

# LC4 : Principes thermodynamiques appliqués à la chimie

## Programme :

- 1ere : réaction de combustion, pouvoir calorifique
- Tale : état final d'un système siège d'une transfo totale, état d'équilibre, quotient de réaction, constante d'équilibre, critère d'évolution spontanée, cas des piles
- L1 : états de la matière, transformations physiques : diagramme de phase (P,T) du corps pur

## bibliographie :

- Hprépa : annexe pour les données thermodynamiques
- Chimie industrielle, Perrin : synthèse de l'ammoniac : contexte, condition thermodynamiques précises

## Pré-requis

- définition d'un système physico-chimiques fermé, phase, description macroscopique par les variables d'état (T,P,composition), fonctions d'état, transformations, déf d'un état d'équilibre, idéalité (mélange idéal, solution diluée idéale), grandeur molaire et grandeur molaire partielle d'un constituant, relation d'Euler pour toute grandeur extensive, états standards et grandeurs standards

—

## Thèmes (EI) :

- Application du second principe de la thermodynamique à l'évolution d'un système chimique (critères d'équilibre)
- Changement de phase (Diagramme binaire solide-liquide)
- Potentiel chimique (ébulliométrie)
- Premier principe de la thermo appliqué aux transformations (cas des transformations monobares)

## Compétences et savoir-faires :

- fonction d'état énergétique G,H,U : leur variation ne dépend pas du chemin suivi
- l'énergie interne : toute l'énergie microscopique du système. Appliquer le 1er principe = principe de conservation de l'énergie. Version enthalpique du 1er principe pour un transformation monobare.
- 2nd principe : principe d'évolution des systèmes. Le sens d'évolution spontanée d'un système réel (en part. chimique) se fait vers l'augmentation de l'entropie. Interprétation microscopique de l'enthalpie.

- Importance de  $G$  en thermochimie : potentiel thermodynamique pour une transfo monobare monotherme
- Identités thermodynamiques. Relation de Gibbs-Helmoltz
- calculer des variations des fonctions d'état lors de transformations du corps pur en utilisant la capacités thermiques à pression ou volume constant
- Importance de l'outil potentiel chimique : calcul de la variation de  $G$ , effets de  $T$  et  $P$  sur le potentiel, expression des potentiels chimiques, def. théorique d'un mélange idéal, application au changement d'état du corps pur : système monovariant : pression de vap saturante, écart à l'idéalité, application au mélange : loi de Raoult
- calculer des grandeurs standard de réaction à l'aide de tables thermo, de la loi de Hess et de cycles thermochimiques. Variation en fonction de la température : formule de Kirchoff, approx. d'Ellingham.
- application du 1er principe pour un transfo. isobare adiabatique. Calcul d'un température de flamme
- Calcul d'un constante d'éq thermo à  $T$  quelconque. Relation de Van't Hoff.
- relier enthalpie libre et création d'entropie lors d'une transformation d'un système isotherme et isobare. Utiliser l'enthalpie libre pour étudier l'évolution et l'équilibre du système à  $T$  et  $P$  constante. Variable intensive facteur d'équilibre ou non.
- un système homogène est toujours à l'équilibre. Un système hétérogène peut ne pas l'être.
- dénombrer les degrés de liberté d'un système à l'éq et interpréter le résultat : cas des changements d'état.
- optimisation d'un procédé chimique : identifier les facteurs et leurs effets . Loi de modération : le système modère les effets des contraintes qu'on lui applique
- connaître le principe de construction d'un diagramme binaire, le nom des courbes, la nature des phases en présence. Placer le point représentatif d'un système sur le diagramme et en donner la composition. Interpréter une distillation simple, fractionnée, hétéroazéotropique.

### Difficultés

- définition précise du système (liste des constituants et quantités de matière, proportions,  $T, P$ ), rigueur des définitions et notations
- hypothèses associés aux résultats : exemple du 1er principe pour une transformation monobare
- toujours préciser la phase de l'espèce chimique, car les grandeurs thermo en dépendent => constituant physico-chimique
- états hypothétiques (fictifs) obtenus par extrapolation (conductivité limite, état standard d'un soluté,...)
- difficulté mathématique : intégration entre deux états thermodynamiques
- l'entropie d'un gaz parfait dépend de  $T$  et  $P$ , alors que l'enthalpie et l'énergie interne ne dépendent que de  $T$
- approximation d'Ellingham : valable hors des zones de changement d'état
- limite de l'hypothèse d'indépendance du potentiel d'un corps pur condensé vis-à-vis de  $P$  : l'osmose

- écart à l'idéalité : théorie de Debye-Hückel
- solution solide : exemple d'alliages
- notion abstraite de chemin fictif
- assimiler l'enthalpie de réaction à l'enthalpie standard de réaction (phases pures et systèmes idéaux)
- l'enthalpie libre de réaction est le facteur d'étude de la réaction quelque soit les hypothèses de la transformation
- système hétérogène : équilibre de Boudouard
- tableau d'avancement : ne pas oublier les quantités totales de gaz
- compromis entre la cinétique et thermodynamique
- Un degré de liberté nul ne correspond pas à l'unicité de l'état d'équilibre
- notion de plateau théorique : lien avec une colonne industrielle, différent du processus continu d'une colonne de Vigreux
- le diagramme binaire ne décrit que les systèmes à l'équilibre. La comparaison du mélange binaire idéal et réel permet de conclure sur l'idéalité du mélange. Lien entre fractions massiques et molaires.

### Outils pédagogiques :

- diapo pré-requis et résultats
- interprétation graphique des grandeurs molaires partielles d'un constituant physico-chimique
- odg pour la variation du potentiel chim. pour l'eau et un gaz parfait
- analogie entre le potentiel chimique et la température et pression pour l'étude de l'équilibre du transfert de matière : "la matière descend les potentiels". Visualisation : l'effet osmotique
- preuve expérimentale de l'expression du potentiel chimique
- table thermodynamique
- cycle thermochimique
- code python pour tracer G en fonction de l'avancement.

### Illustrations et applications

- gaz parfait est un exemple de mélange idéal
- phénomène de contraction du volume lors d'un mélange eau et acétone, car non idéal.
- calorimétrie : mélange d'eau chaude et froide : calcul de la température finale, de la variation d'entropie
- ébulliométrie
- osmose et osmométrie : application à la mesure de masse molaire, de dessalement de l'eau
- réaction de combustion : réaction exothermique : énergie chimique utilisée pour se chauffer ou dans un moteur
- diagramme d'état de la glace
- synthèse de l'ammoniac (schéma wiki) : procédé Haber-Bosch (1920) un des procédés cat. les plus importants de la chimie industrielle : à la base des engrais azotés. Optimisation du procédé : température, pression et fraction molaire

- distillation simple et fractionnée, hydrodistillation
- ébullioscopie pour la mesure de masses molaires

**TP/TD :**

—