

La thermochimie

Introduction

La thermochimie est une discipline qui s'est développée au début du XIX^{ème} siècle avec l'avènement des machines thermiques et leur transformation de l'énergie libérée. Un exemple est la réaction de combustion du carbone qui libère de l'énergie sous formes mécanique et électrique. La thermochimie est le pont entre la chimie et la thermodynamique et elle découle principalement des deux premiers principes de la thermodynamique s'appliquant aux réactions chimiques. La thermochimie étudie l'évolution énergétique qui accompagne les réactions chimiques susceptibles de libérer de l'énergie sous forme de chaleur ou de transferts thermiques. Les transformations chimiques peuvent être :

1. Endothermique : Il y a une absorption de chaleur par le système réactionnel (chaleur > 0).
2. Exothermique : Il y a libération de chaleur par le système vers l'extérieur (chaleur < 0).

Les objectifs sont :

1. D'établir et de déterminer la chaleur d'une réaction
2. D'établir et de déterminer la chaleur de formation
3. D'énoncé la loi de Hess (cycle)
4. D'énoncé la loi de Kirchhoff
5. Définir le concept de température de flamme
6. D'énoncé le troisième principe de la thermodynamique
7. De déterminer la variation d'entropie d'une réaction

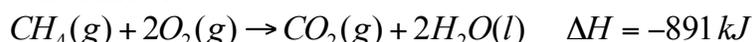
1- Chaleurs de réaction

La thermochimie étudie l'évolution énergétique qui accompagne les réactions chimiques. En employant les conventions habituelles, la chaleur de réaction ainsi mise en jeu est positive si la réaction est endothermique et négative si la réaction est exothermique.

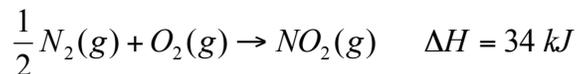
La quantité de chaleur absorbée ou dégagée au cours d'une réaction chimique dépend des conditions dans lesquelles la réaction s'effectue. Par exemple, la combustion d'une mole de méthane dégage 884 kJ de chaleur lorsqu'elle se produit dans un récipient fermé, c'est-à-dire, à volume constant, tandis qu'elle dégage 891 kJ de chaleur lorsqu'elle se produit à pression constante (1 atm). De même, la réaction de synthèse du NO_2 absorbe 35 kJ lorsqu'elle se produit à volume constant, tandis qu'elle absorbe 34 kJ à pression constante. Lorsque la réaction s'effectue à volume ou à pression constants, la chaleur correspond, respectivement, à la variation d'énergie interne (ΔU) et à la variation d'enthalpie (ΔH). Comme U et H sont des variables d'états, la chaleur échangée dans ces conditions dépend seulement des états initial et final de la réaction.

Dans la pratique, les réactions s'effectuent le plus souvent sous pression constante puisque les systèmes réagissant sont habituellement soumis à la pression atmosphérique et, par conséquent, c'est l'énergie dégagée ou absorbée à pression constante qu'on utilise (la variation d'enthalpie). Les conventions de signe sont telles que ΔH est négatif lorsque le système fournit de l'énergie (chaleur) au milieu extérieur (exothermique) et ΔH est positif lorsque le système reçoit de l'énergie (chaleur) au milieu extérieur (endothermique). Dans le cas des réactions mentionnées précédemment, cela se traduit par l'écriture suivante :

Combustion du méthane :



Synthèse du NO_2 :



Le dégagement ou l'absorption d'énergie au cours d'une réaction chimique est presque entièrement dû au fait que la somme des énergies des liaisons détruites diffère de la somme des énergies de liaison reformées. Ainsi, lorsqu'une réaction dégage de l'énergie, c'est-à-dire lorsque ΔH est négatif, c'est parce que la quantité d'énergie dégagée par la formation des liaisons dans les molécules des produits est plus grande que la quantité d'énergie absorbée par la rupture des liaisons dans les molécules des réactifs. Une autre contribution à la variation d'enthalpie c'est la variation de volume du système. Une diminution de volume contribue à une augmentation de l'enthalpie puisqu'il y a du travail fourni

au système. Si le volume augmente la contribution à la variation d'enthalpie sera négative : le système fournit du travail à l'extérieur.

Il faut mentionner également que le ΔH d'une réaction varie avec la température, ce qui correspond en partie aux variations des énergies de liaison avec la température. De façon rigoureuse, la valeur du ΔH d'une réaction doit donc être accompagnée de la température à laquelle la réaction a été effectuée ; dans les tables, ce sont généralement des valeurs de ΔH à 298 K que l'on retrouve : ces valeurs représentent la quantité de chaleur dégagée ou absorbée au cours de la réaction effectuée sous une pression constante, les réactifs se trouvant initialement à 298 K et les produits étant aussi ramenés à 298 K.

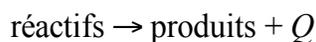
Lorsqu'on dit qu'une réaction est effectuée à température constante, par exemple T , cela signifie que l'état initial est caractérisé par les réactifs à température T et que l'état final est caractérisé par les produits à la température T également. Il n'est pas nécessaire que la température soit restée constante durant toute la réaction, c'est d'ailleurs rarement le cas, la température va varier. Il faut simplement que les produits aient été ramenés à la même température que les réactifs. Autrement dit, la réaction est monotherme. Par exemple, lors de l'oxydation du carbone (graphite) menant à la formation du dioxyde de carbone à pression constante (équation ci-dessous), l'état sous lequel les substances réagissent ensemble doit être précisé. Dans ce cas, la variation d'enthalpie accompagnant la réaction est négative, alors la réaction est exothermique.



De plus, en vertu du premier principe de la thermodynamique, la chaleur mise en jeu lors d'une réaction à volume ou à pression constants est égale et de signe contraire à la réaction inverse. Il s'agit de la **loi de Lavoisier ou Laplace**.

L'estimation des chaleurs de réaction est une mesure calorimétrique classique : le récipient contenant le mélange est soit fermé (ex : bombe calorimétrique pour des mesures à volume constant) ou soit ouvert pour les mesure à pression constante. Dans ce dernier on l'entoure d'une masse d'eau connue dont la température permet de définir à quelle température la mesure a été faite.

Alors, soit ΔT , la variation de température lorsque la réaction est terminée et C la capacité calorifique de l'ensemble eau-calorimètre, on a $Q = -C\Delta T$. Toute réaction chimique implique de la chaleur :



où Q peut être négatif ou positif, si $Q > 0$, la réaction est endothermique (absorbe de la chaleur), si $Q < 0$, elle est exothermique (dégage de la chaleur). Comme la plupart des réactions chimiques sont conduites à pression constante :

$$Q = \Delta_r H$$

Et l'enthalpie de réaction est donnée par :

$$\Delta_r H = H_{\text{produits}} - H_{\text{réactifs}}$$

Ce qui est appelé « réactifs » constitue l'état initial de la réaction et ce qui est appelé « produits » constitue l'état final de la réaction. Comme l'enthalpie est une variable extensive, on a aussi :

$$H_{\text{produits}} = \sum_{(\text{produits})} \nu_i H_{\text{mol},i}$$

où ν_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce « produit » i , et $H_{\text{mol},i}$ son enthalpie molaire. Il en est de même pour les « réactifs » :

$$H_{\text{réactifs}} = \sum_{(\text{réactifs})} \nu_j H_{\text{mol},j}$$

2- Chaleurs de formation (enthalpies de formation standard)

Les chaleurs de formation sont égales à la différence entre l'enthalpie du composé et celle de ses éléments. L'enthalpie est une grandeur dont on ne peut mesurer les variations, toutefois, comme il est commode de pouvoir associer une enthalpie à chaque substance, on fixe arbitrairement à zéro l'enthalpie de chaque élément pris dans son **état standard** et sous sa **forme la plus stable**, il s'agit de **l'état de référence**. Le qualificatif standard s'applique aussi bien aux substances élémentaires (corps simples) qu'aux corps composés et signifie que le système est à la pression de 1 bar. Il suppose en outre que l'on se réfère à une température fixée. On utilise en générale la température de 25°C (298 K), car c'est à cette température que sont fournies les données thermodynamiques dans les tables usuelles. Le qualificatif état de référence signifie :

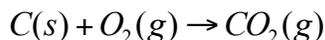
- Pour une **solide** ou un **liquide** : dans sa forme la plus stable à la température de référence sous une pression de 1 bar.
- Pour un **gaz** : le gaz parfait sous une pression de 1 bar.
- Pour une **solution** : la solution idéal à 25°C de molarité 1 M (1 mole de soluté par litre de solution).

Par exemple, la forme la plus stable du carbone à la pression de 1 bar et à la température de 25°C est le graphite. Le O₂ est la forme la plus stable de l'élément oxygène (qui existe aussi sous la forme de O et de O₃) à la pression de 1 bar et à la température de 25°C, il constitue donc l'état standard de référence de l'oxygène.

Une fois ces conventions admises, on peut comparer le niveau d'enthalpie des divers composés par l'intermédiaire de leur enthalpie de formation standard. L'enthalpie de formation standard ou chaleur de formation d'un composé, symbolisée par $\Delta_f H^0$ ou ΔH_f^0 , est égale par définition au ΔH de la réaction effectuée à température constante, au cours de laquelle on obtient ce composé dans son état standard à partir de ses éléments dans leur état de référence. On trouve habituellement dans les tables les enthalpies de formation standard à 298 K que l'on note $\Delta_f H_{298}^0$.

Par exemple, l'enthalpie de formation standard de CO₂ à 298 K, $\Delta_f H_{CO_2}^0$, est le ΔH de la réaction effectuée à 298 K et au cours de laquelle les réactifs aux

conditions standards de référence se transforment en produit aux conditions standards par la réaction suivante :



On donne dans le Tableau 1 les valeurs des enthalpies de formation molaire standard à 298 K d'un certain nombre de composés. Comme on peut constater, la gamme des valeurs est assez étendue : il y a des composés dont l'enthalpie de formation standard est très fortement négative et il y en a d'autres dont l'enthalpie de formation standard atteint même des valeurs positives. De façon générale, on peut considérer que la valeur de l'enthalpie standard d'un composé figurant dans les tables thermodynamiques constitue une estimation, sous 1 bar et à 298 K, du degré de stabilité de ce composé par rapport à ses éléments. En effet, en vertu de la tendance vers l'énergie minimum, plus l'enthalpie de formation standard est négative plus ce composé devrait être stable par rapport à ses éléments non combinés. Ainsi on peut s'attendre à ce que le CO_2 soit plus stable que le CO aux conditions standard et à la température de 298 K, ce qui est effectivement le cas. De même, on peut s'attendre à ce que le H_2O soit plus stable que le H_2O_2 aux conditions standards (et à la température 298 K), ce qui est également le cas. Ce raisonnement est toutefois approximatif car il faut tenir compte du terme d'entropie dont il sera question plus loin.

En résumé, on appelle **enthalpie standard** (molaire) H^0 d'une substance l'**enthalpie de formation** de cette substance dans son état **standard**, c'est-à-dire, sous sa forme stable à $p = 1$ bar, et à T fixée, généralement $T = 298,15$ K, à partir des éléments, pris dans leur état de référence. On dit que l'**enthalpie standard de référence des éléments** est nulle par convention. L'**enthalpie standard d'une réaction** s'obtient par :

$$\Delta_r H^0 = H^0_{\text{produits}} - H^0_{\text{réactifs}}$$

Par définition même d'enthalpie standard on a en particulier pour la réaction de formation de tout composé A à partir de ces éléments à leur état de référence :

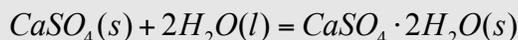
$$\Delta_f H^0(A) = H^0_A$$

Exemple 1

L'enthalpie de formation, $\Delta_f H^0$ de l'anhydrite (CaSO_4) est donnée par :

$$\Delta_f H^0_{\text{CaSO}_4(s)} = H^0_{\text{CaSO}_4(s)} - H^0_{\text{Ca}(s)} - H^0_{\text{S}(s)} - 2H^0_{\text{O}_2(g)}$$

Aucune des enthalpies individuelles n'est déterminable, mais les variations d'enthalpie peuvent être évaluées par la calorimétrie. Elles sont compilées dans les tables thermodynamiques. Une fois les enthalpies de formation connues, il est possible de déterminer l'enthalpie d'une réaction. Par exemple, dans le cas de la formation du gypse on a :



$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)} - \Delta_f H^0_{\text{CaSO}_4(s)} - 2\Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}(l)}$$

$$\Delta_r H^0 = H^0_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(s)} - H^0_{\text{CaSO}_4(s)} - 2H^0_{\text{H}_2\text{O}(l)}$$

$$\Delta_r H^0 = -2022,63 \text{ kJ/mol} - (-1434,11 \text{ kJ/mol}) - 2(-285,83 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_r H^0 = -16,86 \text{ kJ/mol}$$

Fin de l'exemple 1**Exemple 2 : lecture des tables**

a) On trouve $\Delta_f H^0_{\text{CH}_4} = -71,81 \text{ kJ/mole}$. Ceci représente l'enthalpie de la réaction (exothermique) suivante :



à 298,15 K et sous $p = 1$ bar. On dit aussi que l'enthalpie standard du méthane est -71,81 kJ/mole.

b) La donnée $\Delta_{\text{vap}} H^0_{\text{CH}_4, T_{\text{eb}}} = +8,18 \text{ kJ/mole}$ est l'enthalpie standard de la transformation de phase liquide \rightarrow phase gazeuse à la température d'ébullition $T_{\text{eb}} = 111,7$ K du méthane :



Ceci signifie aussi que la condensation du méthane $\text{CH}_4(g) \rightarrow \text{CH}_4(l)$, à la même température et sous pression de 1 bar, est exothermique et que son enthalpie standard de condensation vaut -8,18 kJ/mole.

Fin de l'exemple 2

Tableau 1

Enthalpies de formation standard ($\Delta H_{f,298}^0$) et enthalpies libres de formation standard ($\Delta G_{f,298}^0$) de quelques atomes et composées en kJ mol^{-1} à 298 K. Dans les symboles $\Delta H_{f,298}^0$ et $\Delta G_{f,298}^0$, l'indice supérieur indique la pression de 1 bar, l'indice inférieur indique qu'il s'agit d'enthalpies ou d'enthalpies libres de formation à la température de 298 K. On trouve dans la littérature des tableaux complets de données thermodynamiques ; parmi ces données se trouvent les enthalpies standard de formation des principaux composés, les enthalpies standard des changements de phase des différents corps, etc.

Composé	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$	Composé	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$	Composé	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$
Composés inorganiques								
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1670,2	-1576,8	$\text{HCl}(\text{g})$	-92,3	-95,3	$\text{NaBr}(\text{s})$	-360,1	
$\text{AgBr}(\text{s})$	-100,4	-96,9	$\text{HBr}(\text{g})$	-36,4	-53,4	$\text{NaI}(\text{s})$	-288,1	
$\text{AgCl}(\text{s})$	-127,1	-109,8	$\text{HI}(\text{g})$	26,4	1,6	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1131,4	-1048,1
$\text{AgI}(\text{s})$	-61,9	-66,2	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242,0	-228,8	$\text{NaOH}(\text{s})$	-426,9	
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	-31,1	-11,2	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286,0	-237,4	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$	-1385	-1267,3
$\text{BaCl}_2(\text{s})$	-858,9	-810,7	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g})$	-136,4	-105,6	$\text{NiO}(\text{s})$	-239,8	-211,8
$\text{BaCO}_3(\text{s})$	-1216,7	-1138,1	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-187,8	-120,5	$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,2	-16,5
$\text{BaO}(\text{s})$	-553,7	-525,3	$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20,6	-33,6	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	-314,5	-203
$\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$	-945,1		$\text{HgO}(\text{s})$	-90,9	-58,6	$\text{NO}(\text{g})$	90,4	86,6
$\text{BaSO}_4(\text{s})$	-1473,7	-1362,8	$\text{HgS}(\text{s})$	-58,2	-50,6	$\text{NO}_2(\text{g})$	33,9	51,3
$\text{C}(\text{diam.})$	1,9	2,9						
$\text{CaCl}_2(\text{s})$	-796,1	-748,4	$\text{KF}(\text{s})$	-562,8	-533,3	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9,2	97,9
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207,4	-1129,3	$\text{KCl}(\text{s})$	-436,1	-408,5	$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	82,1	104,2
$\text{CaO}(\text{s})$	-635,1	-603,5	$\text{KBr}(\text{s})$	-392,3	-379,3	$\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$	11,3	115,1
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	-986,5	-896,4	$\text{KI}(\text{s})$	-327,8	-322,4	$\text{O}_3(\text{g})$	142,7	163,2
$\text{CaSO}_4(\text{s})$	-1434,7	-1322,4	$\text{KClO}_3(\text{s})$	-391,3	-290	$\text{PbCl}_2(\text{s})$	-359,5	-314,2
$\text{CO}(\text{g})$	-110,5	-137,1	$\text{MgCl}_2(\text{s})$	-641,6	-592	$\text{PbO}(\text{s})$	-219,1	-189
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,7	-394,4	$\text{MgCO}_3(\text{s})$	-1096,2	-1012,5	$\text{PbO}_2(\text{s})$	-277,5	-217,4
$\text{CuO}(\text{s})$	-157,4	-129,7	$\text{MgO}(\text{s})$	-601,5	-569,7	$\text{PbCl}_2(\text{s})$	-287,1	-267,9
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-168,7	-146,1	$\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$	-924,9	-833,9	$\text{PCl}_3(\text{g})$	-375	-305
$\text{CuS}(\text{s})$	-53,2	-53,6	$\text{MgSO}_4(\text{s})$	-1285,4	-1171,1	$\text{PCl}_5(\text{g})$	-375	-305
$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-771,1	-662,0	$\text{MnO}(\text{s})$	-385,4	-363,1	$\text{SO}_2(\text{g})$	-296,8	-300,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-824,6	-742,5	$\text{MnO}_2(\text{s})$	-520,2	-465,3	$\text{SO}_3(\text{g})$	-395,9	-371,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-1118,8	-1015,8	$\text{NaF}(\text{s})$	-569,2	-541,2	$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910,7	-856,3
$\text{HF}(\text{g})$	-273,3	-275,3	$\text{NaCl}(\text{s})$	-411,2	-384,2	$\text{ZnO}(\text{s})$	-350,5	-320,5
						$\text{ZnS}(\text{s})$	-206,1	-201,4
Composés organiques								
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74,9	-50,8	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-201,3	-161,9	$\text{COCl}_2(\text{g})$	-223	-210,5
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226,8	209,3	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-238,7	-166,3	$\text{CS}_2(\text{l})$	87,9	63,6
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	52,3	68,1	$\text{CHCl}_3(\text{l})$	-131,8	-71,6	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-487,2	-392,5
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7	-32,9	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49,1	124,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	-235,4	-168,7
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-103,9	-23,5	$\text{CCl}_4(\text{g})$	-106,7	-64,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,7	-174,8
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ (n-butane)	-124,8	-15,7	$\text{CCl}_4(\text{l})$	-139,4	-68,6	$\text{HCN}(\text{g})$	130,6	120,1
Atomes gazeux								
$\text{Al}(\text{g})$	329,7	289,1	$\text{Ca}(\text{g})$	177,8	144,4	$\text{K}(\text{g})$	90,0	61,2
$\text{Ag}(\text{g})$	284,9	245,8	$\text{Cl}(\text{g})$	121,3	105,3	$\text{Mg}(\text{g})$	147,1	113,2
$\text{Ba}(\text{g})$	180	146,5	$\text{F}(\text{g})$	79,4	61,9	$\text{N}(\text{g})$	472,7	455,5
$\text{Br}(\text{g})$	111,9	82,4	$\text{H}(\text{g})$	218,0	203,3	$\text{Na}(\text{g})$	108,7	78,1
$\text{C}(\text{g})$	716,7	671,3	$\text{I}(\text{g})$	106,8	70,2	$\text{O}(\text{g})$	249,2	231,7

3- La loi de Hess

Pour utiliser les données tabulées sur les enthalpies standard de formation, de combustion et de changement de phase dans le calcul d'une enthalpie de réaction quelconque se produisant dans des conditions autres que les conditions standards, on fait appel au fait que l'enthalpie est une fonction d'état. Puisque l'énergie interne et l'enthalpie sont des variables d'état, la chaleur de réaction à volume et à pression constants est indépendante du nombre et de la nature des états intermédiaires. Supposons que la réaction $A \rightarrow B$ peut se décomposer en plusieurs étapes (C et D) comme sur la Figure 1, elles n'ont d'ailleurs pas à être nécessairement réalisables ni réelles (elles peuvent être idéales).

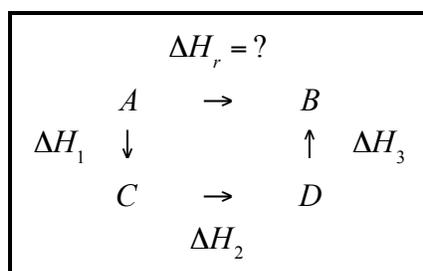


Figure 1 : Cycle de Hess

Alors, comme H est une variable d'état, on a :

$$\Delta_r H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

De façon plus générale, si une réaction peut se décomposer en N étapes numérotées $i = 1, 2, 3, \dots, N$, alors :

$$\Delta_r H = \sum_{i=1}^N \Delta H_i$$

Ainsi, on peut calculer la chaleur de réaction d'une réaction difficile à réaliser expérimentalement à travers le résultats de plusieurs réactions relativement faciles à réalisées en laboratoire.

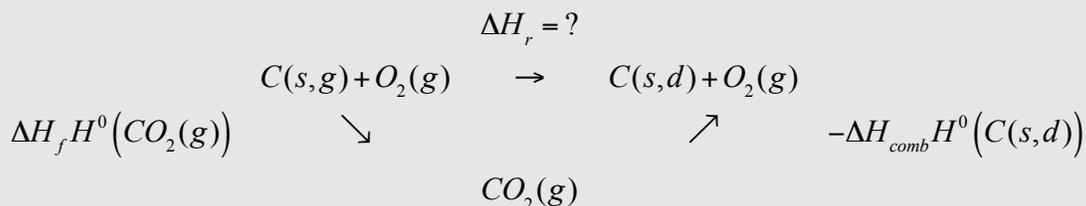
Exemple 3

Considérons la transformation du graphite en diamant :

$C(s, \text{graphite}) \rightarrow C(s, \text{diamant})$ dans des conditions standards normales de température et pression ($T = 298,15 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$). Calculer l'enthalpie de la transformation $\Delta_r H$.

Solution

Ce processus, impossible à réaliser (donc impossible à caractériser par la calorimétrie) dans ces conditions douces, peut être représenté par le cycle de Hess suivant :



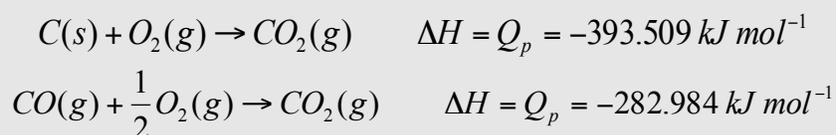
La première réaction de ce cycle est la formation de $CO_2(g)$ à partir de ses éléments (la forme standard du carbone est le graphite) pour laquelle on connaît l'enthalpie standard $\Delta H_1 = \Delta_f H^0(CO_2(g)) = -393,51 \text{ kJ/mol}$.

La seconde réaction dans le cycle est la réaction opposée à la combustion du diamant, donc $\Delta H_2 = -\Delta H_{comb} H^0(C(s,d))$. On trouve dans les tables l'enthalpie de combustion de divers composés organiques, dont le diamant : on y lit $\Delta H_{comb} H^0(C(s,d)) = -395,40 \text{ kJ/mol}$. Selon ce cycle de Hess l'enthalpie de la transformation graphite en diamant est

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^0 &= \Delta_f H^0(CO_2(g)) - \Delta_{comb} H^0(C(s,d)) \\
 &= -393,51 \text{ kJ/mol} - (-395,40 \text{ kJ/mol}) \\
 &= 1,89 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

Fin de l'exemple 3**Exemple 4**

Par exemple, le dioxyde de carbone peut être obtenu par oxydation du graphite (C) ou du monoxyde de carbone (CO) :



Par contre, le monoxyde de carbone est difficile à obtenir en laboratoire. Pour calculer l'enthalpie ou chaleur de formation du monoxyde de carbone on peut imaginer deux réactions d'oxydation facilement réalisables:



-



Ce qui a comme résultat :



Fin de l'exemple 4

4- La loi de Kirchhoff

On observe que la chaleur spécifique à pression constante dépend de la température. Cette dépendance se trouve expérimentalement. Une des expressions expérimentales est :

$$c_{m,p} = a + bT + cT^2$$

où a , b et c sont des coefficients caractéristiques de la substance (disponibles dans les tables thermodynamiques). Pour déterminer la variation de l'enthalpie on utilise la forme différentielle de cette variation :

$$dH = nc_{m,p}dT$$

En substituant, on obtient l'expression :

$$dH = n(a + bT + cT^2)dT$$

Si on veut déterminer le changement d'enthalpie ΔH due à un changement de température de T_1 à T_2 (qui est la quantité de chaleur nécessaire pour que le système passe de T_1 à T_2 à pression constante) on intègre l'équation ci-dessus entre les températures T_1 et T_2 . Alors,

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right]$$

Si les changements de température sont petits ou si la chaleur spécifique ne varie pas beaucoup avec la température (b et c petits), alors $c_{m,p} = a$, où a est une constante déterminée expérimentalement, et la variation d'enthalpie est proportionnelle à la variation de température :

$$\Delta H = nc_{m,p} \int_{T_1}^{T_2} dT = na(T_2 - T_1)$$

Les chaleurs spécifiques des réactifs et des produits peuvent être utilisées pour calculer les chaleurs de formation ou la variation d'enthalpie d'une réaction en connaissant cette chaleur à la température T_0 . Les calculs de ce type sont très utiles puisqu'ils éliminent le besoin de calculer expérimentalement le ΔH de la réaction à chaque température. La dépendance entre la variation d'enthalpie et la variation de température à pression constante est :

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Delta H)_p = \frac{\partial}{\partial T}(H_B)_p - \frac{\partial}{\partial T}(H_A)_p = (C_p)_B - (C_p)_A = \Delta C_p$$

où ΔC_p est la différence des capacités calorifiques du système aux états d'équilibre B et A . Dans le cas d'une réaction chimique, ΔC_p est la différence des capacités calorifiques des produits d'arrivée (produits) et de départ (réactifs).

Puisqu'il s'agit d'une réaction à p constante, on obtient finalement :

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p, \text{ formule de Kirchhoff}$$

$$\frac{d(\Delta H)_p}{dT} = \Delta C_p$$

Pour de fortes variations de température, nous aurons, si ΔC_p varie notablement avec T :

$$(Q_2)_p - (Q_1)_p = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

et si ΔC_p varie peu avec la température :

$$(Q_2)_p - (Q_1)_p = \Delta C_p \times (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = \Delta C_p \times (T_2 - T_1)$$

Si la pression est d'un bar on est en conditions standard et dans le cas d'une réaction on a :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T}\right)_p = \sum_{i(\text{produits})} \nu_i \left(\frac{\partial \Delta H_{m,i,\text{produits}}^0}{\partial T}\right)_p - \sum_{j(\text{réactifs})} \nu_j \left(\frac{\partial \Delta H_{m,j,\text{réactifs}}^0}{\partial T}\right)_p$$

$$= \sum_{i(\text{produits})} \nu_i C_{m,p,\text{produits}}^0(T) - \sum_{j(\text{réactifs})} \nu_j C_{m,p,\text{réactifs}}^0(T)$$

Définissons :

$$\Delta_r C_p^0(T) = \sum_{i(\text{produits})} \nu_i C_{m,p,\text{produits}}^0(T) - \sum_{j(\text{réactifs})} \nu_j C_{m,p,\text{réactifs}}^0(T)$$

L'équation précédente s'écrit alors plus simplement, (loi de Kirchhoff différentielle) :

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^0}{\partial T} \right)_p = \Delta_r C_p^0(T)$$

Intégrant de T_0 jusqu'à T , la nouvelle température, on obtient la loi de Kirchhoff sous sa forme intégrale :

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0(T') dT'$$

Exemple 5

L'enthalpie standard de la formation de l'eau, $H_2O(g)$, à 298 K est :

$$\Delta_f H_{298, H_2O(g)}^0 = -241,82 \text{ kJ / mol}$$

Quelle sera l'enthalpie standard de formation de l'eau à la température de 313 K?

Les capacités calorifiques molaires à pression constante de H_2 , O_2 et H_2O valent respectivement $C_{m,p}(H_2) = 28,84 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_{m,p}(O_2) = 29,37 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ et $C_{m,p}(H_2O) = 33,58 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. On considère que ces valeurs sont approximativement constantes de $T_1 = 298 \text{ K}$ à $T_2 = 373 \text{ K}$.

Solution :

On peut calculer la valeur de $\Delta_f H_{373, H_2O(g)}^0$ à 373 K en utilisant la loi de Kirchhoff :

$$\Delta_f H_{T_2, H_2O(g)}^0 = \Delta_f H_{T_1, H_2O(g)}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p^0(T') dT'$$

Comme les capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits sont indépendantes de la température, l'intégrale est facilement trouvée :

$$\Delta_f H_{T_2, H_2O(g)}^0 = \Delta_f H_{T_1, H_2O(g)}^0 + (T_2 - T_1) \Delta C_p^0$$

Avec :

$$\Delta C_p^0 = C_{m,p}(H_2O) - \left[C_{m,p}(H_2) + \frac{1}{2} C_{m,p}(O_2) \right]$$
$$\Delta C_p^0 = 33,58 JK^{-1} mol^{-1} - \left[28,84 JK^{-1} mol^{-1} + \frac{1}{2} 29,37 JK^{-1} mol^{-1} \right]$$
$$\Delta C_p^0 = -9,94 JK^{-1} mol^{-1}$$

On a donc :

$$\Delta_f H_{T_2, H_2O(g)}^0 = \Delta_f H_{T_1, H_2O(g)}^0 (H_2O(g)) + (T_2 - T_1) \Delta C_p^0$$
$$\Delta_f H_{T_2, H_2O(g)}^0 = -241,82 kJ mol^{-1} + (75K) \left(\frac{-9,94}{1000 J / kJ} JK^{-1} mol^{-1} \right)$$
$$\Delta_f H_{T_2, H_2O(g)}^0 = -242,6 kJ mol^{-1}$$

Fin de l'exemple 5

5. Températures des flammes et explosions

Dans tout ce qui a été traité précédemment, les réactions avaient lieu à T constante, la chaleur libérée (ou absorbée) étant captée (ou compensée) par l'extérieur. Dans une inflammation ou une explosion, le phénomène est si rapide que les échanges avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire : le phénomène est adiabatique, et la chaleur dégagée sert à élever la température des gaz de combustion.

La **température de flamme** est la température atteinte par une réaction adiabatique à pression constante; la **température d'explosion** est la température atteinte par une réaction adiabatique à volume constante. Leur calcul se fait en imaginant un procédé à deux étapes :

- 1) **Température de flamme.** Si la réaction se fait à pression constante et que le système n'échange pas de chaleur, alors $Q_p = \Delta H = 0$. Puisque la variation d'enthalpie ne dépend que de l'état initial et de l'état final, on peut décomposer le phénomène en deux étapes :
 - a. Réaction chimique isotherme ($T =$ température initiale) avec dégagement de chaleur. Soit ΔH_1 la variation d'enthalpie.
 - b. Absorption de chaleur par les gaz issus de la réaction et élévation de leur température. Soit ΔH_2 la variation d'enthalpie

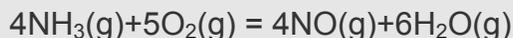
$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H = 0$$

Si l'on connaît ΔH_1 et la variation des capacités calorifiques des gaz avec T , la température maximale est la seule inconnue.

- 2) **Température d'explosion.** Si l'on se maintient à volume constant, les considérations précédentes s'appliquent dans le calcul de la température d'explosion (inflammation à volume, V , constant) : il suffit d'y remplacer les ΔH (Q_p) par les ΔU (Q_v), et les C_p par les C_v . Connaissant la température finale, il est alors facile d'évaluer la pression d'explosion, en appliquant la loi des gaz parfaits.

Exemple 6**Température de flamme adiabatique**

On considère la réaction suivante en phase gazeuse :



- 1) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K.
- 2) Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression constante de 5 bars ; le mélange initial stœchiométrique est introduit à 298 K.

Calculer la température atteinte à la fin de la réaction.

Données thermodynamiques à 298 K

	NH ₃ (g)	O ₂ (g)	NO(g)	H ₂ O
$\Delta_f H^0$ [kJ mol ⁻¹]	-46,210	0,000	-90,420	-241,940
$C_{m,p}^0$ [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	35,66	29,38	29,89	37,13

Solution

a) On utilise la loi de Hess :

$$\Delta_r H^0 = 4\Delta_r H^0(\text{NO}(\text{g})) + 6\Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - [4\Delta_r H^0(\text{NH}_3(\text{g})) + 5\Delta_r H^0(\text{O}_2(\text{g}))]$$

On trouve $\Delta_r H^0 = -1628,48 \text{ kJ mol}^{-1}$.

b) On applique le premier principe de la thermodynamique : $\Delta H = Q$ (pas de travail utile ici). La transformation étudiée est adiabatique. Comme l'enthalpie est une fonction d'état, on peut décomposer la transformation réelle en deux transformations successives pour calculer la variation d'enthalpie.

Première étape : on réalise la transformation chimique à 298 K. La variation d'enthalpie s'écrit : $\Delta H_1 = \Delta_r H^0$.

Deuxième étape : on réchauffe les produits (et seulement les produits puisque, le mélange initial étant stœchiométrique, les réactifs disparaissent) jusqu'à la température finale T_f . La variation d'enthalpie correspondante s'écrit :

$$\Delta H_2 = (4 C_{m,p}^0(\text{NO}) + 6 C_{m,p}^0(\text{H}_2\text{O})) \Delta T.$$

On en déduit :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r H^0}{4C_{m,p}^0(NO) + 6C_{m,p}^0(H_2O)} = \frac{1628,48 \times 10^3 [Jmol^{-1}]}{(4 \times 29,89 + 6 \times 37,13) [JK^{-1}mol^{-1}]} = 4757K$$

$$T_f = 298 + 4757 = 5055 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cette valeur paraît très élevée. C'est dû au fait que la réaction étudiée est très exothermique et qu'on l'a considérée adiabatique (pas de pertes de chaleur vers l'environnement).

Fin de l'exemple 6

Exemple 7

Température d'explosion adiabatique

Dans un calorimètre supposé parfait, indilatable et très solide de volume $V = 500 \text{ cm}^3$, on enferme à $T = 298K$ et sous une pression de 1 bar, un mélange équimolaire de CO et de O_2 . Une étincelle provoque l'explosion. Déterminer la température finale dans le calorimètre.

Données thermodynamiques à 298 K

$$\Delta_{\text{combustion}} H^0(\text{CO}) [kJ mol^{-1}] = -228,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

	$O_2(g)$	CO_2
$C_{m,y}^0 [J K^{-1} mol^{-1}]$	19,69	23,83

Solution

La mole de CO s'oxyde en formant une mole de CO_2 et en laissant comme résidu une demi mole d'oxygène.



On a comme donnée : $\Delta_r U^0 = -228,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

On applique le premier principe de la thermodynamique : $\Delta U = Q$ (pas de travail utile ici). La transformation étudiée est adiabatique. Comme l'énergie interne est une fonction d'état, on peut décomposer la transformation réelle en deux transformations successives pour calculer la variation d'énergie.

Première étape : on réalise la transformation chimique à 298 K. La variation d'énergie interne s'écrit : $\Delta U_1 = \Delta_r U^0$.

Deuxième étape : on réchauffe les produits (et seulement les produits puisque, le mélange initial étant stœchiométrique, les réactifs disparaissent) jusqu'à la température finale T_f . La variation d'enthalpie correspondante s'écrit :

$$\Delta U_2 = (C_{m,v}^0(\text{CO}_2) + (1/2)C_{m,v}^0(\text{O}_2)) \Delta T.$$

On en déduit :

$$\Delta T = \frac{-\Delta_r U^0}{C_{m,v}^0(\text{CO}_2) + (1/2) \times C_{m,v}^0(\text{O}_2)} = \frac{228,9 \times 10^3 \text{ [Jmol}^{-1}\text{]}}{(23,83 + 0,5 \times 19,69) \text{ [JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{]}} = 6797 \text{ K}$$

$$T_f = 298 + 6797 = 7095 \text{ }^\circ\text{C}$$

Défi : calculer la pression d'explosion.

Fin de l'exemple 7

6. Énoncé du troisième principe de la thermodynamique

Le **troisième principe de la thermodynamique**, appelé aussi **principe de Nernst**, énonce que : « À la limite du zéro absolu, *température qui ne saurait être atteinte*, l'entropie d'équilibre d'un système tend vers une constante indépendante des autres paramètres intensifs. Cette constante est prise, *si possible*, nulle. »

Comme on a vu l'entropie est liée au nombre de possibilités que l'on a de décrire le système à l'échelle moléculaire, autrement dit, de connaître à n'importe quel moment les positions et les vitesses des particules qui constituent le système. Dans un cristal que serait maintenu à 0 K les particules occuperaient des positions fixes, déterminées par le système de cristallisation, et seraient tout à fait immobiles : comme il n'y a qu'une description possible de ce système à l'échelle moléculaire, on lui affecté une entropie nulle. Dans le cas d'un gaz, au contraire, il y a un grand nombre de descriptions possibles à l'échelle microscopique parce que la configuration microscopique du système est très aléatoire : un tel système a donc une grande entropie. On comprend ainsi pourquoi l'entropie s'accroît notablement lors de la fusion, et encore plus lors de la vaporisation, puisque lors de chacune de ces transformations la liberté de mouvement des particules (atomes, molécules, ions) s'accroît beaucoup, ce qui fait croître le nombre de positions différentes qu'elles sont susceptibles d'occuper. Pour la même raison l'entropie augmente avec le volume, ce qui est surtout significatif dans le cas d'un gaz puisque le volume des liquides et solides est sensiblement constant. Enfin, l'entropie augmente avec la température car plus la température est élevée, plus il est difficile de prévoir l'énergie cinétique ou la vitesse d'une molécule prise individuellement. Au fur et à mesure que la température du cristal augmente, l'agitation moléculaire s'amplifie peu à peu et cela entraîne un certain accroissement de l'entropie mais cet accroissement est cependant faible car la régularité du réseau cristallin se maintient.

La fusion, par contre, entraîne un accroissement notable de l'entropie, car dans le liquide les particules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres. L'entropie du liquide augmente aussi un peu avec la température à cause de l'intensification de l'agitation moléculaire mais cette augmentation est assez faible puisque le volume du liquide ne change pas beaucoup avec la température. C'est lors de la vaporisation que l'on assiste à un accroissement très important de l'entropie car c'est à l'état gazeux que les molécules ont le plus de liberté de mouvement.

Le Tableau 2 dans lequel on donne les entropies absolues de diverses substances solides, liquides ou gazeuses, permet de se faire une idée de la manière dont l'entropie est liée à l'état physique ainsi qu'à la structure

moléculaire. On remarque en effet que l'entropie de la même espèce chimique est nettement plus élevée à l'état gazeux qu'à l'état solide. On constate également qu'il y a un rapport évident entre l'entropie et la structure moléculaire : par exemple, si l'on compare l'entropie de diverses substances solides, on s'aperçoit que les solides monoatomiques ont des entropies généralement plus faibles que les solides constitués de molécules ou d'ions polyatomiques. De plus, parmi les solides, il est clair que ceux dont la cohésion est très forte, c'est-à-dire dont le réseau cristallin est très rigide, comme C, B, SiO₂, CaO, possèdent une entropie plus faible que ceux qui sont relativement mous, comme Na, I₂, ou friables comme CaCO₃, Fe₂O₃, BaSO₄. Il est à noter que, contrairement aux enthalpies de formation standard, les entropies des éléments pris dans leur état standard ne sont pas égales à zéro.

Tableau 2
Entropies molaires S_{298}^0 (J mol⁻¹K⁻¹) à 298 et sous 101,3 kPa.

Solides élémentaires		Composés solides		Liquides		Molécules gazeuses		Atomes gazeux	
Ag	42,7	AgBr	107,1	Br ₂	152	H ₂	131	Ag	173
Al	28,3	AgCl	96,2	CHCl ₃	203	F ₂	203	Al	164,5
B	6,5	AgI	114,3	CH ₃ COOH	160	Cl ₂	223	B	153,4
Ba	63	Al ₂ O ₃	51,0	CH ₃ OH	127	Br ₂	245	Ba	170,4
C _(diam.)	2,4	BaCO ₃	112,2	C ₂ H ₅ OH	161	I ₂	261	Br	175
C _(graph.)	5,69	BaO	70,3	C ₆ H ₆	173	N ₂	191,5	C	158,1
Ca	41,7	BaSO ₄	132,3	CCl ₄	214,5	O ₂	205,1	Ca	154,8
Cu	33,3	CaCO ₃	92,9	CS ₂	151	O ₃	238	Cl	165,2
Fe	27,2	CaO	40	H ₂ O	70,0	HF	173,6	Cu	166,4
K	63,6	CaSO ₄	107	H ₂ O ₂	109,7	HCl	186,8	F	158,7
Mg	32,5	CuO	43,5	Hg	77,4	HBr	198,6	Fe	180,5
Na	51,1	Cu ₂ O	101			HI	206,4	H	114,7
Pb	64,9	CuSO ₄	110			H ₂ O	188,8	I	180,8
Si	18,7	Fe ₂ O ₃	90,0			H ₂ S	205,7	K	160,3
Zn	41,7	Fe ₃ O ₄	146,5			CO	198	N	153,2
		MgCO ₃	65,7			CO ₂	213,7	Na	153,7
		MgO	26,8			NO	210,7	O	161,0
		MgSO ₄	91,7			NO ₂	240,6	Pb	175,4
		NaCl	72,4			N ₂ O	220,1	Si	167,9
		Na ₂ CO ₃	136			N ₂ O ₄	304,4	Zn	161,0
		Na ₂ SO ₄	150			N ₂ O ₅	355,8		
		PbO	67,8			NH ₃	192,6		
		PbO ₂	76,6			SO ₂	248,6		
		SiO ₂	41,9			SO ₃	256,5		
		ZnO	43,9			CH ₄	186,4		
		ZnS	57,8			C ₂ H ₂	201		
						C ₂ H ₄	219,6		
						C ₂ H ₆	229,6		
						CH ₃ OH	238		
						C ₂ H ₅ OH	282		
						CCl ₄	309,6		

Le «troisième principe», que de nombreuses considérations théoriques semblent justifier, n'a rien de commun avec le premier et le deuxième principe. Ces derniers ont conduit aux concepts d'énergie et d'entropie, tandis que le troisième principe impose uniquement une limite à la valeur de l'entropie. La mesure de l'entropie se limite alors à la mesure de la capacité calorifique à pression constante pour chaque transformation sans changement d'état puisque :

$$S(T) = \int_0^T C_p d(\ln T)$$

Il suffit donc de porter $C_p = f(\ln T)$ et de faire une mesure de l'aire ombragée montrée dans la Figure 2. La seule limite à la méthode étant la difficulté à faire des mesures aux alentours de $T = 0$ K. Jusqu'à 10 K, les mesures ne présentent pas trop de difficultés ; au-dessous de cette limite, C_p devient très faible, ce qui augmente les erreurs dans le calcul de l'aire.

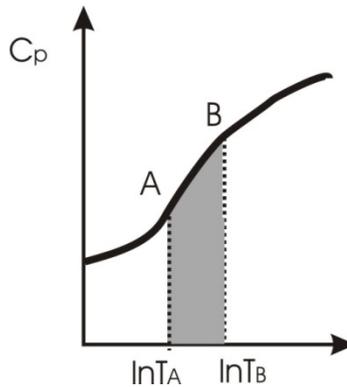


Figure 2 : Détermination expérimentale de la variation d'entropie associée à la transformation $A \rightarrow B$, en mesurant la capacité calorifique à pression constante, C_p , en fonction de la température, T .

Si on connaît l'entropie d'un solide, on peut passer à celles des formes allotropiques du solide, puis du liquide, et enfin du gaz. Il nous faut alors connaître, en plus des valeurs de C_p en fonction de T , les entropies $\Delta H/T$ de passage d'une phase à l'autre.

Dans le cas d'une substance avec une seule phase solide, son entropie à une température T , où son état est gazeux, sera donnée par :

$$S(T) = \int_0^{T_f} C_{p,s} \ln T + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_f}^{T_e} C_{p,l} \ln T + \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} + \int_{T_v}^T C_{p,g} \ln T$$

où T_{fus} est la température de fusion, $\Delta_{fus}H$ l'enthalpie de fusion, T_{vap} la température d'ébullition à la pression donnée, $\Delta_{vap}H$ l'enthalpie de vaporisation et T la température finale. $C_{p,s}$, $C_{p,l}$ et $C_{p,g}$ sont les capacités calorifiques à pression constante respectivement du solide, du liquide et du gaz.

Exemple 8 :

Calcul de l'entropie molaire de l'acide chlorhydrique, HCl, à la température de 298°C à partir des mesures des capacités calorifiques et des enthalpies des changements de phase :

	Cal K ⁻¹ mol ⁻¹
1. Emploi de la formule de Debye de 0 à 16 K	0,30
2. $\int C_{mol,p} \ln T$ pour l'état solide I de 16 à 98,36 K	7,06
3. Changement allotropique solide I à solide II : $\Delta H = 284,3 \text{ cal mol}^{-1}$, $T = 98,36 \text{ K}$	2,89
4. $\int C_{mol,p} \ln T$ pour le solide II de 98,36 à 158,91 K	5,05
5. Fusion : $\Delta H = 476,0 \text{ cal mol}^{-1}$, $T = 158,91 \text{ K}$	3,00
6. $\int C_{mol,p} \ln T$ pour le liquide de 158,91 à 188,07	2,36
7. Vaporisation : $\Delta H = 3860,0 \text{ cal mol}^{-1}$, $T = 188,07 \text{ K}$	20,52
8. $\int C_{mol,p} \ln T$ pour le gaz de 188,07 à 298 K	3,22

Total	44,40±0,10

Fin de l'exemple 8

7. Variation d'entropie des réactions chimiques

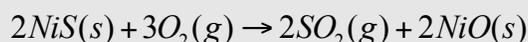
Par calorimétrie, on peut associer à chaque substance pure une entropie standard, S^0 , à la pression de 1 bar et à la température de 25 °C. Étant donné que l'entropie est une fonction d'état du système (elle ne varie pas en fonction de la voie empruntée), on peut, pour une réaction chimique donnée, calculer la variation d'entropie en faisant la différence entre la somme des entropies standard des réactifs et celles des produits :

$$\Delta S^0 = \sum S^0_{\text{produits}} - \sum S^0_{\text{réactifs}}$$

où \sum représente la somme des termes. Il est important de remarquer que l'entropie est une propriété **extensive** (elle est fonction de la quantité de substance en présence), ce qui signifie qu'on **doit prendre en considération le nombre de moles de chaque réactif et de chaque produit**.

Exemple 9

Calculez la variation d'entropie pour la réaction :



Les valeurs de l'entropie standard sont les suivantes

Substance	S^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
SO ₂ (g)	248
NiO(s)	38
O ₂ (g)	205
NiS(s)	53

Solution :

Puisque

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= \sum S^0_{\text{produits}} - \sum S^0_{\text{réactifs}} \\ \Delta S^0 &= 2\text{mol}(248\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) + 2\text{mol}(38\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \\ &\quad - 2\text{mol}(53\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) - 3\text{mol}(205\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) \\ \Delta S^0 &= -149\text{JK}^{-1} \end{aligned}$$

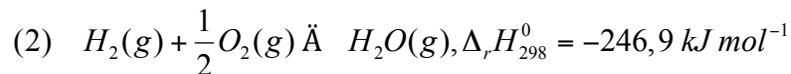
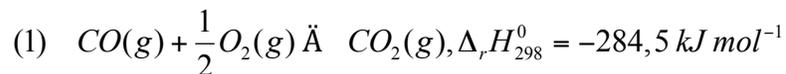
On pouvait s'attendre à ce que ΔS^0 soit négatif, étant donné que le nombre de molécules de gaz a diminué au cours de cette réaction.

Fin de l'exemple 9

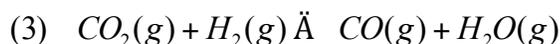
Exercices

Exercice 1

a) On donne les enthalpies standard des réactions (1) et (2) :



En déduire la valeur $\Delta_r H_{298}^0$ pour la réaction :



b) On donne les capacités molaires à pression constante dans le tableau ci-dessous. En déduire l'enthalpie de réaction pour la réaction (3), à la température de 1198 K, $\Delta_r H_{1198}^0$.

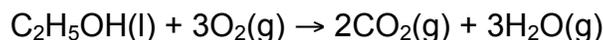
	$\text{CO}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$	$\text{CO}(g)$	$\text{H}_2\text{O}(g)$
$C_{p,m} \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	49,4	29,7	31,4	38,5

c) Dans une enceinte à pression constante et égale à 1 bar, on introduit 1 mole de CO_2 et une mole de H_2 à la température de 25°C . On porte l'ensemble à 1198 K et on observe l'équilibre $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g)$. On mesure au cours de cette opération une absorption de chaleur $Q=86525 \text{ J}$. En déduire le nombre de moles de chacun des constituants dans l'état final.

À noter : les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

Exercice 2 : Température de flamme

On considère une lampe à l'alcool qui brûle de l'éthanol en utilisant de l'air en quantité stœchiométrique. Si on admet que la chaleur libérée par la combustion est entièrement utilisée pour élever la température des produits de la réaction, la température théorique atteinte par ces produits est appelée température de flamme. La réaction de combustion de l'éthanol est :



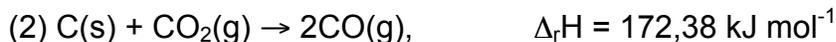
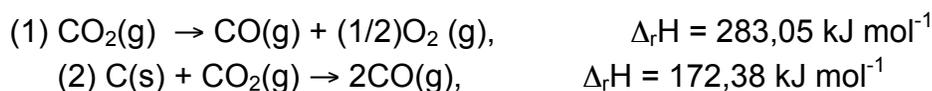
1. Calculez la température de flamme dans le cas présent, les réactifs étant initialement à la température de 25°C.
2. Critiquez brièvement le modèle utilisé pour calculer une telle température.

Données :

	N ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O(g)	CO ₂ (g)	C ₂ H ₅ OH(l)
$\Delta_f H^0_{298}(\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-241,8	-393,5	-277,6
$c_{p,m}(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	29,1	129,4	33,6	37,1	112,0

Exercice 3

Calculez à 25°C les variations de l'énergie interne pour les réactions :

**Exercice 4**

Calculez $\Delta_r U_{800}$ pour la réaction $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ en sachant que $\Delta_r U_{300} = -136,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

Données :

	$c_{p,m}(\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1})$
C ₂ H ₄ (g)	43,5
H ₂ (g)	28,8
C ₂ H ₆ (g)	52,6

Exercice 5

1. Calculez l'entropie molaire standard du monoxyde de carbone en fonction de la température. On donne les caractéristiques des états (capacités thermiques en $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) :

$$\begin{aligned}
 0 < T < 15 \text{ K} : \text{solide } \alpha & \quad c_{pm}^0 = 1,763 \times 10^{-3} T^3 \\
 15 < T < 61,5 \text{ K} : \text{solide } \alpha & \quad c_{pm}^0 = 2,33T - 0,596 \times 10^{-1} T^2 + 6,256 \times 10^{-4} T^3 \\
 61,5 < T < 68 : \text{solide } \beta & \quad c_{pm}^0 = 29,967 - 0,3245T \\
 68 < T < 81 \text{ K} : \text{liquide} & \quad c_{pm}^0 = 60,438 \\
 T > 81 \text{ K} : \text{gaz} & \quad c_{pm}^0 = 28,41 + 4,1 \times 10^{-3} T - 4,6 \times 10^{-6} T^2
 \end{aligned}$$

Les chaleurs latentes molaires de changement d'état valent :

$$l_{\text{eb}} = 633 \text{ J mol}^{-1}, l_{\text{fus}} = 835,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ et } l_{\text{vap}} = 6040 \text{ J mol}^{-1}$$

2. Donnez l'allure de la courbe $S^0(T)$.