

République Algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur  
et de la recherche scientifique

Universitaire de Relizane

Faculté des sciences et technologie

Département de chimie

## Thermochimie et Thermodynamique

**Filière « Chimie »**

**Master 1 « Chimie des matériaux »**

## **Contenu de la matière :**

### **Chapitre 1 : Equilibre thermodynamique et lois de déplacement d'équilibre**

- 1- Equilibre stable, équilibre instable, équilibre métastable - Notion de phases - composants et constituants - concentrations - Potentiels thermodynamiques chimiques.
- 3- Expression de la règle des phases - Notion de la variance du système - Détermination des phases à partir des masses des constituants.
- 4- lois de déplacement des équilibres.

### **Chapitre 2 : Etude thermodynamique d'un mélange de deux corps purs**

- 1- Titre et concentrations.
  - Variance d'une solution. Courbe de solubilité. Chaleur de dissociation.
  - Détermination expérimentale des courbes de solubilité.
- 2- Solutions Solides. Mélange à deux composants : Solution homogène, solution non homogène. Alliages.

### **Chapitre 3 : Introduction à la Thermodynamique Statistique**

- Problème de l'étude microscopique sur les bases de la mécanique statique.
- déterminisme/indéterminisme.

#### **Chapitre 4 : Phénomènes stochastiques**

- Introduction, marche au hasard, distributions binomiales et gaussiennes, mouvement Brownien et équation de Langevin.
- Paramètre d'ordre, transition.
- Ordre/désordre, chaînes polymères.

#### **Chapitre 5 : Notions fondamentales**

- Notion de théorie de l'information, lien entre information et entropie.
- Principes de la thermodynamique statistique, irréversibilité, espace de phase.

#### **Chapitre 6 : Entropie Statistique:**

- 
- Entropie dans un système simple.
- Entropie dans un système plus complexe.

### **Chapitre 7 : Statistique Classique**

- Généralités, hypothèse ergodique, ensembles de Gibbs, statistique de Maxwell-Boltzmann.
- Fonction de partition, lien avec les fonctions thermodynamiques classiques.
- Applications: valeurs moyennes, théorème de l'équipartition théorie cinétique des gaz.

### **Chapitre 8 : Statistiques Quantiques**

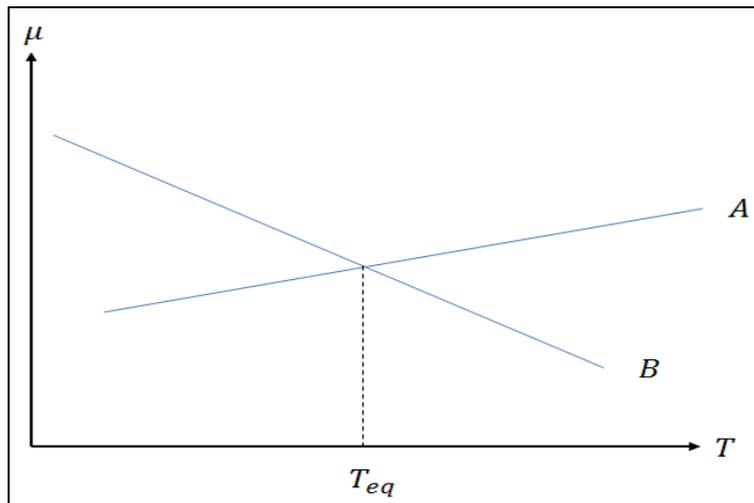
- statistiques quantiques (Fermi-Dirac et Bose-Einstein).
- Maxwell-Boltzmann généralisée, lien avec les fonctions thermodynamiques classiques.
- Application aux systèmes chimiques simples, fonction de partition d'un système à plusieurs constituants indépendant, règles d'additivité, gaz et mélange de gaz parfaits parfaits, équilibre chimique simple.

**Mode d'évaluation** : Examen Ecrit : 67% ; Contrôle continu : 33%.

# Chapitre 1 Equilibre thermodynamique et lois de déplacement d'équilibre

## Equilibre thermodynamique

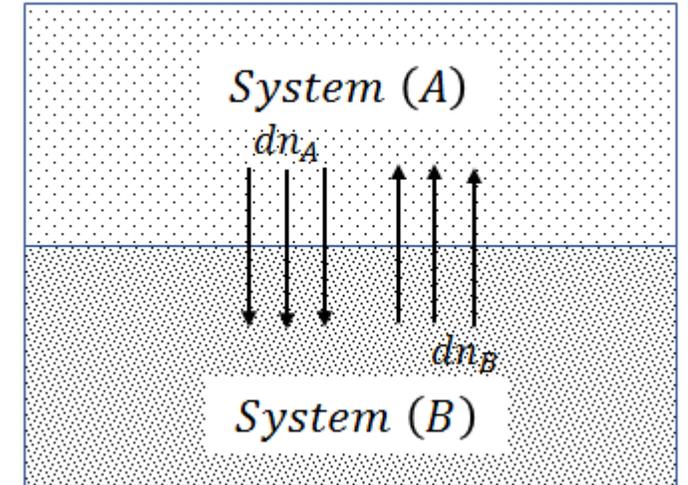
- L'équilibre est une condition dans laquelle aucun changement ne se produit dans les propriétés macroscopiques d'un système isolé avec le temps
- N'existe aucune force motrice qui peut créer un changement dans le système
- Un système est en équilibre à température et pression constantes, tout transfert infinitésimal de matière entre la phase A et la phase B se produit avec un changement de zéro dans la fonction de Gibbs



$$dG_T = 0 \quad \Longrightarrow$$

$$\mu_A = \mu_B$$

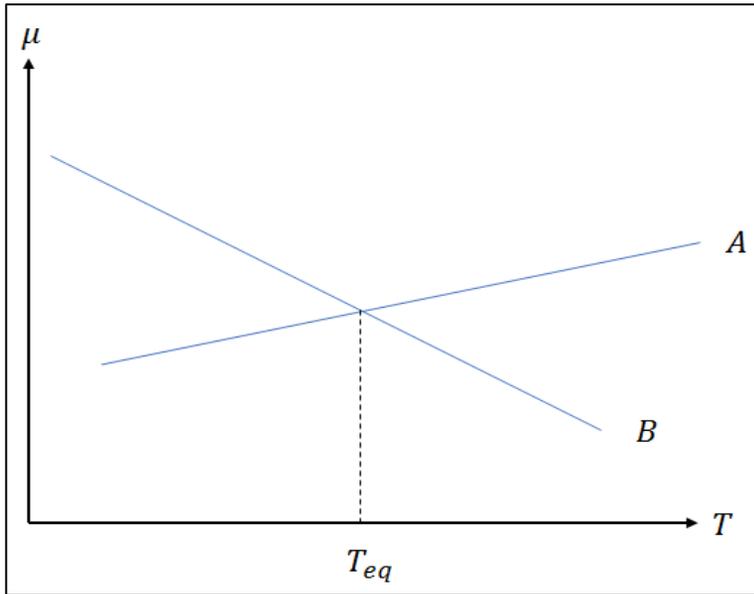
Condition d'équilibre



$$dU = SdT - PdV$$

$$dH = nC_p dT = TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

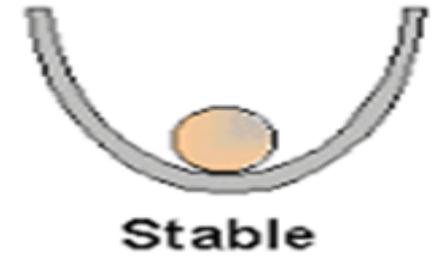


A la température  $T_{eq}$ ,  $\mu_A = \mu_B$  et les deux phases sont en équilibre. Pour  $T > T_{eq}$ ,  $\mu_A > \mu_B$  et B est la phase stable. Pour  $T < T_{eq}$ , dans ce intervalle de température  $\mu_B > \mu_A$  et A est la phase stable

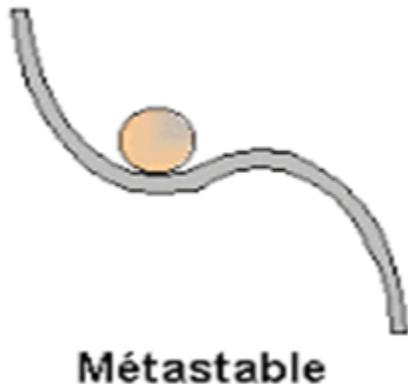
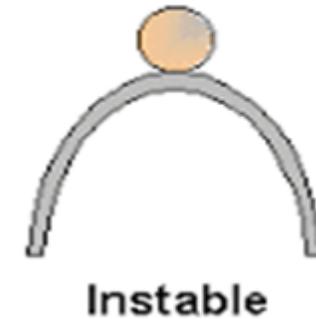
$\mu$  est un potentiel qui entraîne le flux de masse lors d'un changement de phase. La masse circule de la phase à fort potentiel vers la phase à faible potentiel.

Lorsque les deux potentiels sont égaux, l'équilibre s'établit et il n'y a pas de flux net de masse.

**Equilibre stable** : C'est l'état stable, se caractérise par le fait que si le système considéré est sorti de l'état d'équilibre stable par une perturbation externe, alors lorsque cette perturbation est supprimée, le système retournera à l'état initial d'équilibre par lui même.



**Equilibre instable** : Si un système est dans un état d'équilibre instable (l'état labile), le système ne retournera pas dans l'état initial et passera dans un nouvel état, l'état d'équilibre stable. La moindre perturbation externe suffit à mettre un système hors de l'état d'équilibre labile (instable).



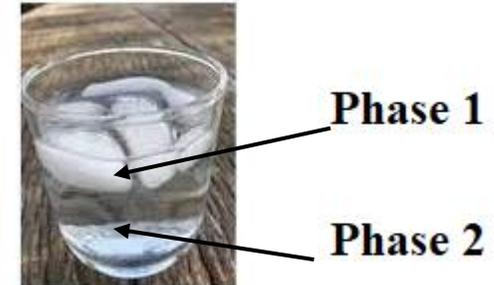
**Equilibre métastable** : C'est un état d'équilibre relativement stable est défini comme l'état dans lequel un système reste pendant une longue période de temps, toute légère perturbation faisant dévier le système de l'état métastable n'entraîne pas le passage du système dans un autre état ; dès que la perturbation externe est supprimée, le système retourne à l'état métastable initial. D'autre part, une perturbation suffisamment forte mettra le système hors de l'état métastable

## Notion de phases

une phase est un état distinct et homogène d'un système sans frontière visible le séparant en parties dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont continuées.

La phase est constituée par une seule espèce chimique ou un ensemble des espèces chimique.

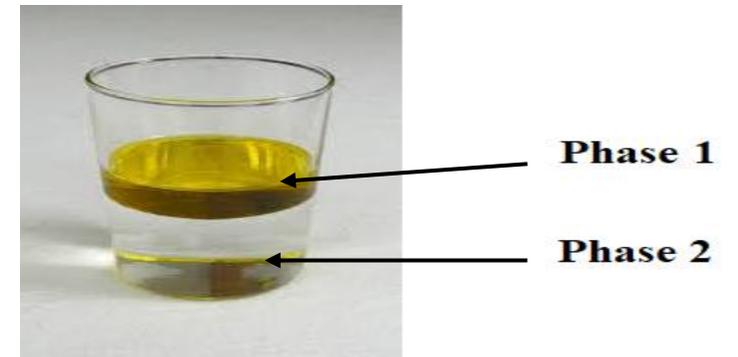
Exemple 1: L'eau,  $H_2O$ , est une substance courante que ses phases gazeuse (vapeur), liquide (eau) et solide (glace) sont largement connues. Un mélange d'eau et de la glace comporte deux phases, une phase liquide (l'eau liquide) et une phase solide (la glace)



Exemple 2: Lorsque vous mélangez de l'eau avec de l'alcool, ils sont entièrement miscibles. Le mélange résultant n'a qu'une seule phase liquide (une solution).



Exemple 3: Lorsque vous mélangez l'eau et l'huile sont normalement non miscibles et leur limite de séparation est visible ; ils forment un système à deux phases.



**Equilibre homogène**, Tout mélange qui résulte en la formation d'une seule phase solide, liquide ou gazeuse ( les réactifs et les produits de même phase) les substances sont: toutes à l'état gazeux, ou à l'état liquides ou à l'état solide.



**Etat Gazeux :**



**Etat liquide :**



**Solution:**



**Equilibre hétérogène**, Tout mélange qui conduit à la formation d'un équilibre chimique ou il y a au moins deux phases différentes.  
-Le milieu est constitué de gaz et de solides, ou de solides et de liquides, ou de gaz et de liquide ..



**Mélange gaze et solide :**



- La concentration d'une constituants dans une phase exprimer soit en terme de concentration molaire  $C_n$  ( $mol L^{-1}$ ) au massique ( $g L^{-1}$ )

$$C_n = \frac{n_X}{V} \quad C_m = \frac{m_X}{V}$$

- Dans le cas de mélange gazeux la concentration des composants sont exprimer en pression partielle

$$P_i = X_i P_T \quad \longleftarrow \quad X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

- La variation de la quantité de cette espèce dans un système provoque une variation d'énergie de système quantifiée par la variation de potentiel chimique  $\mu$  ( $J mol^{-1}$ )

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i$$

Constituants	Activité chimique
Solide, liquide et solvant pur	1
Mélange deux phase condensé	$x_i$
Solution diluées	$\frac{C_i}{C^0}$
Solution réelle	$\frac{y_i C_i}{C^0}$
Mélange des gazes parfait	$\frac{P_i}{P^0}$

## Expression de la règle des phases

On considère un système de plus d'une substance et plus d'une phase dans un état d'équilibre, le nombre de variables indépendantes qui doivent être arbitrairement fixées pour établir son état intensif est appelé le degré de liberté du système. Ce nombre est donné par la règle de phase de J. Willard Gibbs

$$v = C - \varphi + 2$$

$v$ : est la variance du système au degré de liberté,  
 $C$ : est le nombre de composants indépendantes de système  
 $\varphi$ : est le nombre de phase présenté dans le système.

$$C = c - r - k$$

$c$ : est la constituants répartis dans la phase  $\varphi$   
 $r$ : est le nombre d'équilibre chimique indépendants  
 $k$ : est le nombre de paramètres, ou conditions opératoires, imposés par l'opérateur

## Lois de déplacement des équilibres

Soit un système chimique siège d'une réaction chimique, l'équilibre atteint au système lorsque la variation d'énergie de Gibbs de système est nul, par combinaison entre les équations



$$\Delta G = \sum_{i=1}^n \vartheta_i \mu_i = 0$$

- $\vartheta_i$  est le coefficient stœchiométrique pour la constituant ( $i$ ) prendre des valeurs positifs pour les produits et des valeurs négatifs pour les réactives,
- $\mu_i$  est le potentiel chimique pour la constituant ( $i$ )

L'équilibre se traduit par  $\Delta G = 0$ , alors

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K_T = 0$$



$$\begin{cases} \Delta G_0 = \sum_{i=1}^n \vartheta_i \mu_i^0 \\ K_T = \prod_i a_i^{\vartheta_i} \end{cases}$$

### Equilibre homogène en phase liquide



$$K_a = K_C = \frac{a_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^1 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^1}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}^1 \cdot a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1} \quad \text{1 liquide pur}$$
$$K_a = K_C = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^1}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}^1 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^1}$$

### Equilibre homogène en phase gazeuse



$$K_a = K_P = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2}^1 \cdot a_{\text{H}_2}^3} \quad K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2}^1 \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

### Equilibre hétérogène



$$K_a = \frac{a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^1 \cdot a_{\text{H}_2}^4}{a_{\text{Fe}}^3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad \text{1 solide}$$
$$K_a = K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^4} \quad \text{1 solide}$$

Pour étudier la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température, il se fait d'étudier le rapport  $\left(\frac{d(\ln K_T)}{dT}\right)$

$$\frac{d(\ln K_T)}{dT} = -\frac{d \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^0}{dT RT} \implies \frac{d(\ln K_T)}{dT} = -\sum_{i=1}^n \frac{\nu_i}{R} \frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_i^0}{T} \right) = -\frac{h_i^0}{T^2} \implies \frac{d(\ln K_T)}{dT} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i h_i^0}{RT^2} \quad \Delta_r H^0 = \sum_{i=1}^n \nu_i h_i^0$$

$$\frac{d(\ln K_T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

relation de van 't Hoff



$$\frac{\delta \left( \frac{\Delta G^0}{T} \right)}{\delta T} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

relation de Gibbs-Helmholtz

- Si  $\Delta_r H^0 > 0$  la réaction endothermique, le déplacement de l'équilibre vers le sens exothermique
- Si  $\Delta_r H^0 < 0$  la réaction exothermique, le déplacement de l'équilibre le sens endothermique

Une augmentation de la température à pression constante produit un déplacement de l'équilibre chimique qui serait endothermique

## Action de pression sur le déplacement de l'équilibre :

On suppose que dans un équilibre chimique la température constante et la seule variable est la pression :

La variation d'énergie de Gibbs on peut l'écrire comme suit :

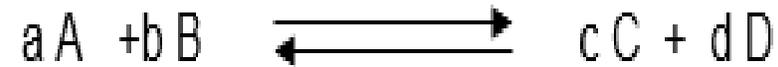
$$P_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad \longrightarrow \quad \frac{dP_i}{P_i} = \frac{dP}{P} \quad \longrightarrow \quad \Delta G = -RT \ln K_T = -RT \ln \prod_i^n P_i^{\nu_i}$$

$$dG = \frac{RT}{P} \sum (\nu_i) dP$$

Quand on augmente la pression, le déplacement de l'équilibre se fait dans le sens diminution de nombres totale de moles de gazeuses.

## Action excès de constituant sur le déplacement de l'équilibre

### - Cas de constituant inerte dans un système liquide (solvant)



La constante d'équilibre de cette réaction est

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [A] = \frac{n_a}{V} \\ \Delta \vartheta = (c + d) - (a + b) \end{array} \right. \longleftrightarrow K_C = \frac{n^c n^d}{V^{\Delta \vartheta} n^a n^b} \longleftrightarrow K_c = \frac{K_n}{V^{\Delta \vartheta}}$$

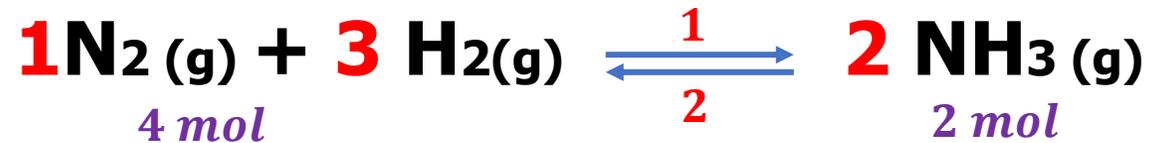
Si on ajoute de solvant dans le système on augmente la volume, l'équilibre se déplace dans le sens d'augmentation de nombre de moles (ou  $\Delta \vartheta > 0$ )

## - Cas de constituant inerte dans un système gazeux

La relation entre  $K_C$  et  $K_p$  est :

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta \nu} \qquad K_P = \left(\frac{RT}{V}\right)^{\Delta \nu} K_n \qquad K_p = \left(\frac{P}{N}\right)^{\Delta \nu} K_n \qquad K_n = \frac{K_p N^{\Delta \nu}}{P^{\Delta \nu}}$$

D'une manière générale l'augmentation de pression déplacé l'équilibre vers les sens diminution des nombres des moles des gazeuses.



Lorsque on **augmente** la pression totale l'équilibre se délace dans **le sens 1**

Lorsque on **diminue** la pression totale l'équilibre se délace dans **le sens 2**

## - Cas de constituant principale

L'introduction a volume constante déplace l'équilibre vers le sens de consommation des réactifs.

L'introduction a pression constante nécessite un calcul car l'effet est dépend de la variation des coefficient stœchiométrique  $\Delta\vartheta$ , en applique l'équation

### Référence bibliographies

- [1] J.M. Smith, Introduction to chemical engineering thermodynamics, ACS Publications 1950.
- [2] I.M. KLOTZ, R.M. ROSENBERG, Basic Concepts and Methods, John Wiley & Sons, Inc. 2008.
- [3] I.M. Klotz, R.M. Rosenberg, Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods, Wiley 2000.
- [4] O. BONNEFOY, Thermodynamique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne 2016.
- [5] J. Boerio-Goates, J.B. Ott, Chemical Thermodynamics: Advanced Applications, Academic Press 2000.
- [6] J.B. Ott, J. Boerio-Goates, D. Beasley, Chemical thermodynamics: principles and applications, Appl. Mech. Rev., 54 (2001) B110-B110.