

*UE pharmacie - Chimie – Chimie physique*

---

Chapitre 1 de thermochimie :  
**Généralités sur les systèmes  
chimiques**

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

---

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 1 de thermochimie  
Généralités sur les systèmes chimiques

**I. Description d'un système**

**II. Transformation d'un système**

**III. Description de l'évolution d'un système  
siège d'une réaction chimique**

# I. Description d'un système

**I.1) Echanges entre un système et l'extérieur**

**I.2) Grandeurs intensives et extensives**

**I.3) Notion de phase**

**I.4) Equation d'état**

**I.5) Fonction d'état**

# I.1) Echanges entre un système et l'extérieur

Un système est un objet ou un ensemble d'objets dont on réalise l'étude.  
Tout ce qui ne fait pas partie du système constitue le milieu extérieur.

Selon la nature de la frontière entre le système et le milieu extérieur, on distingue un certain nombre de systèmes:

- ✓ système **ouvert** : échanges de matière et d'énergie avec le milieu extérieur
- ✓ système **fermé** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur
- ✓ système **isolé** : pas d'échange de matière ni d'échange d'énergie avec le milieu extérieur

## I.1) Echanges entre un système et l'extérieur

### Formes d'énergie pouvant être échangées

*On considérera toujours un système sans variation d'énergie cinétique et sans variation d'énergie potentielle. Au minimum 2 formes d'énergie sont à prendre en compte :*

- ✓ **le transfert thermique Q**
- ✓ **le travail W**, souvent limité au seul travail des forces de pression.  
travail élémentaire des force de pression :  $\delta W_{\text{pression}} = - P_{\text{ext}} \cdot dV$

Unités de Q et W : le Joule J

**Convention** : si le système reçoit de l'énergie de l'extérieur, celle-ci est comptée positivement. Dans le cas contraire, celle-ci est comptée négativement.

## I.2) Grandeurs intensives et extensives

Description de l'état d'un système

→ détermination de variables d'état (température T, pression P, quantités de matière n, volume V, masses m, etc.)

Une grandeur extensive est une variable d'état d'un système proportionnelle à la taille de ce système.

*De manière générale, on dit d'une grandeur X qu'elle est extensive lorsque la somme des valeurs de cette grandeur pour deux systèmes disjoints est égale à la valeur de la grandeur pour la réunion des systèmes.*

$$X(S1 \cup S2) = X(S1) + X(S2)$$

Expls : m, n, V, les fonctions d'état U, H, S, G.

Une grandeur intensive est une variable d'état d'un système qui ne dépend pas de la quantité de matière de ce système.

$$\text{Si } X(S1) = X(S2) \text{ alors } X(S1 \cup S2) = X(S1) = X(S2)$$

Expls : T, P, les fractions molaires  $x_i = n_i / \sum n_{(\text{phase})}$ , concentrations molaires  $C_i = n_i / V$ , pressions partielles  $P_i = x_i \cdot P$ , la masse volumique.

## I.3) Notion de phase

Systeme dont les propriétés intensives sont les mêmes en tout point.

Les trois états (solide, liquide, gazeux) d'un constituant sont trois phases distinctes.

Un mélange de gaz ne forme qu'une seule phase.

Un mélange de liquides parfaitement miscibles forme une seule phase. Un mélange de liquides non miscibles forme autant de phases qu'il y a de liquides non miscibles.

En général, les solides sont non miscibles : il y a autant de phases solides que de solides non miscibles.

*Un système comportant une seule phase est dit **homogène**, un système comportant plusieurs phases est dit **hétérogène**.*

## I.4) Equation d'état

Equation qui caractérise l'état du système homogène en reliant différentes variables d'état.

Exemple : loi du gaz parfait

$$P.V = n.R.T$$

*P : pression en pascal Pa*

*(1 bar =  $10^5$  Pa; 1 atm = 1,013 bar; 1 mbar = 1 hPa; 1 atm = 760 mmHg)*

*V : volume **en m<sup>3</sup>** (1 m<sup>3</sup> = 1000 L; 1 L = 1 dm<sup>3</sup>; 1 cm<sup>3</sup> = 1 mL)*

*n: quantité de matière gazeuse en mole (mol)*

*R : constante des gaz parfaits;  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$*

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



## I.5) Fonction d'état

Fonction extensive qui ne dépend que des seules variables d'état du système.

Elle est donc indépendante de la transformation subie par le système pour arriver à cet état.

Au cours d'une transformation, la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi.

Exemples de fonction d'état :

Énergie interne U

Enthalpie H

Entropie S

Energie libre ou énergie de Helmholtz F

Enthalpie libre ou énergie de Gibbs G

$$H = U + P.V$$

$$F = U - T.S$$

$$G = H - T.S$$

## II. Transformation d'un système

### II.1) Définitions

### II.2) Transformations sous contraintes particulières

### II.3) Réaction chimique

## II.1) Définitions

Il y a transformation d'un système dès lors qu'une des variables d'état caractérisant le système évolue.

Une transformation peut-être physique et/ou chimique.

*Exemples de transformation : simple modification physique d'une variable d'état (chauffage, refroidissement, compression, détente, etc.), changement d'état, réaction chimique.*

## II.1) Définitions

Transformation **réversible** : transformation réalisée dans des conditions telles que le passage de l'état initial à l'état final se fasse par une infinité d'états intermédiaires qui diffèrent très peu d'un état d'équilibre et dont chacun diffère très peu du suivant. On peut toujours envisager la transformation inverse en passant par les mêmes états intermédiaires.

*Les transformations spontanées sont irréversibles.*

## II.2) Transformations sous contraintes particulières

Transformation **monotherme** :  $T(\text{initiale}) = T(\text{finale})$   
**monobare** :  $P(\text{initiale}) = P(\text{finale})$   
**monochore** :  $V(\text{initial}) = V(\text{final})$

Transformation **isotherme**:  $T$  constante  
**isobare** :  $P$  constante  
**isochore** :  $V$  constant

Transformation **adiabatique** : transformation effectuée sans transfert thermique avec le milieu extérieur ( $Q = 0$ ).

## II.3) Réaction chimique

Une réaction chimique traduit la modification des liaisons entre atomes ou ions. La réorganisation des interactions entre atomes ou ions se traduit par des échanges d'énergie avec le milieu extérieur.

*Pour la suite, on ne s'intéressera qu'aux **réactions chimiques**.*

*Lorsque l'on considérera une réaction chimique, on considérera un système fermé siège d'une réaction chimique.*

*Les contraintes fixées imposeront le plus souvent des transformations isobares (voire monobares) et/ou isothermes.*

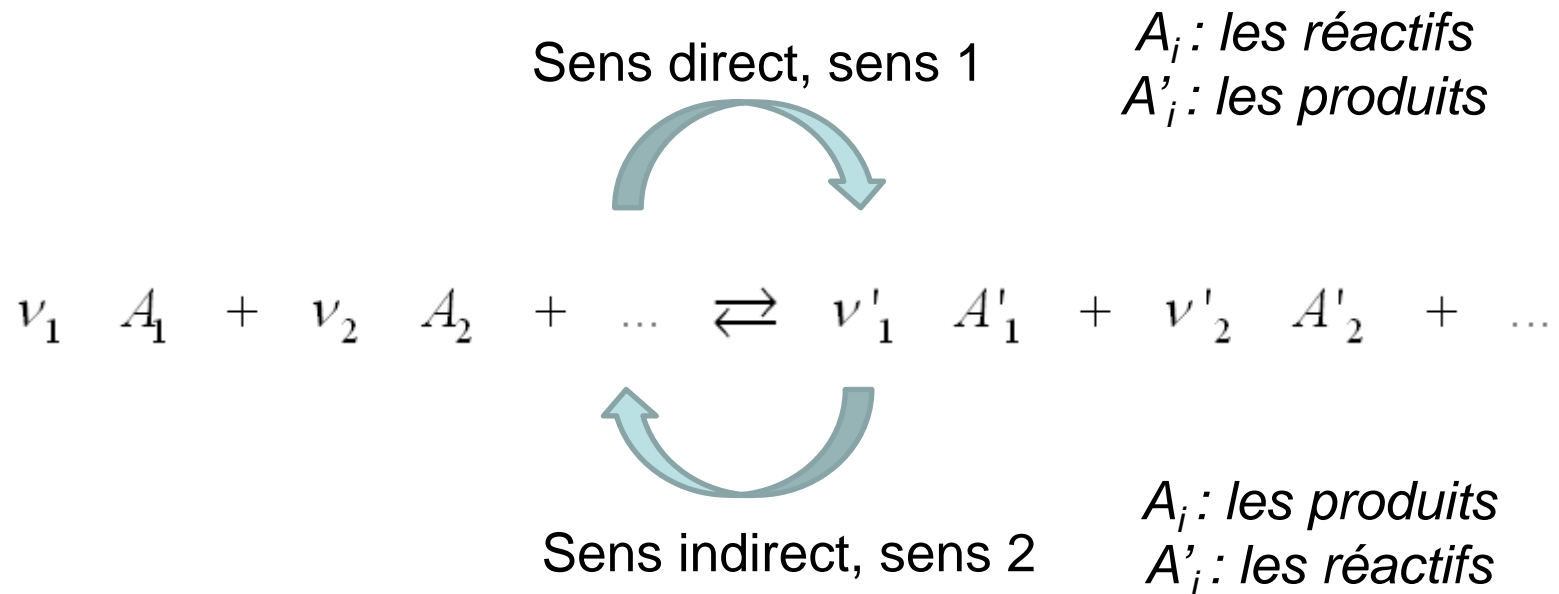
# III. Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique.

## III.1) Ecriture d'une équation bilan de réaction chimique

## III.2) Avancement d'une réaction

# III.1) Ecriture d'une équation bilan de réaction chimique

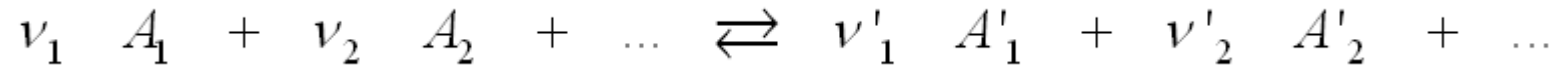
Systeme fermé siège d'une réaction chimique



$v_1, v_2, v'_1, v'_2$ , etc., sont les coefficients stœchiométriques



### III.1) Ecriture d'une équation bilan de réaction chimique



Autre écriture d'une équation-bilan :  $0 = \sum_i \bar{\nu}_i \cdot A_i$

Si le constituant  $i$  est un produit,  $\bar{\nu}_i = \nu_i$

Si le constituant  $i$  est réactif,  $\bar{\nu}_i = -\nu_i$

**Coefficient  
stœchiométrique  
algébrique**

### III.1) Ecriture d'une équation bilan de réaction chimique

Illustration : synthèse de l'ammoniac.



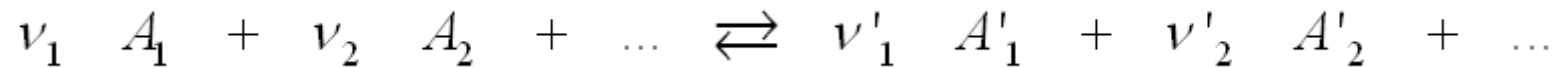
$\text{N}_2 (\text{g})$  et  $\text{H}_2 (\text{g})$  sont les réactifs,  $\text{NH}_3 (\text{g})$  le produit.

| constituant                       | $\text{N}_2 (\text{g})$ | $\text{H}_2 (\text{g})$ | $\text{NH}_3 (\text{g})$ |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Coeff stoechiométrique            | 1                       | 3                       | 2                        |
| Coeff stoechiométrique algébrique | -1                      | -3                      | 2                        |

Autre écriture :  $0 = - \text{N}_2 (\text{g}) - 3 \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{NH}_3 (\text{g})$

## III.2) Avancement d'une réaction

Système fermé siège d'une réaction chimique



|            |   |   |   |   |
|------------|---|---|---|---|
| <b>t=0</b> | <b><math>n_1</math></b>                   | <b><math>n_2</math></b>                   | <b><math>n'_1</math></b>                    | <b><math>n'_2</math></b>                    |
| <b>t</b>   | <b><math>n_1 - \nu_1 \cdot \xi</math></b> | <b><math>n_2 - \nu_2 \cdot \xi</math></b> | <b><math>n'_1 + \nu'_1 \cdot \xi</math></b> | <b><math>n'_2 + \nu'_2 \cdot \xi</math></b> |

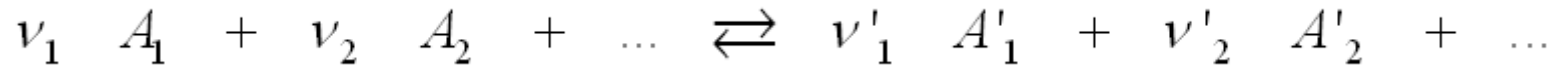
La grandeur avancement  $\xi$  est indépendante de l'espèce chimique considérée.

$\xi$  en mol

$\xi$  ne peut être défini qu'après écriture de l'équation bilan!

### III.2) Avancement d'une réaction

Systeme fermé siége d'une réaction chimique



|            |   |   |   |   |
|------------|---|---|---|---|
| <b>t=0</b> | <b><math>n_1</math></b>                   | <b><math>n_2</math></b>                   | <b><math>n'_1</math></b>                    | <b><math>n'_2</math></b>                    |
| <b>t</b>   | <b><math>n_1 - \nu_1 \cdot \xi</math></b> | <b><math>n_2 - \nu_2 \cdot \xi</math></b> | <b><math>n'_1 + \nu'_1 \cdot \xi</math></b> | <b><math>n'_2 + \nu'_2 \cdot \xi</math></b> |

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\overline{\nu_i}}$$

|          |  |  |  |  |
|----------|--|--|--|--|
| <b>t</b> | <b><math>n_1 + \overline{\nu_1} \cdot \xi</math></b> | <b><math>n_2 + \overline{\nu_2} \cdot \xi</math></b> | <b><math>n'_1 + \overline{\nu'_1} \cdot \xi</math></b> | <b><math>n'_2 + \overline{\nu'_2} \cdot \xi</math></b> |
|----------|--|--|--|--|

Les quantités de matière étant des grandeurs positives ou nulles, les variations de  $\xi$  sont bornées  $\rightarrow \xi_{\max}$  : plus petite valeur de  $\xi$  annulant la quantité de matière de l'un des réactifs.

# CQFR

La thermodynamique utilise un vocabulaire précis.

Beaucoup de définitions → sans connaître les définitions par cœur, il faut pour la suite comprendre les termes utilisés.

# Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.