THERMODYNAMIQUE

DES TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE

TC0 : FORMULATION INFINITESIMALE DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE

1. **Les deux principes de la thermodynamique**
2. **Formulation infinitésimale des deux principes**

TC1 : PREMIER PRINCIPE APPLIQUE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO - CHIMIQUES

1. **Description d'un mélange en réaction chimique : variables de De Donder** (T, p, ξ).

2. **Enthalpie de réaction** $\Delta_r H(T, p, \xi)$

3. **Enthalpie standard de réaction** $\Delta_r H°$
   3.1. *Etat standard d'un constituant. Système standard associé à une réaction.*
   3.2. *Enthalpie standard de réaction* $\Delta_r H°(T)$
   3.3. *Approximation* $\Delta_r H(T, p, \xi) \approx \Delta_r H°(T)$

4. **Calcul de** $\Delta_r H°$**, supposée constante, à partir des grandeurs tabulées à *T* = 298 K.**
   4.1. *Etat standard de référence d'un élément chimique. Réaction de formation d'un composé chimique.*
   4.2. *Enthalpie standard de formation* $\Delta_f H°_i$ *d'un composé chimique*
   4.3. *Calcul de* $\Delta_r H°$ *à partir des enthalpies standard de formation* $\Delta_f H°_i$ *: loi de Hess.*
   4.4. *Calcul de* $\Delta_r H°$ *par combinaison linéaire d'équations bilans*

5. **Enthalpie standard de changement d'état**
   5.1. *Définition*
   5.2. *Prise en compte d'un changement d'état lors d'une réaction chimique*

6. **Effets thermiques lors d'une transformation chimique isobare**
   6.1. *Lien entre la variation d'enthalpie d'un réacteur à* (T, p) *fixées et* $\Delta_r H°$
   6.2. *Réacteur isotherme et isobare : « chaleur de réaction ». Caractère exothermique ou endothermique d'une transformation chimique.*
   6.3. *Réacteur isobare et adiabatique : variation de température du réacteur.*

CAPACITES EXIGIBLES :

- Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques ou de la loi de Hess.
- Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et estimer la valeur du transfert thermique
  entre un système, siège d'une transformation physico-chimique et le milieu extérieur.
- Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.
- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation physico-chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
- **Mettre en œuvre une transformation physicochimique en réacteur adiabatique monobare pour déterminer une enthalpie standard de réaction.**

TC 2 : LE POTENTIEL CHIMIQUE

ET LES GRANDEURS STANDARD DE REACTION

1. Fonctions d'état d'un mélange monophasé à l'équilibre thermodynamique. L'enthalpie libre $\boldsymbol{G(T,p,\{n_i\})}$.

1.1. *La fonction d'état énergie interne $U(S,V,\{n_i\})$. Identité thermodynamique*
$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$.

- Cas d'un corps pur
- Cas d'un système fermé

1.2. *La fonction d'état enthalpie $H(S,p,\{n_i\})$. Identité thermodynamique*
$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$.

- Cas d'un corps pur
- Cas d'un système fermé

1.3. *La fonction d'état enthalpie libre $G(T,p,\{n_i\})$. Identité thermodynamique*
$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$.

- Cas d'un corps pur

2. Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange monophasé

2.1. *Relation entre G et les μ_i : $G = \sum_i n_i \mu_i$.*

- Cas d'un corps pur
- Cas d'un mélange monophasé

2.2. *Expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant dans un mélange :*
$\mu_i = \mu_i°(T) + RT \ln a_i$.

- Activité et état standard d'un constituant
- Cas d'une espèce chimique pure condensée ou gazeuse
- Cas d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits
- Cas du solvant et d'un soluté d'une solution aqueuse très diluée

3. Grandeurs de réaction $\Delta_r S(T,p,\xi)$ et $\Delta_r G(T,p,\xi)$. Grandeurs standard de réaction $\Delta_r S°(T)$ et $\Delta_r G°(T)$.

3.1. *Entropie de réaction $\Delta_r S(T,p,\xi)$ et enthalpie libre de réaction $\Delta_r G(T,p,\xi)$.*

3.2. *Entropie standard de réaction $\Delta_r S°(T)$ et enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G°(T)$.*

4. Calcul de $\Delta_r S°$, supposée constante, à partir des grandeurs tabulées à T = 298 K.

4.1. *Calcul de $\Delta_r S°$ à partir des entropies molaires standard absolues $S°_{m,i}$.*

4.2. *Lien entre $\Delta_r S°$ et $\Delta_r n_{gaz}$.*

5. Calcul de $\Delta_r G°(T)$ dans l'approximation d'Ellingham

5.1. *Approximation d'Ellingham : $\Delta_r G°(T) = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$.*

5.2. *Calcul des grandeurs standard de réaction pour une équation-bilan s'écrivant comme une combinaison linéaire d'autres équations-bilans*

CAPACITES EXIGIBLES :

- Citer l'expression des différentielles de *U*, *H* et *G*. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
- Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.
- Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.
- Déterminer les grandeurs standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques.
- Interpréter ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.

TC 3 : SECOND PRINCIPE APPLIQUE AUX TRANSFORMATIONS PHYSICO - CHIMIQUES

1. L'enthalpie libre : potentiel thermodynamique des évolutions isothermes et isobares.

1.1. *L'enthalpie libre $G(T,p,\xi)$: potentiel thermodynamique des évolutions isothermes et isobares.*

1.2. *Variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique et création d'entropie.*

2. Etude thermodynamique du changement d'état d'un corps pur

2.1. *Enthalpie libre d'un corps pur sous deux phases*

2.2. *Condition d'équilibre entre phases*

2.3. *Conséquences sur le diagramme d'état (p,T)*

2.4. *Condition d'évolution d'un corps pur sous deux phases à (T,p) fixées*

3. Condition d'évolution et d'équilibre chimique d'un mélange à (T,p) imposées

3.1. *Le signe de $\Delta_r G(T,p,\xi)$: critère d'évolution d'un système chimique.*

3.2. *$\Delta_r G(T,p,\xi) = 0$: condition de l'équilibre chimique.*

3.3. *Lien entre $\Delta_r G(T,p,\xi)$ et la création d'entropie*

4. Quotient réactionnel vs constante d'équilibre

4.1. *Relation* $\Delta_r G(T,p,\xi) = \Delta_r G°(T) + RT\, ln\, Q_r\,(p,\xi)$

4.2. *Constante d'équilibre* $K°(T)$*. Loi d'action de masse.*

4.3. *Evolution et équilibre chimique :* Q_r *vs* $K°$

CAPACITES EXIGIBLES :

- Justifier que l'enthalpie libre *G* est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées.
- Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre lors d'une transformation d'un système physico-chimique à *p* et *T* fixées.
- Etablir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (p,T).
- Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
- Prévoir le sens d'évolution à *p* et *T* fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.
- Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à *p* et *T* fixées.
- Définir la constante thermodynamique d'équilibre à partir de l'enthalpie libre standard de réaction.
- Prévoir le sens d'évolution à *p* et *T* fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de Q_r et $K°$.

TC 4 : L'EQUILIBRE CHIMIQUE

OPTIMISATION D'UN PROCEDE CHIMIQUE

1. La constante d'équilibre

1.1. *Variation de* $K°(T)$ *avec la température : loi de Van't Hoff.*

1.2. *Expression de* $K°(T)$ *dans l'approximation d'Ellingham*

1.3. *Constante d'équilibre d'une transformation dont l'équation-bilan est une combinaison linéaire d'autres équations-bilans.*

2. Etat final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.

2.1. *Transformation en phase gazeuse : équilibre chimique.*

2.2. *Transformation en solution aqueuse : équilibre chimique.*

2.3. *Transformation en phase hétérogène : équilibre chimique ou transformation totale.*

3. Optimisation d'un procédé chimique par modification de $K°(T)$, c'est-à-dire de T.

3.1. *Justification de l'argument*

3.2. *Procédés haute ou basse température selon que la transformation est endo- ou exothermique*

3.3. *Exemple de la synthèse de* NH_3

4. Optimisation d'un procédé chimique par modification de Q_r.

4.1. *Justification de l'argument*

4.2. *Procédés haute ou basse pression selon le signe de $\Delta_r n_{gaz}$ pour une transformation impliquant une phase gazeuse*

4.3. *Exemple de la synthèse de* NH_3 *: effet de l'extraction de l'ammoniac synthétisé.*

4.4. *Exemple de la synthèse de* NH_3 *: influence des proportions des réactifs*

CAPACITES EXIGIBLES :

- Énoncer et exploiter la relation de Van't Hoff.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique à une température quelconque.
- **Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.**
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.