

TH1 : Description d'un système chimique

Ce premier chapitre de thermodynamique a pour but de nous apprendre comment décrire et modéliser les transformations rencontrées dans toutes les situations ; que ce soit dans la vie courante, en milieu industriel ou encore dans le monde du vivant.

La fonte de la banquise, l'acidification des océans, la décharge d'une batterie, la combustion du gaz de ville pour faire la cuisine, le recyclage du polyéthylène téréphtalate (PET) des bouteilles plastiques en polaires, la synthèse d'un médicament, la respiration des plantes, la fermentation d'un fruit sont des exemples de transformations chimiques prises dans des domaines variés.

On va regarder quelles sont les grandeurs physiques pertinentes pour l'étude d'un système et comment modéliser les transformations chimiques observées par des réactions chimiques pour les étudier et les optimiser (chapitre TH2).

I- Quelques définitions

1. **Espèce chimique** : corps simple ou composé que l'on désigne par sa formule chimique. L'état de la matière n'est pas précisé.

2. **Corps simple ou composé, mélange et solution** :

Un corps simple est formé d'un seul type d'élément chimique. Ex : Cu, Hg, I₂, O₂.

Un corps composé est formé de plusieurs types d'éléments chimiques : H₂O, CaCO₃...

Un mélange est formé de plusieurs constituants chimiques.

Une solution est un mélange particulier dans lequel un des constituants est ultra-majoritaire devant les autres : c'est le solvant. Les constituants minoritaires sont les solutés.

Exemples :

Le bronze est un alliage c'est-à-dire un mélange solide de cuivre et d'étain, comme le laiton est un mélange solide de nickel et de cuivre. Pour les fabriquer, on fond les deux métaux et une fois le mélange liquide homogène obtenu, on le refroidit pour obtenir un nouveau solide.

L'eau de mer est une solution d'eau et de sel, le sérum physiologique aussi.

3. **Espèce physico-chimique** : espèce chimique dont on a précisé l'état de la matière.

Un constituant physico-chimique est une espèce chimique dans laquelle l'état de la matière est précisé (en indice entre parenthèses).

Ex : H₂O_(l), CaCO_{3(s)}, I_{2(s)}, I_{2(g)}.

4. **Système physico-chimique** : C'est l'objet de notre étude ; il est formé par un ou plusieurs constituants physico-chimiques. Il est délimité de l'extérieur par une surface fermée.

5. Comment décrire un système physico-chimique ?

On doit décrire sa composition mais aussi ses données caractéristiques comme température, pression, volume....

Deux types de paramètres pour décrire un système :

- **Les paramètres intensifs** : indépendants de la taille du système ou des quantités de matière.
- **Les paramètres extensifs** : paramètres fonction de la taille du système. Les grandeurs extensives sont additives à la différence des grandeurs intensives.

On considère deux sous-systèmes S1 et S2 dont on fait la somme pour former un système final S tel que $S = S1 + S2$:

Si S1 et S2 ont la même température T1 alors le système final S sera aussi à la même température T1 ; la température n'a pas changé par le changement de taille du système : **la température est une grandeur intensive.**

Si S1 et S2 ont une quantité de matière n_1 alors le passage à S se traduit par une quantité de matière de $n_1 + n_1$: **la quantité de matière est une grandeur extensive.**

Classer les paramètres suivants en intensif ou extensif :

Masse : grandeur extensive ; concentration : grandeur intensive...

Pression : grandeur intensive ; fraction molaire : grandeur intensive

6. **Définition d'une phase** : région de l'espace dont l'aspect macroscopique est le même en tout point.

Dans une phase, les grandeurs intensives varient sans discontinuité.

Dans une phase **uniforme** ; les paramètres intensifs sont identiques en chaque point.

Déterminer le nombre de phases dans chacun des systèmes suivants :

1. Un verre de vin contenant de l'eau_(l) et de l'éthanol_(l) : **1 phase**
2. Une vinaigrette formée d'eau_(l), de vinaigre CH₃COH_(aq) et d'huile_(l) : **2 phases liquides**
3. Le cacao sucré : **2 phases solides**
4. L'air : **1 phase gaz**
5. Ballon fermé par un bouchon, contenant de l'eau liquide à température ambiante et pression ambiante, des cristaux de diiode solide I_{2(s)} partiellement solubilisé en diiode aqueux I_{2(aq)}. **2 phases, une solide et une liquide**

6. Ballon fermé par un bouchon, contenant des cristaux de diiode $I_{2(s)}$ qui se subliment en $I_{2(g)}$. **2 phases une solide et une gaz**

II. Les différents état d'agrégation de la matière

Toutes les espèces chimiques peuvent exister sous différents états d'agrégation, solide, liquide ou gaz liés à des différences d'organisation de la matière à l'échelle microscopique en fonction de la distance entre les particules étudiées et la taille de la particule elle-même. Tout cela dépend des conditions de pression et de température du système.

1. Les phases condensées : phase solide et liquide

Etat solide

- Forme définie
- Pas ou peu de modification sous l'influence d'une variation de pression
- Distance entre les particules d du même ordre de grandeur que le diamètre de la particule elle-même.
- Grand nombre d'interactions entre les particules :
=>organisation spatiale adaptée

Etat liquide

- Prend la forme du contenant dans lequel on le place
- Pas ou peu de modification sous l'influence d'une variation de pression
- Distance entre les particules d plus grand que le diamètre des particules.
- Interactions entre les particules qui se créent et se cassent à chaque instant.
- Particules en mouvement permanent dans le phase.

2. Les phases fluides : phase liquide et gaz

Etat liquide

- Prend la forme du contenant dans lequel on le place
- Pas ou peu de modification sous l'influence d'une variation de pression
- Distance entre les particules d plus grand que le diamètre des particules.
- Interactions entre les particules qui se créent et se cassent à chaque instant.
- Particules en mouvement permanent dans le phase.

Etat gaz

- Prend la totalité du volume qui lui est offert.
- Distance entre les particules très grande par rapport au diamètre de la particule
- => modèle du gaz sans interaction = gaz parfait
- Le gaz existe à pression faible et température élevée

3. Le Modèle du gaz parfait noté GP :

On définit le **GAZ PARFAIT** comme étant un modèle de l'état gazeux sans interactions : il sera valable pour l'ensemble des gaz à condition de travailler dans des pressions faibles et à hautes températures quand les particules peuvent être considérées à l'infini les unes des autres.

Equation caractéristique d'état des GP :

$$P * V = n^G * R * T$$

P = pression mesuré en **Pascal**

V = volume mesuré en **m³**

n^G = nombre total de moles de gaz

R = constante des gaz parfaits : 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T = température mesurée en **Kelvin T(K)=T(°C)+273,15**

Remarque : Les autres unités que l'on peut rencontrer et leurs conversions en unités internationales :

Pour le volume :

- Le litre 1L=1dm³

Pour la pression :

- 1 bar = 10⁵ Pa = 1000 hPa
- 1 atm = 101325 Pa
- 1 mmHg = 1 torr (*) = 133,4 Pa ou 1 bar = 750 mmHg

(*en hommage au physicien italien M.Torricelli, inventeur du baromètre)

Baromètre, manomètre : quelle différence ?

Baromètre mesure la pression ambiante

Manomètre mesure la pression d'un système fermé.

Application 1 : Calculer la pression exercée par 1,25 g de diazote $N_{2(g)}$ contenu dans un flacon de volume $V_0=250$ mL à la température de 20°C (masse molaire de $N_2= 28\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

On applique $P\cdot V=n^G\cdot R\cdot T$ en faisant attention aux unités

$$P= n^G \cdot R \cdot T / V = m^G \cdot R \cdot T / (M \cdot V)$$

$$\text{AN } P=1,25 \cdot 8,314 \cdot (20+273,15) / (28 \cdot 0,250 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{435000 \text{ Pa} = 4,35 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4,35 \text{ bar}}$$

Car $1\text{m}^3=1000\text{L}$

Application 2 : calcul du volume molaire d'un gaz parfait, noté V_m^* à 20°C et 25°C sous la pression atmosphérique $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}=1 \text{ atm}$.

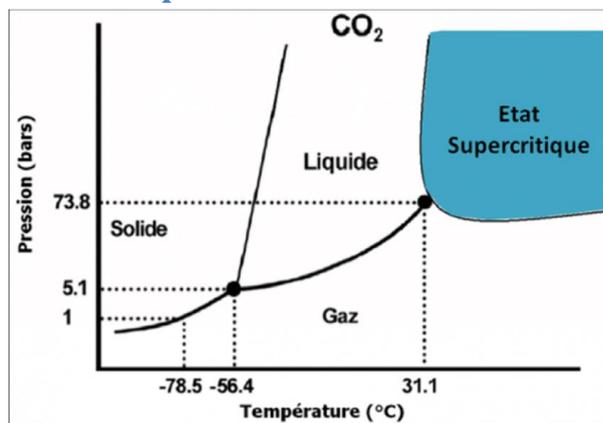
Le volume molaire V_m d'un gaz est le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions de température et de pression fixées.

$$\text{Pour } T= 273,15 + 20=293,15 \text{ K et } P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa alors } V_m=RT/P=0,024 \text{ m}^3/\text{mol} =24 \text{ L/mol}$$

$$\text{Pour } T= 273,15 + 25=298,15 \text{ K et } P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa alors } V_m=RT/P=0,02447 \text{ m}^3/\text{mol} =24,5 \text{ L/mol}$$

On retiendra que dans les conditions normales de température et de pression, le volume molaire d'un gaz V_m^G est de $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. On peut donc calculer le volume d'un gaz à partir de son nombre de moles à partir de $V=n^G\cdot V_m^G$.

4. Les transformations entre 2 phases



Les trois **transformations endothermiques**, c'est-à-dire **nécessitant un apport d'énergie, $\Delta H > 0$** :

Passage de solide à liquide : la **FUSION**

Passage de solide à gaz : **SUBLIMATION**

Passage de liquide vers gaz : **VAPORISATION**

Toutes les trois se font dans le sens d'une augmentation du désordre à l'échelle microscopique.

Les transformations inverses libèrent de l'énergie

De gaz vers solide : condensation solide

De gaz vers liquide : condensation liquide

De liquide vers solide : solidification

III. Grandeurs intensives pour décrire un système physico-chimique

1. Fraction molaire

Grandeur sans dimension

$$x_i = \frac{n_i}{n_T}$$

n_i = nombre de moles du corps i

n_T = nombre de moles total dans la phase

2. Fraction massique

3. Grandeur sans dimension

$$W_i = \frac{m_i}{m_T}$$

m_i = masse du corps i

m_T = masse totale de la phase considérée

4. Masse molaire M_i d'un constituant chimique i

Unité : g.mol⁻¹

$$M_i = \frac{m_i}{n_i}$$

m_i = masse du corps i et n_i nombre de moles du corps i

On l'utilise souvent sous la forme :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

5. Masse volumique d'une phase

$$\rho_i = \frac{m_i}{V_i}$$

Unité internationale de masse = Kg

Unité internationale de volume = m³

Donc unité internationale de masse volumique = Kg.m⁻³

Cas de l'eau $\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3 = 1000 \frac{1000\text{g}}{1000 \text{ L}} = 1000 \text{ g/L} = 1 \text{ kg/L} = 1 \frac{1000\text{g}}{1000 \text{ mL}} = 1 \text{ g/L}$

6. Concentration molaire c_i d'un constituant chimique i dans une phase

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{solution}}}$$

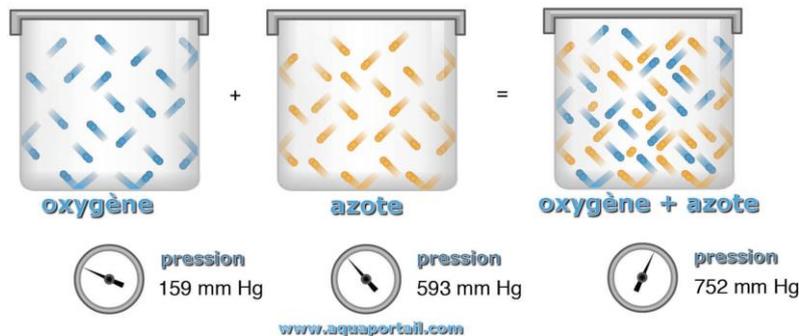
Avec comme unité de concentration : mol.L⁻¹

7. Concentration massique d'un constituant c_i

$$C_{m,i} = \frac{m_i}{V_{\text{solution}}}$$

A ne pas confondre avec la masse volumique !! Le volume ici est le volume de la solution !!

8. Pression partielle P_i d'un constituant chimique i dans un mélange gazeux, loi de Dalton



Considérons un mélange de 2 gaz dans les mêmes conditions de température et de volume, chacun à la pression P_1 pour le premier et P_2 pour le second t.q. : $P_1 = n_1 * R * T / V$ et $P_2 = n_2 * R * T / V$

On a un nombre total de moles de gaz n_T qui vaut $n_1 + n_2$.

Donc $P_T = n_T * R * T / V = (n_1 + n_2) * R * T / V = n_1 * R * T / V + n_2 * R * T / V = P_1 + P_2$.

On a donc la pression totale qui est égale à la somme des pressions partielles des gaz du mélange :

$$P_T = \sum_i P_i$$

De même, si on exprime le rapport P_T / P_i , on trouve la **LOI DE DALTON** :

$$\frac{P_i}{P_T} = \frac{n_i}{n_T} = x_i \text{ ou } P_i = x_i * P_T$$

9. Densité d'une phase condensée

C'est une grandeur sans dimension donc exprimée sous forme d'un rapport de deux masses volumiques, l'eau servant de référence :

$$d_4^{20} = \frac{\rho_i \text{ mesuré à } 20^\circ\text{C}}{\rho_{\text{eau}} \text{ mesuré à } 4^\circ\text{C}}$$

Car la masse volumique de l'eau à 4°C vaut 1 g/mL ou 1 kg/L.

10. Densité d'une phase gaz, d'un mélange gazeux

La référence dans ce cas est l'air mesuré dans les mêmes conditions de température, pression et volume. Donc, d'après l'équation des gaz parfaits, le nombre de moles de gaz considéré est aussi le même

$$d_{\text{gaz}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{gaz}}}{m_{\text{air}}} = \frac{n_{\text{gaz}} \times M_{\text{gaz}}}{n_{\text{air}} \times M_{\text{air}}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{M_{\text{air}}}$$

L'air est constitué approximativement de 80% de N₂ et 20% O₂ donc x_{N₂}=0,8 et x_{O₂}=0,2

Donc M_{air} = ∑_i x_i × M_i = x_{O₂} × M_{O₂} + x_{N₂} × M_{N₂} = 0,2 × (2 × 16) + 0,8 × (2 × 14) = 28,8 g/mol.

Dans la réalité, il y a aussi un faible pourcentage de gaz rares beaucoup plus lourds : on considère que la masse molaire de l'air peut être comptabilisée à 29 g/mol.

$$d_{\text{gaz}} = \frac{M_{\text{gaz}}}{29}$$

IV. Etude de l'évolution d'une transformation chimique

Une transformation chimique fait disparaître les espèces chimiques placées au départ, appelées réactifs, et voit apparaître de nouveaux composés chimiques appelés produits.

Cette transformation est modélisée par une réaction chimique **qui doit traduire ce qui est observé** : **elle est donc écrite dans le sens réactifs observés vers produits formés.**

Néanmoins, dans certaines conditions, la réaction peut se mettre à évoluer dans le sens contraire.

1. Caractéristiques d'une réaction chimique

Caractéristique obligatoire :

Une réaction chimique doit respecter la **conservation de la matière et de la charge :**

- **Le nombre d'élément chimique de chaque type doit être le même de chaque côté de l'équation ;**
- **La charge totale côté réactif est la même que la charge totale côté produit.**
- **Une solution est toujours électriquement neutre** mais seules les espèces actives sont écrites dans une équation bilan : c'est pour cela que la charge totale écrite dans l'équation n'est pas toujours égale à zéro => **Les ions spectateurs n'apparaissent pas dans une équation chimique bien qu'ils soient présents dans la solution.**

Nature des réactions chimiques envisageables :

- Transfert d'ions H^+ pour les réactions acido-basique ;
- Transfert d'électrons e^- pour les réactions rédox.
Comme on écrit des équations bilan, les particules échangées n'apparaissent pas.
- Les réactions d'addition, de substitution ou d'élimination que l'on rencontre en chimie organique.

Exemples : et comment équilibrer ces équations :

On fait réagir $N_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ pour former $NO_{2(g)}$

$N_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)}$ réaction non équilibrée

On équilibre les N puis les O car O est un élément beaucoup plus abondant donc on détermine son coefficient stœchiométrique en dernier.

Réaction correcte : **$1 N_{2(g)} + 2 O_{2(g)} \rightarrow 2 NO_{2(g)}$ (en gras les coefficients stœchiométriques)**

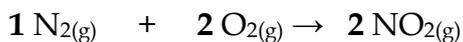
2. Avancement ξ et tableau d'avancement

Pour montrer l'évolution des quantités de matière des différents composés au cours de la réaction, on est amené à écrire un tableau d'avancement qui nous donne sur chaque ligne la composition du système dans chacun des corps avec la définition d'une grandeur : l'avancement de la réaction, noté ξ .

Il apparaît que **le nombre de moles de réactifs diminue et celui des produits augmente** : on définit alors des **coefficients stœchiométriques algébriques v_i** tels que :

$v_i > 0$ pour les produits et

$v_i < 0$ pour les réactifs



EI	n_{01}	n_{02}	n_{03}
	$n_{01} - \xi$	$n_{02} - 2\xi$	$n_{03} + 2\xi$

On peut donc écrire toute réaction chimique comme une somme de termes : $\sum_i \vartheta_i * A_i = 0$

Avec ϑ_i coefficient stœchiométrique algébrique, >0 pour les produits et <0 pour les réactifs

On a alors : **$n_i(t) = n_{0,i} + v_i * \xi(t)$**

3. Réactif limitant et avancement maximum

La réaction étudiée est totale et s'arrête lors de la disparition d'un premier réactif, appelé réactif limitant pour un avancement appelé alors avancement maximum. On identifie ce réactif en calculant pour chaque réactif la valeur de l'avancement qui le fait disparaître : on ne gardera que la plus petite valeur d'avancement évidemment !



EI	1	3	1
	$1 - \xi$	$3 - 2\xi$	$1 + 2\xi$

$1 - \xi = 0 \Leftrightarrow \xi = 1 \text{ mol}$ et $3 - 2\xi = 0 \Leftrightarrow \xi = 1,5 \text{ mol}$ donc **N₂ est le réactif limitant** : on calcule ainsi l'état final

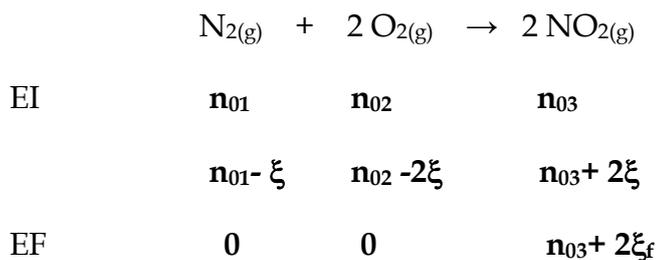
EF 0 1 3 pour $\xi_f = 1 \text{ mol}$.

4. Proportions stœchiométriques

On parle de **conditions stœchiométriques pour les réactifs** quand **tous les réactifs disparaissent totalement au même instant** ou si vous préférez :

Quand les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, pour la même valeur d'avancement ξ_f , leurs quantités de matière s'annulent simultanément.

Reprenons l'exemple précédent :



On a : $n_{01} - \xi_f = 0$ ET $n_{02} - 2\xi_f = 0$ donc $\xi_f = \frac{n_{01}}{1} = \frac{n_{02}}{2}$ ou $n_{02} = 2 n_{01}$

Dans les proportions stœchiométriques :

$\xi_f = \frac{n_{01}}{\nu_1} = \frac{n_{02}}{\nu_2}$ avec ν_1 et ν_2 coefficients stœchiométriques des réactifs 1 et 2

5. Taux d'avancement, rendement

Pour le réactif limitant le taux d'avancement : $\tau = \frac{\text{avancement à l'instant } t}{\text{avancement maximum}}$

Pour un composé quelconque, on peut définir son taux de conversion τ

$$\tau = \frac{\text{nombre de moles ayant réagi pour ce corps } i}{\text{nombre initial de mole de ce corps } i}$$

Le rendement d'une synthèse correspond au rapport de la masse réellement obtenue pour le corps synthétisé sur la masse théorique à obtenir à l'aide de l'avancement maximum.

Exemple de la synthèse d'un ester à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool :



EI m_{01} excès 0 0 expression en masse

EF réel $m_{\text{réelle}}$

Faisons un tableau d'avancement théorique à partir d'un nombre de mole n_{01} de réactif tel que :

$$n_{01} = m_{01} / M(\text{éthanol})$$



EI n_{01} excès 0 0

A t $n_{01} - \xi$ excès ξ ξ

EF 0 excès n_{01} n_{01}

Donc la quantité de matière théorique à obtenir en ester lors de cette synthèse est de n_{01} mole donc une masse théorique d'ester de : $m_{\text{théorique}} = n_{01} * M_{\text{ester}}$.

On rappelle que $n_{01} = m_{0,\text{éthanol}} / M_{\text{éthanol}}$ avec $m_{0,\text{éthanol}} =$ **masse initiale placée en éthanol**

Donc le rendement de cette synthèse s'exprime alors :

$$\rho = \frac{\text{masse réelle en ester}}{\text{masse théorique en ester}} = \frac{m_{\text{réelle ester}}}{n_{01} * M_{\text{ester}}} = \frac{M_{\text{éthanol}} * m_{\text{réelle ester}}}{m_{0,\text{éthanol}} * M_{\text{ester}}}$$

6. Avancement volumique

Quand le volume du système V ne change pas au cours de la réaction, il peut être très intéressant de travailler en concentration et non en quantité de matière, on définit alors **un avancement volumique x , mesuré en mol.L⁻¹ tel que :**

$$x = \frac{\xi}{V}$$