

P.C.E.M.1 – PHYSICOCHIMIE DES SOLUTIONS ACQUEUSES

Cours de Thierry BRIERE

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



Cette page est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

P.C.E.M

Physico-chimie des Solutions Aqueuses

Cours de Thierry Briere

QUELQUES NOTIONS DE BASE de

**THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE**

Site Internet : www2.univ-reunion.fr/~briere

Aspect énergétique des réactions chimiques :

**Au cours d'une réaction chimique il peut y avoir :
dégagement ou absorption de chaleur création d'énergie
électrique etc**

**La thermodynamique étudie cet aspect énergétique des
réactions.**

**Cette science permet de prévoir l'évolution des systèmes
chimiques**

**Elle est basée sur trois principes fondamentaux. Dont allons
étudier ici les deux premiers.**

**Un principe ne se démontre pas mais l'expérience montre
que ses conséquences sont toujours vérifiées.**

L'énergie ne peut être ni créée ni détruite. L'énergie ne peut que se transformer d'une sorte en une autre.

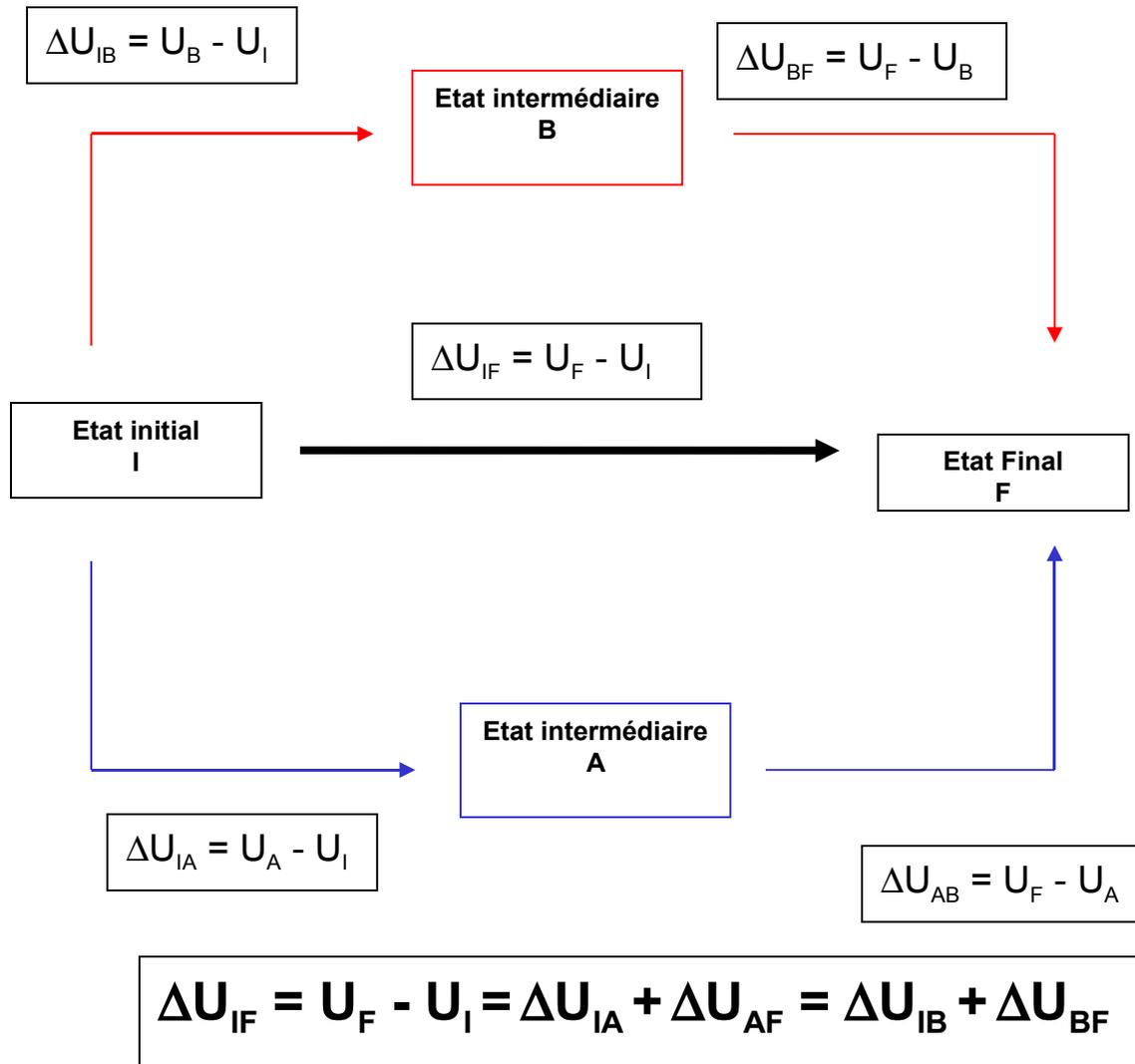
Travail et Chaleur sont les formes les plus courantes de l'énergie

Premier principe de la thermodynamique :

Fonction énergie interne U :

Il existe une fonction appelée Energie Interne U. Cette fonction est une fonction d'état.

La variation ΔU de cette fonction pour passer d'un état A à état B ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.



La variation d'une fonction d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final et pas du chemin parcouru !

La fonction Energie Interne **U** est définie comme la somme Travail **W** + Chaleur **Q**

$$U = W + Q$$

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

Chaleur de réaction

ΔQ est la quantité de chaleur mise en jeu au cours de la transformation.

Par convention elle est comptée positivement si le système reçoit de la chaleur et négativement si le système la fournit

Dans le cas général, c'est l'énergie **Q** qui passe d'un corps à un autre , sous l'effet d'une différence de température , on la mesure en joules (J).

On distinguera deux cas selon que la transformation se fait :

à pression constante = transformation **ISOBARE**

à volume constant = transformation **ISOCHORE**

A Volume Constant (transformation **isochore**) :

$$dQ_v = C_v dT \quad \Delta Q_v = \int C_v dT$$

A Pression Constante (transformation **isobare**) :

$$dQ_p = C_p dT \quad \Delta Q_p = \int C_p dT$$

C_p et C_v sont des coefficients appelés capacité calorifique

Deux systèmes différents peuvent être utilisés :

molaire (C_p en $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ou **massique** (C_p en $J \text{ g}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Les expressions précédentes concernent la quantité de chaleur correspondant à 1 mole ou 1 g de substance.

Si les quantités de matières mise en jeu sont différentes on devra bien sur en tenir compte !

Cas particulier : Changement d'état

La quantité de chaleur ΔQ_p reçue par un système , à pression constante , peut entraîner un changement d'état physique , sans changement de température

Exemples : Fusion - Vaporisation - Sublimation

L : chaleur latente du changement d'état considéré dans ces conditions de température et de pression
en J.kg^{-1} ou en J.mol^{-1}

m ou n : masse du corps en kg ou quantité de matière en mole qui change d'état au cours du processus ,.

$$\Delta Q_p = m L \quad \Delta Q_p = n L$$

L est l'enthalpie de changement d'état notée aussi ΔH^0

Travail = énergie mécanique

ΔW est la quantité de travail mise en jeu au cours de la transformation. On ne considère que le travail contre les forces de pression

$$dW = - P dV \qquad \Delta W = \int - P dV$$

Expression de l'énergie interne U :

$$dU = dQ - PdV \qquad \Delta U = \Delta W + \Delta Q$$

Unité de U : J mol⁻¹

Fonction Enthalpie H

Cette fonction est aussi une fonction d'état .

La variation ΔH de cette fonction pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Cette fonction Enthalpie est définie par :

$$H = U + PV \quad dH = dU + PdV + VdP$$

$$dH = dQ - PdV + PdV + VdP \quad dH = dQ + VdP$$

Si la transformation est isobare $P = Cte$ et $dP = 0$

$$\text{soit } dH = dQ_P = C_p dT$$

ΔH correspond donc à la quantité de chaleur mise en jeu quand la réaction est effectuée à pression constante ce qui le plus souvent le cas. $\Delta H = Q_p$

Par convention :

*** pour une réaction endothermique qui absorbe de la chaleur le ΔH correspondant est positif.**

*** pour une réaction exothermique qui dégage de la chaleur le ΔH correspondant est négatif.**

Unité de H : J mol^{-1}

Deuxième principe de la thermodynamique:

Fonction entropie S

On définit la fonction entropie S par :

$$dS = dQ / T \quad \Delta S = \int dQ / T \quad \text{Unité de S : J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Cette fonction est aussi une fonction d'état.

La variation ΔS de cette fonction pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

A pression constante : $dS = dQ_p / T = C_p dT / T$

L'entropie est une mesure du désordre du système : si le désordre augmente S augmente et $\Delta S > 0$, si le désordre diminue S diminue et $\Delta S < 0$.

Deuxième principe de la thermodynamique :

L'entropie d'un système isolé qui n'échange rien avec l'extérieur ne peut que croître.

*L'entropie et le désordre de l'univers ne peuvent qu'augmenter.
Pour mettre de l'ordre quel part on est toujours obligé de créer un plus grand désordre autre part.*

Evolution d 'un système

Fonction Enthalpie Libre G :

On définit la fonction enthalpie libre ou énergie de Gibbs G

$$G = H - TS \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Unité de G : J mol}^{-1}$$

Cette fonction est aussi une fonction d'état. La variation ΔG de cette fonction pour passer d'un état à l'autre ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système et pas du chemin parcouru.

Cette fonction G est utilisée pour prévoir comment va évoluer un système à pression constante.

La variation d'enthalpie libre ΔG d'une transformation spontanée est toujours négative.

Application aux réactions chimiques – Thermochimie

Soit la réaction chimique :



On peut définir un $\Delta_R H$ un $\Delta_R S$ et un $\Delta_R G$ pour cette réaction.

Critères d'évolution (à P=Cte)

Si $\Delta_R G > 0$:

transformation thermodynamiquement défavorisée

Réaction non spontanée

Si $\Delta_R G < 0$

transformation thermodynamiquement favorisée

Réaction spontanée

Si $\Delta_R G = 0$:

On est à l'état d'équilibre il n'y a pas d'évolution du système.

On se place très généralement dans les conditions standard à $P = 1$ bar, la température est très souvent prise égale à 298 K (25 °C)

Dans ces conditions, on définit des valeurs standard de ΔH , ΔS et ΔG qu'on note avec un 0 en exposant à droite pour standard et un R en indice à droite pour réaction :

$$K(25^\circ\text{C}), \Delta_R G^0_{298}, \Delta_R H^0_{298}, \Delta_R S^0_{298}$$

Expression de $\Delta_R G$

On peut montrer que :

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$$

Q_R est le “ monôme des activités ” : $Q_R = \prod a_i^{v_i}$

$$a A + b B = c C + d D : Q_R = (a_C^c a_D^d) / (a_A^a a_B^b)$$

T = température absolue en Kelvins (K) : $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$

R = Constante des gaz parfait = $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

L'expression de Q_R est identique à celle de K_R déjà rencontré si ce n'est que les activités utilisées sont les activités initiales au moment du mélange et non comme pour K_R les activités à l'équilibre.

Il existe une relation directe entre K_R et ΔG^0_R :

$$\Delta G^0_R = -R T \ln(K_R)$$

En effet

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$$

A l'équilibre chimique on a :

$$Q_R = K_R \text{ et } \Delta_R G = 0 \quad \text{soit } 0 = \Delta_R G^0 + RT \ln K_R$$

K_R est une constante qui ne dépend que de la température.

Variations de H, S et G et K avec la température (à P = cte):

Variation de H

$$dH = C_p dT \quad : \quad \Delta_R H^0 = \int \Delta_R C_p^0 dT$$

$$\Delta_R C_p^0 = \sum \nu_i C_{p,i}^0 = c C_{p,C}^0 + d C_{p,D}^0 - a C_{p,A}^0 - b C_{p,B}^0$$

En général on fait l'approximation de considérer que les $C_{p,i}^0$ sont indépendants de T.

On obtient alors après intégration :

$$\Delta_R H(T) = \Delta_R H(T_0) + \Delta_R C_p (T - T_0)$$

$$\Delta_R H^0(T) = \Delta_R H^0(T_0) + \Delta_R C_p^0 (T - T_0) \text{ (Loi de Kirschhoff)}$$

En fait on fait très souvent l'approximation de négliger la variation de H avec T

Variation de S : $dS = C_p dT / T$

Par intégration en considérant les C_p constants on obtient :

$$\Delta_R S(T) = \Delta_R S(T_0) + \Delta_R C_p \ln (T / T_0)$$

En fait on fait très souvent l'approximation de négliger la variation de S avec T

Variation de G :

Si on fait l'approximation de négliger les variations de H et S avec T on obtient très facilement :

$$\Delta_R G(T) = \Delta_R H - T \Delta_R S$$

Variation de K_R avec T :

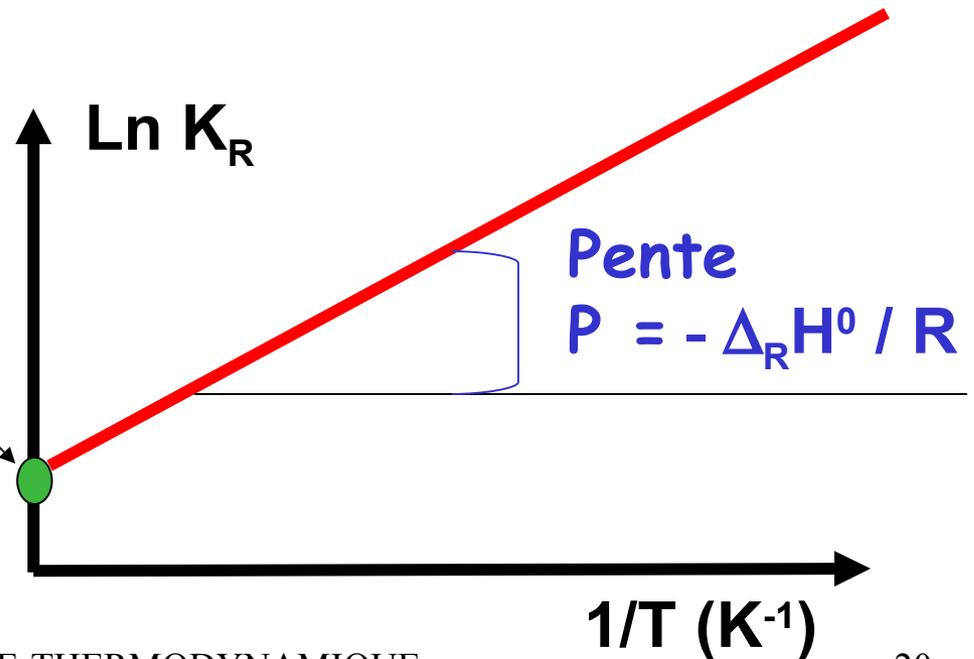
$$\Delta_R G^0(T) = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0 = -R T \ln K_R$$

$$\ln K_R = -\Delta_R H^0 / R T + \Delta_R S^0 / R$$

Si on porte $\ln K_R$ en fonction de $1/T$ on obtient directement les valeurs de $\Delta_R H^0$ et $\Delta_R S^0$

Ordonnée à l'origine

$$O = \Delta_R S^0 / R$$



Il suffit donc de connaître la valeur de K_R à deux températures différentes pour connaître $\Delta_R H^0$ et $\Delta_R S^0$

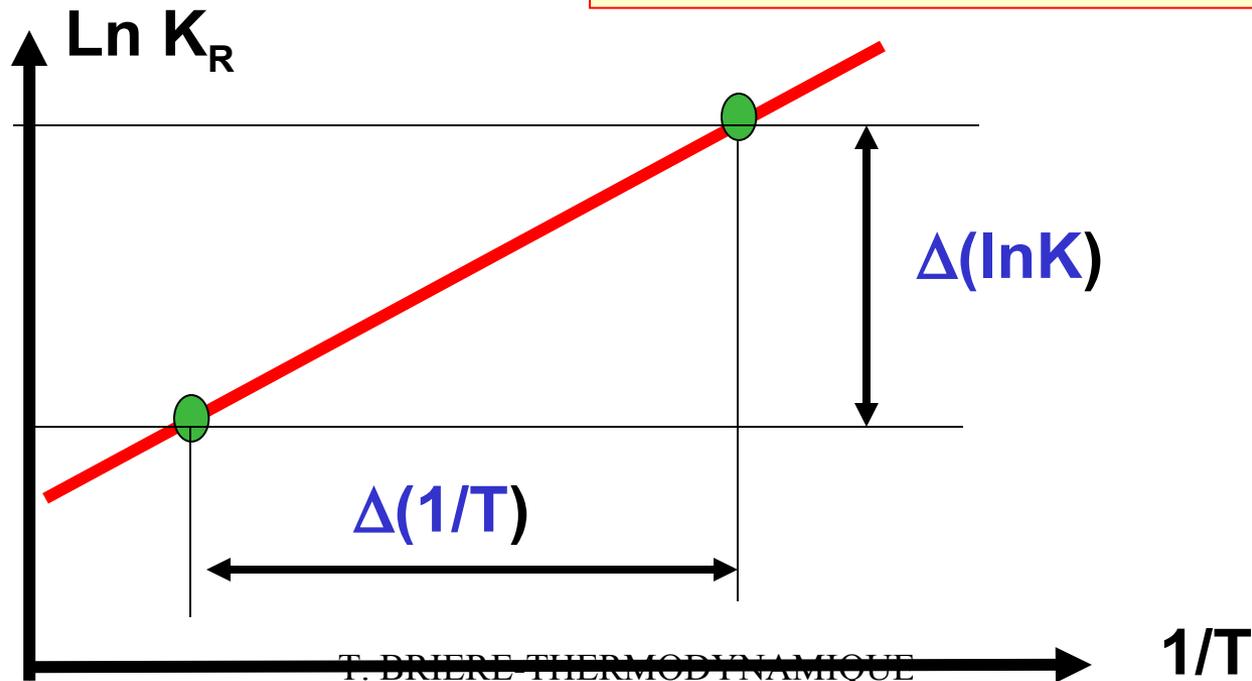
Pente : $P = -\Delta_R H^0 / R = \Delta(\ln K) / \Delta(1/T)$

$$\Delta_R H^0 = -R \Delta(\ln K) / \Delta(1/T)$$

Connaissant $\Delta_R H^0$ on peut ensuite facilement calculer $\Delta_R S^0$

$$-RT \ln K = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

$$\Delta_R S^0 = R \ln K + \Delta_R H^0 / T$$



Evolution d'un système chimique

$$\Delta_R G = \Delta_R G^0 + RT \ln Q_R$$

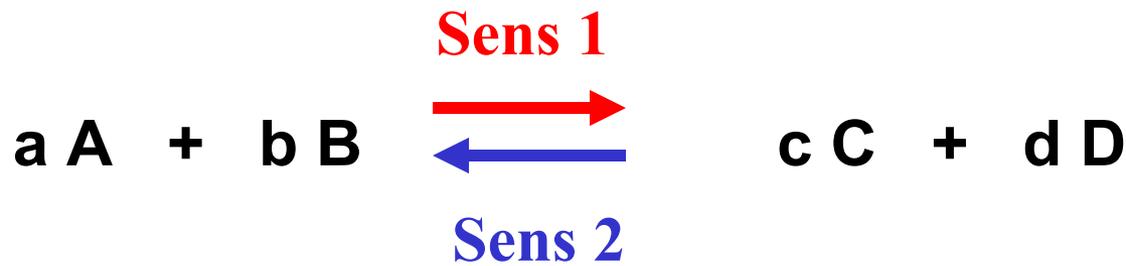
$$\Delta_R G^0 = - RT \ln K_R$$

$$\Delta_R G = - RT \ln K_R + RT \ln Q_R$$

$$\Delta_R G = RT \ln (Q_R / K_R)$$

Pour prévoir comment va évoluer un équilibre chimique sous l'effet d'un paramètre expérimental :

Variation de température, de pression ou modification du nombre de mole d'un des constituants



Il suffira de regarder comment varie Q_R au cours de la modification étudiée :

Si Q_R diminue $\Delta_R G$ diminue et donc l'équilibre se déplace dans le sens 1.

Si Q_R augmente $\Delta_R G$ augmente et donc l'équilibre se déplace dans le sens 2.

Si Q_R ne varie pas $\Delta_R G$ ne varie pas et donc l'équilibre reste inchangé.

Cette méthode calculatoire de prévision est infaillible mais il existe une méthode qualitative plus rapide d'utilisation.

Principe de Le Chatelier

Il s'agit d'une loi de modération :

Un équilibre cherche toujours à s'opposer aux variations qu'on veut lui imposer.

Ainsi, si on ajoute un corps l'équilibre va généralement se déplacer dans le sens de disparition de ce corps.

Inversement si on élimine un corps l'équilibre va se généralement déplacer dans le sens de formation de ce corps.

Il existe néanmoins des cas particuliers où l'utilisation de ce principe est délicate et peut être source d'erreurs.

En revanche, ce principe permet de prévoir à coups sur l'influence de la pression et celle de la température sur un équilibre.

Influence de la Température

$$\ln K_R = - \Delta_R H^0 / R T + \Delta_R S^0 / R$$

On peut écrire cette relation sous la forme différentielle
on dérive par rapport à T :

$$[d (\ln K_R) / dT] = \Delta_R H^0 / R T^2$$

Loi de Vant'Hoff

Cette relation permet de prévoir facilement l'influence de T sur un équilibre.

RT² est un terme obligatoirement positif.

$$\left[\frac{d(\ln K_R)}{dT} \right] = \frac{\Delta_R H^0}{R T^2}$$

$$R T^2 > 0$$

Si $\Delta_R H^0 < 0$ - Réaction exothermique : $d \ln K_R$ et dT sont de signes contraires donc si T augmente K_R diminue (et inversement).

Si $\Delta_R H^0 > 0$ - Réaction endothermique : $d \ln K_R$ et dT sont de même signes donc si T augmente K_R augmente (et inversement).

Une élévation de température favorise donc le sens correspondant à la réaction endothermique.

Inversement, un abaissement de température favorise le sens correspondant à la réaction exothermique.

Tout se passe donc comme si l'équilibre cherchait à s'opposer à la variation de T c'est le principe de Le Chatelier.

Si une réaction possède un $\Delta_R H^0$ nul, la température est sans influence sur l'équilibre.

Influence de la Pression

Dans le cas où la réaction n'est pas effectuée à pression constante le principe de Le Chatelier permet de prévoir l'effet d'une variation de pression sur l'équilibre :

L'équilibre cherche à s'opposer à la variation de pression :

**** si P augmente l'équilibre cherche à la faire diminuer en se déplaçant dans le sens de diminution du nombre de mole gazeuses.***

**** si P diminue l'équilibre cherche à la faire augmenter en se déplaçant dans le sens de l'augmentation du nombre de mole gazeuses.***

**** si au cours de la réaction le nombre de mole gazeuse ne varie pas, la pression est sans influence sur l'équilibre.***

Calculs de grandeurs thermodynamiques :

Réaction de formation standard d'un corps pur :

C'est la réaction qui conduit à la formation d'une mole du corps pur dans son état standard sous $P = 1$ bar et à la température considérée à partir des corps simples qui le compose pris eux aussi, dans leur état standard sous $P = 1$ bar et à la température considérée. L'état standard correspondant à l'état le plus stable.

(Dans 99 % des cas on se place à $T = 298$ K.)

Exemples (à 298 K)

Acide acétique CH_3COOH



Acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:

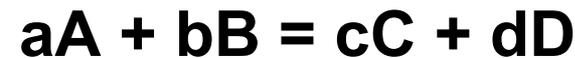


Pour ces réactions standards de formation on définit des enthalpies de formation standard $\Delta_f H^0$, des entropies de formation standard S_f^0 , et des enthalpies libres de formation standard $\Delta_f G^0$.

Ces grandeurs sont données dans des tables pour tous les corps.

On les utilise pour calculer facilement les grandeurs thermodynamiques associées aux réactions chimiques par la relation suivante :

$$\Delta_R X^0 = \sum \nu_i \Delta_f X^0$$



$$\Delta_R H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H^0 = c \Delta_f H^0 (C) + d \Delta_f H^0 (D) - a \Delta_f H^0 (A) - b \Delta_f H^0 (B)$$

$$\Delta_R S^0 = \sum \nu_i S_f^0 = c S_f^0 (C) + d S_f^0 (D) - a S_f^0 (A) - b S_f^0 (B)$$

$$\Delta_R G^0 = \sum \nu_i \Delta_f G^0 = c \Delta_f G^0 (C) + d \Delta_f G^0 (D) - a \Delta_f G^0 (A) - b \Delta_f G^0 (B)$$

Remarque : pour les corps qui sont déjà dans leur état standard l'enthalpie de formation est par définition nulle : $O_2(g)$ - $H_2(g)$ - $Fe(s)$ - $Cl_2(g)$ - $S(s)$ - $Br_2(l)$ etc

Exemple d'utilisation



$$\Delta_{\text{R}} \text{H}^0_{298} = \Delta_{\text{f}} \text{H}^0_{298} \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \Delta_{\text{f}} \text{H}^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{l}) - \Delta_{\text{f}} \text{H}^0_{298} \text{CH}_4 (\text{g}) - 2 \Delta_{\text{f}} \text{H}^0_{298} \text{O}_2 (\text{g})$$

$$\Delta_{\text{R}} \text{S}^0_{298} = \Delta_{\text{f}} \text{S}^0_{298} \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \Delta_{\text{f}} \text{S}^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{l}) - \Delta_{\text{f}} \text{S}^0_{298} \text{CH}_4 (\text{g}) - 2 \Delta_{\text{f}} \text{S}^0_{298} \text{O}_2 (\text{g})$$

$$\Delta_{\text{R}} \text{G}^0_{298} = \Delta_{\text{f}} \text{G}^0_{298} \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \Delta_{\text{f}} \text{G}^0_{298} \text{H}_2\text{O} (\text{l}) - \Delta_{\text{f}} \text{G}^0_{298} \text{CH}_4 (\text{g}) - 2 \Delta_{\text{f}} \text{G}^0_{298} \text{O}_2 (\text{g})$$

Données des tables :

$\Delta_{\text{f}} \text{H}^0_{298}$	$\text{CO}_2 (\text{g})$	$\text{CH}_4 (\text{g})$	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-74,8	-285,2

$$\Delta_{\text{R}} \text{H}^0_{298} = -393,5 + 2 * -285,2 + 74,8 = -889,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Energies de liaison :

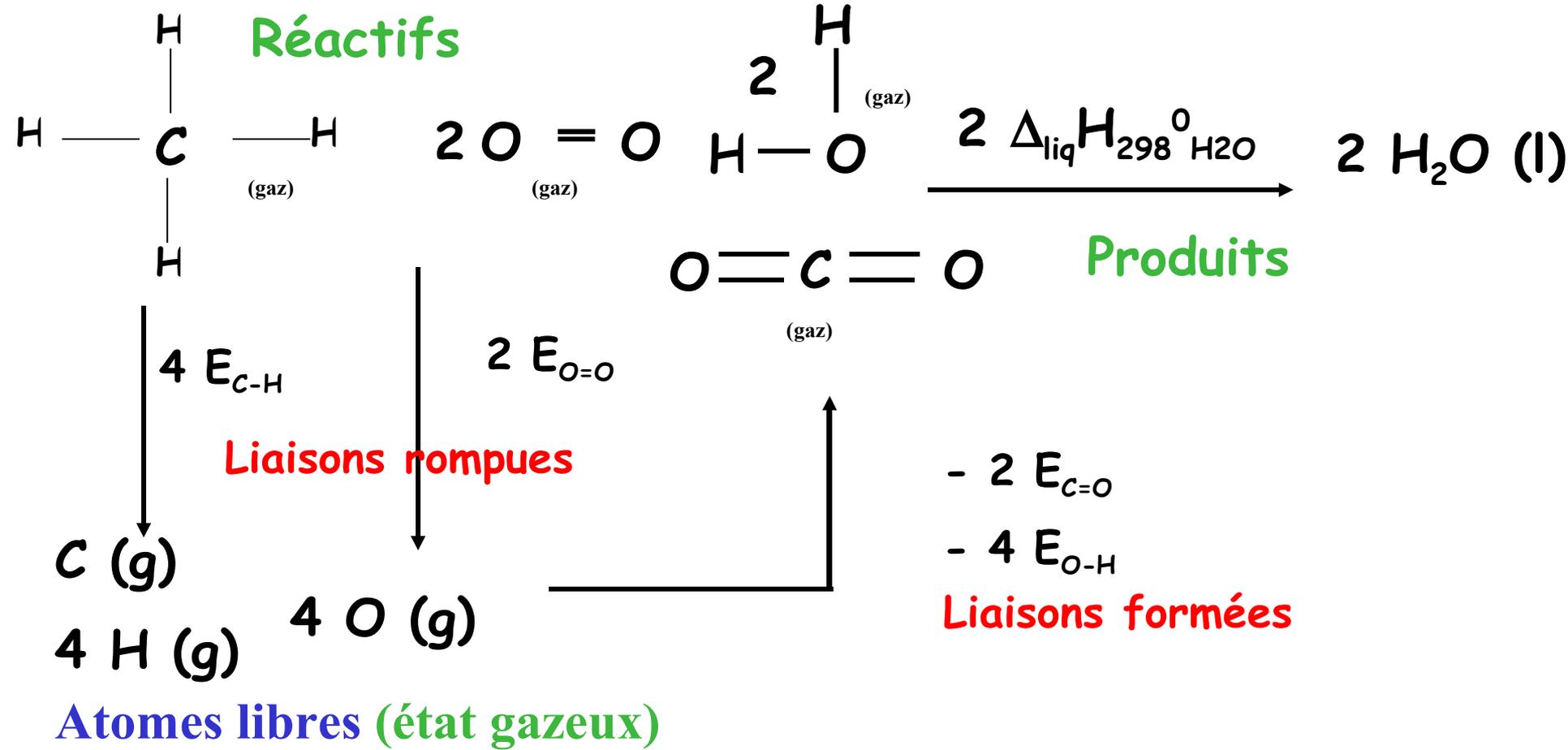
On définit l'énergie de dissociation d'une liaison chimique comme l'énergie qu'il faut fournir pour casser cette liaison. Cette grandeur est positive puisqu'il faut fournir de l'énergie. Des tables donnent des valeurs moyennes de ces énergies de liaison.

On utilise ces valeurs pour évaluer facilement les $\Delta_R H^0$.

$$\Delta_R H^0 = \sum E_i \text{ rompues} - \sum E_i \text{ créés}$$

Attention : pour pouvoir utiliser cette formule tous les corps doivent être à l'état gazeux.

En réalité l'énergie d'une liaison n'est pas rigoureusement la même dans tous les composés. On utilise donc des valeurs moyennes, En général, le résultat obtenu est néanmoins une bonne approximation



$$\Delta_{\text{R}} H_{298}^{\circ} = 4 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{O=O}} - 2 E_{\text{C=O}} - 4 E_{\text{O-H}} + 2 \Delta_{\text{liq}} H_{298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}$$

$$\Delta_{\text{R}} H^{\circ}_{298} = 4 E_{\text{C-H}} + 2 E_{\text{O=O}} - 2 E_{\text{C=O}} - 4 E_{\text{O-H}} + 2 \Delta_{\text{liq}} H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Données des tables

$$\Delta_{\text{vap}} H^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = 44,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Energies moyennes des liaisons en kJ.mol⁻¹

$$\text{O} \text{ — } \text{H} \quad 463 \quad \text{C} = \text{O} \quad 724$$

$$\text{O} = \text{O} \quad 464 \quad \text{C} \text{ — } \text{H} \quad 415$$

$$\Delta_{\text{R}} H^{\circ}_{298} = 4 * 415 + 2 * 464 - 2 * 724 - 4 * 463 + 2 * - 44,1$$

$$\Delta_{\text{R}} H^{\circ}_{298} = - 800 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Résultat obtenu par utilisation des $\Delta_{\text{R}} H^{\circ}_{298}$: -889 kJ.mol⁻¹

Le résultat obtenu est une bonne approximation à 10% près

Cette méthode simple permet d'évaluer facilement l'ordre de grandeur des enthalpies de réactions.

Combinaison linéaires de réactions chimiques

On peut combiner entre elles des réactions dont le $\Delta_R X^0$ pour en déduire le $\Delta_R X^0$ de réactions inconnues

Quelques règles de base :



Renverser la réaction change le signe de $\Delta_R X^0$



Multiplier une réaction par un coefficient multiplie $\Delta_R X^0$ par le même coefficient



Si une réaction est la somme de deux autres réactions son $\Delta_R X^0$ est la somme des deux $\Delta_R X^0$

En combinant habilement ces trois règles on peut traiter tous les cas de figures sans passer par l'utilisation de cycles thermodynamiques explicites.

Exemple d'utilisation

$$R_1 : A + 2 E = 2 F \quad \Delta_R X^0_1 = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$R_2 : 1/2 F + 1/2 A = D \quad \Delta_R X^0_2 = -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$R_3 : 3 F = B \quad \Delta_R X^0_3 = -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$R_4 : 2 E + 2 D = B \quad \Delta_R X^0_4 = ??? \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$R_4 = R_1 - (2 * R_2) + R_3 \quad \text{Vérification}$$

$$\cancel{A} + 2 E + \cancel{2 D} + \cancel{3 F} = \cancel{2 F} + \cancel{F} + \cancel{A} + B$$

$$\Delta_R X^0_4 = \Delta_R X^0_1 - 2 \Delta_R X^0_2 + \Delta_R X^0_3 \quad 2 E + 2 D = B$$

$$\Delta_R X^0_4 = 100 + 100 - 100 = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$$