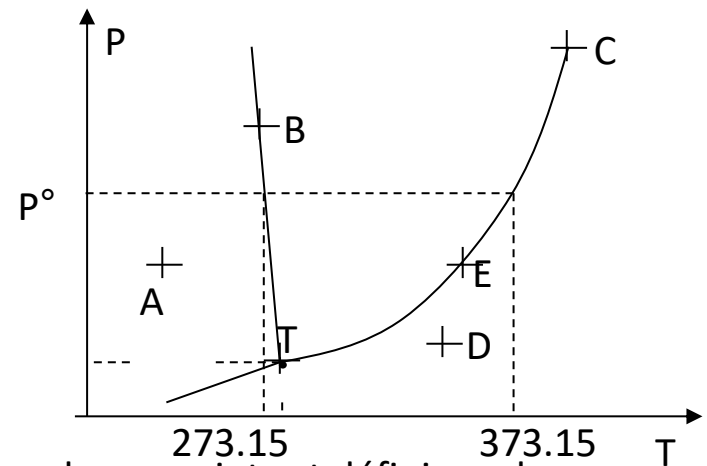
4- $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{PCl}_5(\text{g})$, on part d'un mélange PCl_3 et Cl_2 en proportion stœchiométrique

- 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_{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 $\sum_i x_i = 1$.
 - ❖ 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 $v=2+N-R-\phi$)

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. $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$
 3. $\text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{g})$
 4. $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{ O}_2(\text{g})$ en partant de H_2O seul dans une enceinte thermostatée à T fixée
 5. $\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_3)_2(\text{l}) + 2 \text{ N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 3 \text{ N}_2(\text{g}) + 4 \text{ H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{ CO}_2(\text{g})$ en partant des réactifs seuls en proportions stoechiométriques
 6. Cas de 2 équilibres
 - (1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$
 - (2) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{ O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$