Cours 2.5

Thermochimie - suite

Table de matières

Enthalpie

- Loi de Kirchhoff (Variation de l'enthalpie avec la température)
- Applications
  - Température de flamme
  - Température d'explosion
  - Les volcans
    - Éruption explosive
    - Éruption diffusive

Entropie

- Entropie des solides et liquides
- Chaleur spécifique et entropie
- Entropie absolue (troisième loi de la thermodynamique)
- Entropie de changement de phase
- Entropie de réaction
  - Sans changement de phase
  - Avec changement de phase

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Et lorsque T ≠ 298 K ?

On souvent besoin de connaître les enthalpies à une température différente de celle figurant dans les tables d'enthalpie standard, T_0= 25°C. Nous avons vu que la variation d'enthalpie d'une substance qui subit une transformation à pression constante où la température varie **mais où il n'y a pas des changement de phase**, est donnée par :

$$\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T} C_p dT$$

S'il y a des changements de phase au cours de la transformation, il faut additionner à la variation de l'enthalpie les échanges de chaleur associés aux changements de phase de la substance.

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Et lorsque T ≠ 298 K ?

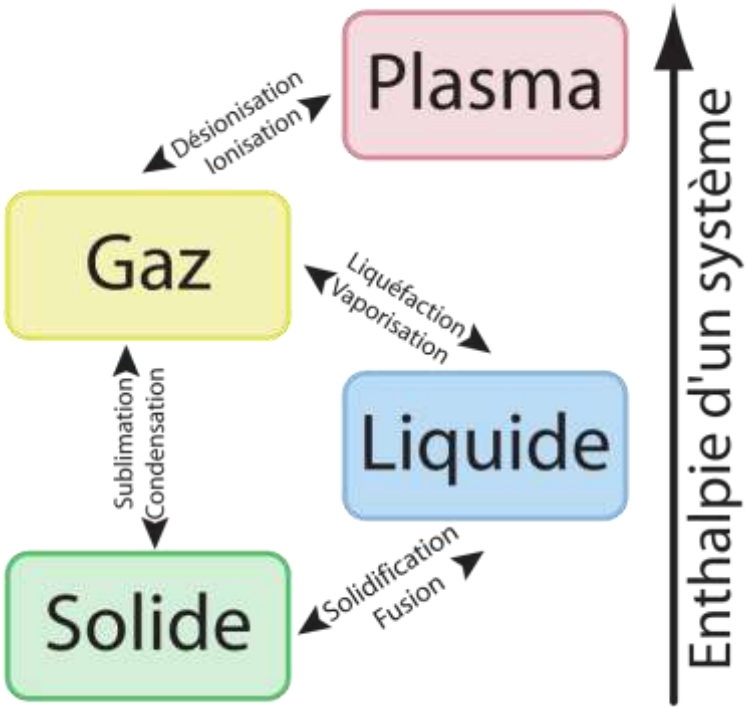
Les changements de phase impliquent des changements d'enthalpie puisqu'il se font avec des échanges de chaleur entre la substance et son environnement à pression constante. Dans le calcul de la variation d'enthalpie de la substance il faut considérer ces échanges dans le bilan total de chaleur échangée :

$$\Delta H_T^0 = H_T^0 - H_{T_0}^0 = \int_{T_0}^{T} C_p dT + \nu L_{ch-phase}$$

Changement de H à cause de la variation de température

Changement de H à cause d'un changement de phase

où ν est le nombre de moles et $L_{ch\text{-}phase}$ est la chaleur latente molaire ou enthalpie molaire de changement de phase. Il peut avoir plusieurs changements de phase dans l'intervalle de température $T - T_0$



Évolution de l'enthalpie d'un système au cours de ses changements d'état (l'axe vertical est orienté dans le sens des enthalpies croissantes).
Source : Wikimedia commons, usager JGGoulet

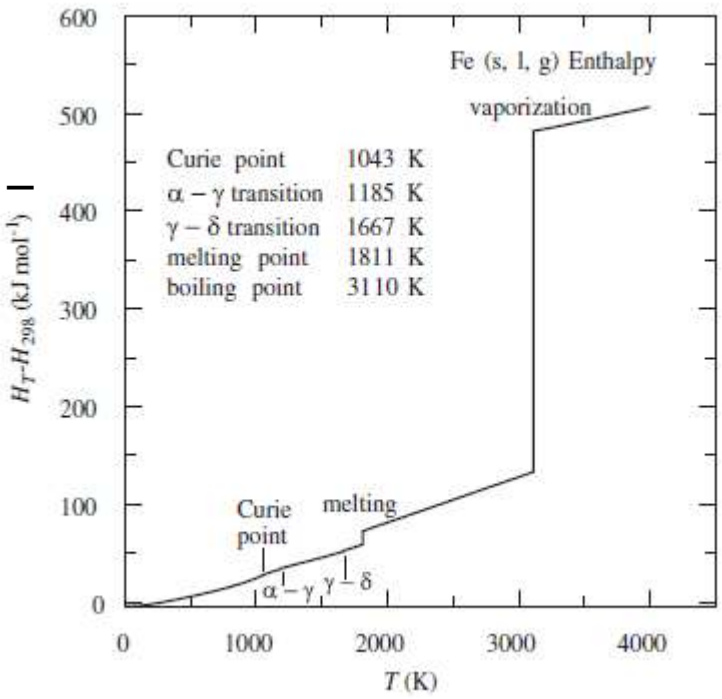
8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Et lorsque T ≠ 298 K ?

Exemple 1 : Calcul de l'enthalpie à une température différente de la température de conventionnelle des tables s'il y a des changements de phase

Le fer métallique peut avoir 5 changements de phase si l'intervalle de température lui permet :

1. transition au point de Curie : ferromagnétique – paramagnétique, (T = 1043 K);
2. transition α- γ (T = 1185 K);
3. transition γ - δ (T = 1667 K).
4. transition solide-liquide (point de fusion : T = 1811 K)
5. transition liquide – vapeur (point de vaporisation normale : T = 3110 K)



Quel est l'enthalpie du fer à T = 3200 K?

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Et lorsque T ≠ 298 K ?

Exemple 1 (suite) : Quel est l'enthalpie du fer à T = 3200 K?.

$$H_{3200},Fe(g) = H^{0}_{298,Fe} + \int_{298}^{1043} c_{pm,\alpha}\,dT + \Delta_{tr,Curie}H_{1043} + \int_{1043}^{1185} c_{pm,\alpha}\,dT +$$

$$+\Delta_{tr,\alpha\rightarrow\gamma}H_{1185} + \int_{1185}^{1667} c_{pm,\gamma}\,dT + \Delta_{tr,\gamma\rightarrow\delta}H_{1667} + \int_{1667}^{1811} c_{pm,\delta}\,dT$$

$$+\Delta_{fus,\delta\rightarrow liq}H_{1811} + \int_{1811}^{3110} c_{pm,liq}\,dT + \Delta_{fus,liq\rightarrow gas}H_{3110}$$

$$+\int_{3110}^{3200} c_{pm,gas}\,dT$$

Les données nécessaires au calcul seront trouvées dans les tables thermodynamiques.

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Et lorsque T ≠ 298 K ?

Exemple 1 (suite) :

Quel est l'enthalpie du fer à T = 3200 K?.

Données : valeurs trouvées dans les tables thermodynamiques.

$$H^0_{298,Fe} = 0$$

$$\Delta_{tr,Curie} H_{1043} = 1364\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{tr,\alpha\rightarrow\gamma} H_{1185} = 900\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{tr,\gamma\rightarrow\delta} H_{1667} = 850\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{fus,\delta\rightarrow liq} H_{1811} = 13810\ J\ mol^{-1}$$

$$\Delta_{fus,liq\rightarrow gas} H_{3110} = 349213\ J\ mol^{-1}$$

+ les capacités calorifiques molaires

$$\boxed{H_{3200,Fe(g)} = 483\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\int_{298}^{1043} c_{pm,\alpha} dT = 25916\ J\ mol^{-1}$$

$$\int_{1043}^{1185} c_{pm,\alpha} dT = 6619 J\ mol^{-1}$$

$$\int_{1185}^{1667} c_{pm,\gamma} dT = 17391\ J\ mol^{-1}$$

$$\int_{1667}^{1811} c_{pm,\delta} dT = 5737\ J\ mol^{-1}$$

$$\int_{1811}^{3110} c_{pm,liq} dT = 58449\ J\ mol^{-1}$$

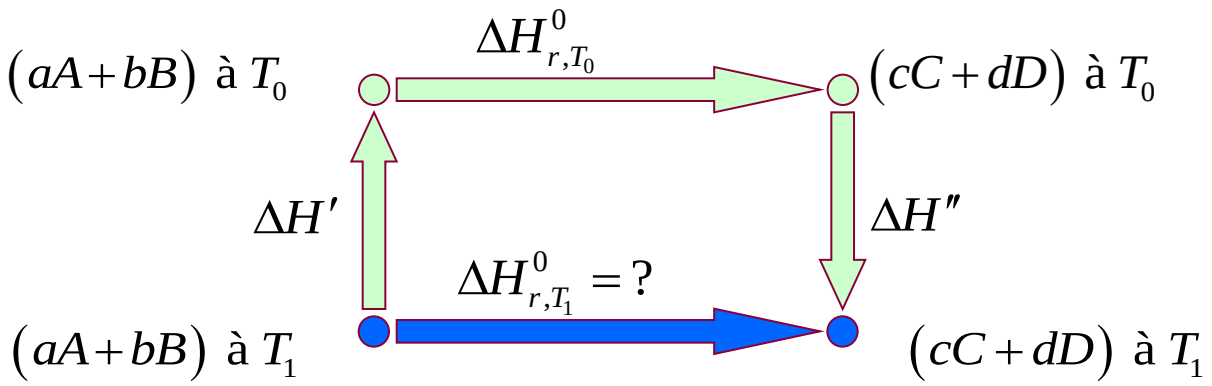
$$\int_{3110}^{3200} c_{pm,gas} dT = 2406\ J\ mol^{-1}$$

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Comment faire dans le cas des réactions?

On peut utiliser le fait que H est une variable d'état pour calculer l'enthalpie de réaction standard (p_0=1 bar) à une température différente de la température conventionnelle (T_0=298 K).

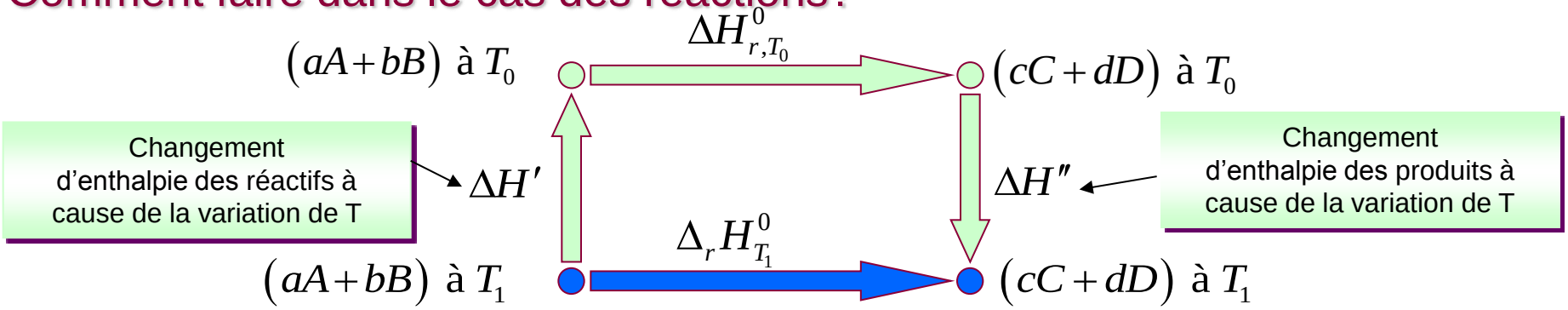
Soit la réaction : $aA + bB = cC + dD$



$$\Delta H^0_{r,T_1} = \Delta H' + \Delta H^0_{r,T_0} + \Delta H''$$

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température

Comment faire dans le cas des réactions?



$$\Delta H^0_{r,T_1} = \Delta H' + \Delta H^0_{r,T_0} + \Delta H''$$

$$\Delta H' = \int_{T_1}^{T_0} C_p\,(\text{réactifs})\,dT$$

$$\Delta H'' = \int_{T_0}^{T_1} C_p\,(\text{produits})\,dT$$

$$C_p\,(\text{réactifs}) = ac_{p,m}(A) + bc_p, m(B)$$

$$C_p\,(\text{produits}) = cc_{p,m}(C) + dc_{p,m}(D)$$

S'il y a des changements de phase il faut introduire dans ΔH' et ΔH'' la contribution de l'enthalpie de changement de phase des réactifs et des produits.

$$\Delta_r H^0_{T_1} = \Delta_r H^0_{T_0} + \int_{T_1}^{T_0} C_p\,(\text{réactifs})\,dT + \int_{T_0}^{T_1} C_p\,(\text{produits})\,dT$$

$$\Delta_r H^0_{T_1} = \Delta_r H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \left[C_p\,(\text{produits}) - C_p\,(\text{réactifs})\right] dT$$

8.3 - Variation de l'enthalpie avec la température : Loi de Kirchhoff

$$\Delta_r H^0_{T_1} = \Delta_r H^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T_1} \underbrace{\left(C_p\left(\text{produits}\right) - C_p\left(\text{réactifs}\right)\right)}_{\Delta C_p} dT$$

$$\Delta_r H^0_{T_1} = \Delta_r H^0_{T_0} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Cette relation est appelée Loi de Kirchhoff. Elle nous est nécessaire pour calculer les enthalpies de réactions dans toute condition. Les enthalpies standards, tabulées, ou calculées indirectement en utilisant un cycle de Hess, sont définies à une température particulière, le plus souvent la température conventionnelle de 298 °C. La loi de Kirchhoff nous permet de calculer l'effet des variations de température sur les chaleurs de réaction.

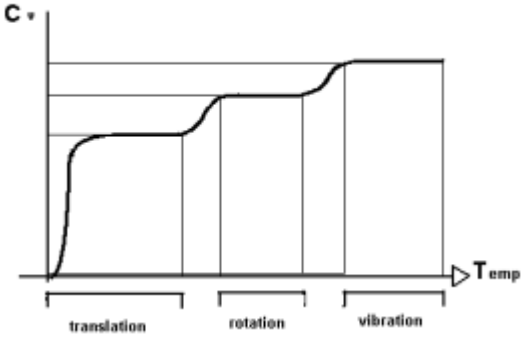
8.3 - Loi de Kirchhoff : chaleurs spécifiques f(T)

La loi de Kirchhoff permet de déterminer la chaleur de réaction (enthalpie) à une température différente de la température conventionnelle. Pour cela il faut connaître les capacités calorifiques des espèces ($C_{p,m}$) qui rentrent en réaction en fonction de la température.

Exemples de dépendance entre $C_{p,m}$ et T :

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

$$C_{p,m} = k_1 + k_2 T + k_3 T^{-2}$$



Le capacités calorifiques dépendent de la température: elles croissent avec l'augmentation de la température. Cette augmentation traduit l'accumulation de l'énergie dans les mouvements de translation, de rotation, de vibration,… des molécules. Les coefficients a, b, c, k_1, … sont dans les tables thermodynamiques.

8.3 - Loi de Kirchhoff différentielle

Par définition d'enthalpie et de capacité calorifique à pression constante on a :

$$C_{p,m} = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Rightarrow C_p = nC_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Dans une transformation d'état de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre B

$$\Delta H_{A\to B} = H_B - H_A$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\Delta H_{A\to B}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(H_B\right)_p - \frac{\partial}{\partial T}\left(H_A\right)_p = \left(C_p\right)_B - \left(C_p\right)_A = \Delta C_p$$

$$\left(\frac{\partial H_{A\to B}}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

Loi de Kirchhoff différentielle

8.3 - Lois de Kirchhoff

Loi de Kirchhoff différentielle

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$$

Pour une variation importante de la température on obtient la loi de **Kirchhoff intégrale** par intégration de la loi de Kirchhoff différentielle entre la température initial et la température finale

Loi de Kirchhoff intégrale

$(Q_2) - (Q_1)_p = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p \times (T_2 - T_1)$ si ΔC_p varie peu avec la température

$(Q_2)_p - (Q_1)_p = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$ si ΔC_p varie notablement avec T

8.3 - Lois de Kirchhoff

Exemple 2 : Trouvez l'enthalpie de la réaction suivante réalisée à la température de 398 K,

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

en sachant que l'enthalpie standard de la réaction à 298 K est : $\Delta_r H^0_{298} = -67640\, cal$

Les capacités calorifiques molaires des espèces sont :
$C_{p,m}(CO)$ = 6,97 cal mol^{-1} K^{-1} ; $C_{p,m}(O_2)$ = 7,05 cal mol^{-1} K^{-1} ;
$C_{p,m}(CO_2)$ = 8,96 cal mol^{-1} K^{-1}.

$$\Delta H^0_{r,398} - \Delta H^0_{r,298} = \int_{T=298K}^{T=398K} \overbrace{\left(\sum C_p(produits) - \sum C_p(réactifs)\right)}^{\Delta C_p} dT$$

$$\Delta H^0_{r,398} = -67640 - 1,53(398 - 298)$$

$$\Delta H^0_{r,398} = -67790\, cal = -67790[cal] \times 4,184[J / cal] = -284\, kJ$$

8.3 – Relation entre l'enthalpie et l'énergie interne de la réaction

Par définition d'enthalpie $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_f V_f - p_i V_i)$

Dans le cas d'une réaction $\Delta H_r = \Delta U_r + (pV)_{produits} - (pV)_{réactifs}$

Deux cas à considérer :

- Si les produits et réactifs sont liquides ou solides, le volume occupé par les produits est approximativement égale au volume qui était occupé par les réactifs : $\Delta(pV) \sim 0$

$$\Delta H_r \cong \Delta U_r$$

- Si des gaz font partie de la réaction, le volume, à T et p constants, dépend fortement du nombre de moles. Si on considère que les gaz se comportent comme des gaz parfaits alors

$$\Delta H_r = \Delta U_r + (n_{gaz,produits} RT) - (n_{gaz,réactifs} RT)$$

$$\Delta H_r = \Delta U_r + RT\Delta n_{gaz}$$

8.3 - Températures de flamme et d'explosion

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 dans une explosion**, le phénomène est si rapide que les échanges avec l'extérieur n'ont pas le temps de se faire : il est adiabatique, et la chaleur dégagée sert à élever la température des gaz produits par la combustion.

8.3 Température de flamme

Si la réaction se fait à pression constante et que le système n'échange pas de chaleur, $Q_p = \Delta H = 0$. Puisque la variation d'enthalpie ne dépend que de l'état initial et l'état final on peut décomposer le phénomène en deux étapes :

- Réaction chimique isotherme (T = température initiale) avec dégagement de chaleur. Soit ΔH_1 la variation d'enthalpie.
- Absorption de chaleur par les gaz issus de la réaction et élévation de leur température. Soit ΔH_2 la variation d'enthalpie

$$\Delta H_2 = n \int_{T_1}^{T_{\max}} C_{p,m}(T')dT'$$

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

$$-\Delta H_1 = \Delta H_2 = n \int_{T_1}^{T_{\max}} C_{p,m}(T')dT'$$

8.3 - Température d'explosion

Si la réaction se fait à volume constante et que le système n'échange pas de chaleur $Q_V = \Delta U = 0$. Puisque la variation d'enthalpie ne dépend que de l'état initial et l'état final on peut décomposer le phénomène en deux étapes :

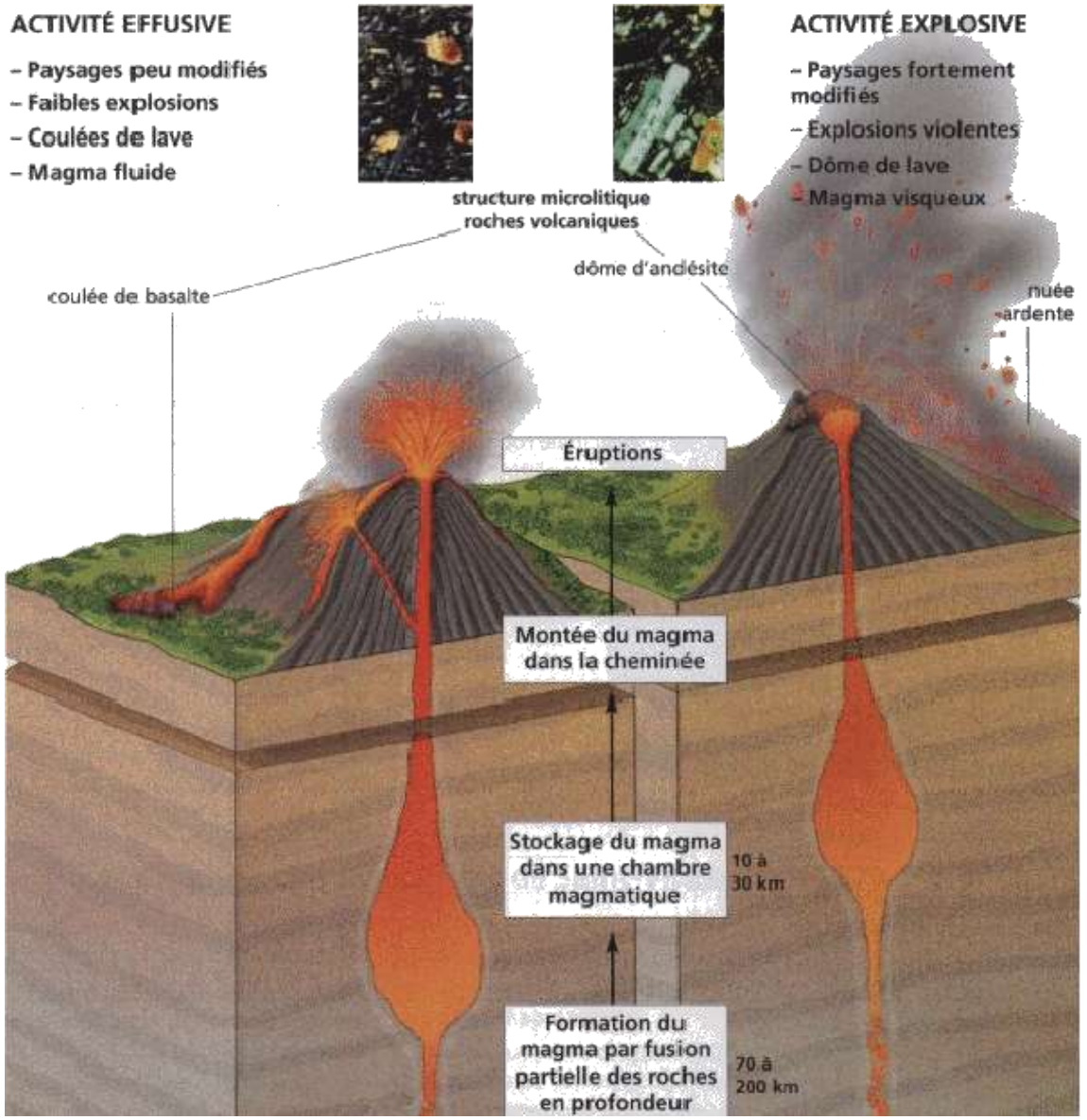
- Réaction chimique isotherme (T = température initiale) avec dégagement de chaleur. Soit ΔU_1 la variation d'énergie interne.
- Absorption de chaleur par les gaz issus de la réaction et élévation de leur température. Soit ΔU_2 la variation d'énergie interne.

Si l'on connaît ΔU_1 et la variation des capacités calorifiques à volume constante des gaz avec T, la température maxima est la seule inconnue.

$$-\Delta U_1 = \Delta U_2 = n \int_{T_1}^{T_{max}} C_{v,m}(T')dT'$$

Intermède : Les volcans

Un volcan est un conduit permettant à du magma de parvenir à la surface d'une planète. Le magma est constitué de roches en fusion. Il est généralement stocké dans une chambre magmatique située entre 10 km et 30 km de profondeur. Le magma remonte à la surface sous l'effet de la pression des gaz qu'il contient. Ce sont les gaz dissous dans le magma qui permettent à celui-ci de s'épancher à la surface tout comme le dioxyde de carbone dissous dans un boisson gazeux expulse le liquide de la bouteille lorsqu'on secoue celle ci.



8.3 – L'entropie de réaction

Et le deuxième principe? On l'a oublié?

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 produits et celles des réactifs.

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

Avant de calculer l'entropie de réaction il nous est essentiel de connaître l'entropie des chacun des réactifs et des produits.

8.3 – L'entropie de réaction

Et le deuxième principe? On l'a oublié?

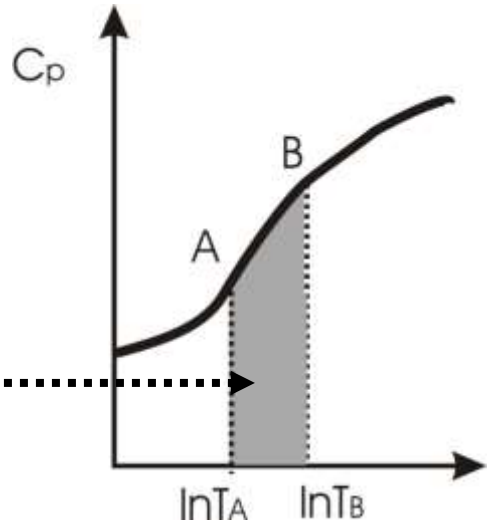
La variation d'entropie s'exprime différemment lorsqu'il y a un changement de phase que lorsqu'il n'y a pas :

Sans changement de phase

$$dS = C_p d\ln T$$

$$S = \int C_p d\ln T + const$$

$$S_B - S_A = \int_A^B C_p d\ln T$$



Avec un changement d'état

$$(\Delta S)_{Ch-phase} = \frac{(\Delta H)_{ch-phase}}{T}$$

8.3 – L'entropie de réaction

Variation de l'entropie = entropie de l'état final (produits) - l'entropie de l'état initial (réactifs)

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

$$\Delta_r S^0_{T_0} = \sum S^0_{T_0\,produits} - \sum S^0_{T_0,réactifs}$$

On trouve les valeurs d'entropie standard à la température T_0 dans les tables

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{T_0} + \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta C_p}{T}\,dT + \sum_i \frac{\nu_i L_{i,ch-phase}}{T_{i,ch-phase}} - \sum_j \frac{\nu_j L_{j,ch-phase}}{T_{j,ch-phase}}$$

$$\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{i,p,m}(produits) - \sum_j \nu_j C_{j,p,m}(réactifs)$$

8.3 – L'entropie de réaction

Exemple 4 - Calculer l'entropie standard de la réaction de synthèse :

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O$$

a) de l'eau liquide à T_0 = 25°C :
b) de l'eau liquide à 100°C
c) de la vapeur d'eau à 100°C
d) calculer la variation de l'entropie standard associée à la synthèse de 100 g de vapeur d'eau à 100°C

On utilise pour la résolution de cet exercice le fait que l'entropie est une variable d'état et que la variation d'entropie du système est égale à la différence d'entropie entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta_r S_T^0 = \sum_i \nu_i S_{i,T}^0 (produits) - \sum_j \nu_j S_{j,T}^0 (réactifs)$$

8.3 – L'entropie de réaction

Exemple 4 - Calculer l'entropie standard de la réaction de synthèse :

a) de l'eau liquide à 25°C

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$$

À trouver : $\Delta_r S^0_{298} = \sum_i \nu_i S^0_{i,298}(produits) - \sum_j \nu_j S^0_{j,298}(réactifs)$

Données :
Tables – température conventionnelle = 298 K = 25°C

Produits : eau liquide
S^0_{298} (H_2O) = 70 J.mol^{-1}K^{-1}

Réactifs : oxygène et hydrogène gazeux
S^0_{298} (O_2) = 205,2 J.mol^{-1}K^{1}
S^0_{298} (H_2) = 130,7 J.mol^{-1}K^{-1}

$$\Delta_r S^0_T = \sum_i \nu_i S^0_{i,T}(produits) - \sum_j \nu_j S^0_{j,T}(réactifs)$$

$$\Delta_r S^0_T = 2 \times 70,0 - (2 \times 130,7 + 205,2)$$

$$\Delta_r S^0_T = -327\ J\ K^{-1}$$

8.3 – L'entropie de réaction

Exemple 4 (suite) - Calculer l'entropie standard de la réaction de synthèse :

b) de l'eau liquide à 100°C $2H_2(g)+O_2(g)\rightarrow 2H_2O(l)$

À trouver : $\Delta_r S^0_{373} = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C^0_p}{T} dT$

Données : a)

$\Delta_r S^0_T = -327\ J\ K^{-1}$

Données : tables…

$C^0_p(H_2O)_{(l)}$ = 76 J.mol^{-1}K^{-1}

Données : connaissances des gaz parfaits

$C^0_p(H_2)_{(g)}$ = 7/2 R J.mol^{-1}K^{-1}

$C^0_p(O_2)_{(g)}$ = 76 J.mol^{-1}K^{-1}

$$\Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}(produits) - \sum_j \nu_j C_{p,j}(réactifs)$$

$$\Delta_r C_p = 2\times 75,3 - 3\times\frac{7}{2}R = 63,3\ J\ K^{-1}mol^{-1}$$

$$\Delta_r S^0_{373} = -326,6 + 63,3\int_{298}^{373}\frac{dT}{T} = -326,6 + 63,3\ln\frac{373}{298}$$

$$\Delta_r S^0_{373} = -312\ J\ K^{-1}$$

8.3 – L'entropie de réaction

Calculer l'entropie standard de la réaction de synthèse :

c) de la vapeur d'eau à 100°C $2H_2(g)+O_2(g)\rightarrow 2H_2O(g)$

Il faut faire intervenir le changement d'entropie du aux changement de phase liquide vapeur de l'eau à 100°C :

$$\Delta_r S^0_T = \Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C^0_p}{T} dT + \frac{\nu_i L_i}{T_{ch-phase}}$$

Données : b)

$$\Delta_r S^0_{373} = -312,4\ J\ K^{-1}$$

Données : tables…

$T^0_{vaporisation}$ = 373 K

$L^0_{l\rightarrow g}$ (H_2O) = 40,4 kJ.mol^{-1}

$$\Delta_r S^0_{373} = -312,4 + 2\frac{40,4\times10^3}{373}$$

$$\Delta_r S^0_{373} = -95,8\ J\ K^{-1}$$

8.3 – L'entropie de réaction

Exemple 4 (suite)

d) calculer la variation de l'entropie standard associée à la synthèse de 100 g de vapeur d'eau à 100°C. M_{H2O} = 18,01528 g/mol

Nombre de moles dans 0,100 kg de vapeur d'eau n = m_{H2O} /M_{H2O}
Avancement de la réaction : ξ = n / ν_{H2O}

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$$

Données :
c) = synthèse de 2 moles de vapeur d'eau

$$\Delta_r S^0_{373} = -95,8\ J\ K^{-1}$$

$$\Delta S^0_{373,100g} = \xi \Delta_r S^0_{373}$$

$$\Delta S^0_{373,100g} = \frac{100}{18,01528 \times 2}(-95,8) = -266\ J\ K^{-1}$$

Résumé

- Thermochimie : science qui étudie les échanges énergétiques qui accompagnent les réactions chimiques
- Critères de spontanéité ou d'équilibre
  - V et T constants : $\Delta F \leq 0$ ($F = U - TS$)
  - p et T constants : $\Delta G \leq 0$ ($G = H-TS$)
- Enthalpie et énergie interne de réaction
  - Réaction exothermique : dégagement de chaleur vers l'environnement
  - Réaction endothermique : absorption de chaleur
  - Réaction isochore : $Q_v = \Delta U$
  - Réaction isobare : $Q_p = \Delta H$
  - Loi de Lavoisier et Laplace : par conservation d'énergie (premier principe de la thermodynamique), la chaleur mise en jeu dans une réaction à volume ou pression constante est égale et de signe contraire à celle de la réaction inverse.

Résumé

- État standard : état d'une substance pure à la pression de 1 bar
- État standard de référence
  - Solide et liquide pur : la phase la plus stable, à la pression de 1 bar et à la température sous laquelle les mesures ont été faites
  - Gaz : le gaz parfait sous pression de 1 bar.
- Changement d'enthalpie standard : la variation d'enthalpie pendant un processus dans le quel les constituants sont à leur état standard initialement et finalement.
- Enthalpie standard de formation d'un composé : 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 ces éléments dans leur état standard de référence.
- Enthalpie standard de réaction : est définie, pour chaque réaction à une température donnée, comme la chaleur de réaction échangée à pression standard (1 bar).
- On peut généraliser ces définitions à d'autres variables d'état, comme l'énergie interne, l'entropie et l'enthalpie de Gibbs

Résumé

- Enthalpie de changement de phase : le changement d'enthalpie qui accompagne les changements d'état physique d'une substance . Ex.: enthalpie de fusion, enthalpie de vaporisation, etc.
- Loi de Hess : puisque la chaleur échangée à pression ou à volume constants est une variable d'état (ΔH ou ΔU), elle est indépendante du nombre et de la nature des états intermédiaires entre l'état initial et l'état final.
- Équation thermochimique : une combinaison d'équation chimiques et de leur changement d'enthalpie.

Résumé

- L'enthalpie varie avec la température, d'où l'importance de savoir à quelle température les enthalpies ont été évaluées.

- Loi de Kirchhoff : $(\partial \Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p$

- Enthalpie de réaction : Applications
  - Température de flamme : température de flamme, la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isobare
  - Température d'explosion : température d'explosion, la température maximale atteinte lors d'une transformation adiabatique isochore.

- Entropie standard de réaction : est définie, pour chaque réaction à une température donnée, comme la différence d'entropie à pression standard (1 bar) entre les produits (état final) et les réactifs (état initial)

- La variation de l'entropie avec la température dépend de la différence des capacités calorifiques des produits et de réactifs.

Résumé

- Entropie de changement de phase : le changement d'entropie qui accompagne les changements d'état physique d'une substance qui est égale à l'enthalpie de changement de phase divisée par la température à laquelle le changement de phase se réalise (pendant un changement de phase réversible, cette température dépend rien que de la pression).

Méthodes et conseilles pratiques

- La manière la plus simple de calculer une grandeur de réaction est encore d'utiliser des tables de données. Celles-ci donnent généralement les grandeurs de formation standard des composés et on utilise alors la loi de Hess, ou une relation semblable quand il s'agit de l'enthalpie.

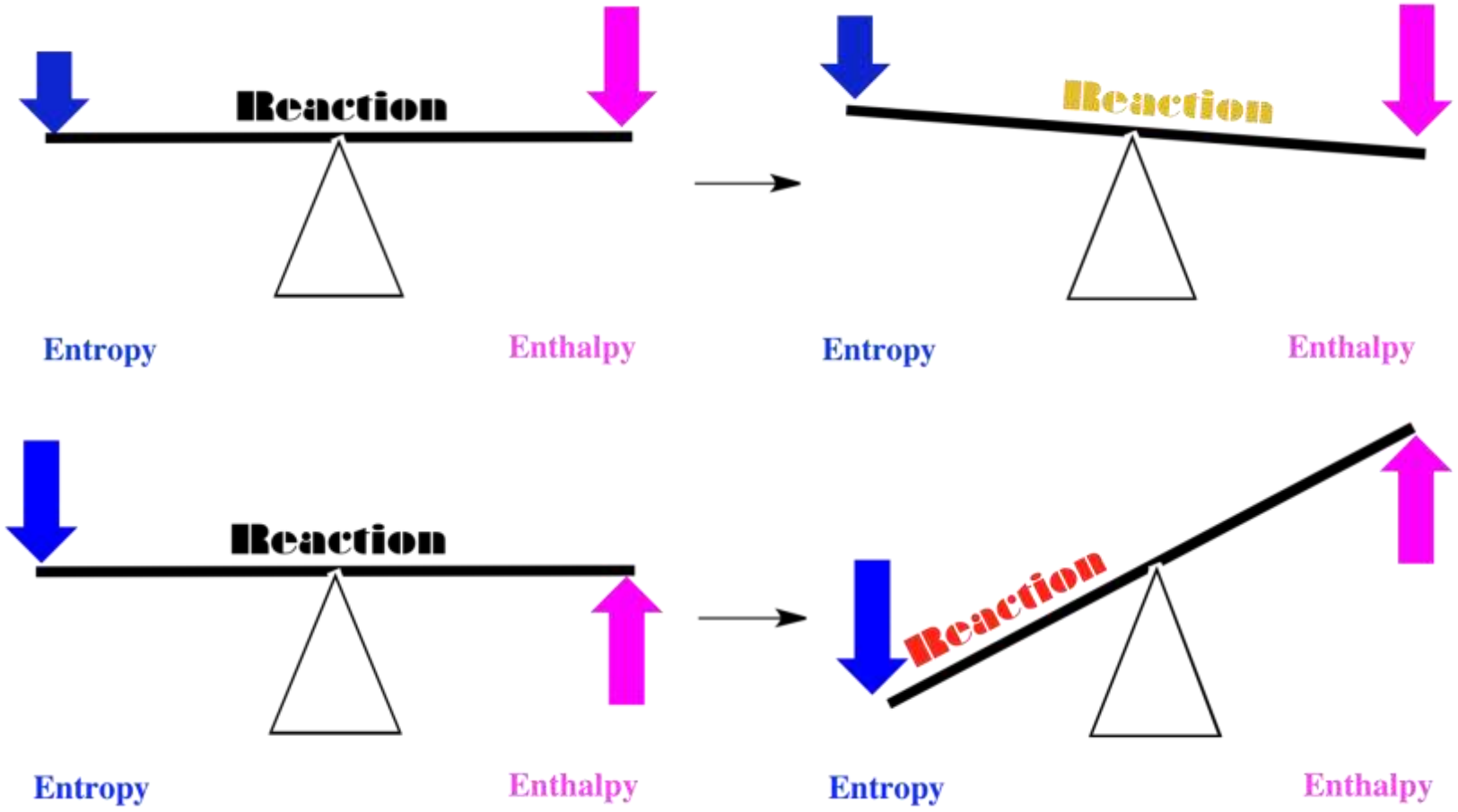
- La complexité des conventions est source de multiples erreurs; il convient donc de toujours analyser l'énoncé afin de voir si on ne trouve pas un corps simple, des conditions standard, etc.

- Une erreur classique et qui ne pardonne pas est de parler de température standard, alors qui précisément, IL N'Y A PAS DE TEMPÉRATURE STANDARD. La température est le seul paramètre des grandeurs standard : on voit donc l'importance de connaitre la variation de ces grandeurs avec la température pour le calcul. Cette erreur est d'autant plus fréquente que l'on utilise souvent les grandeurs à 298 K, qui n'est standard pour autant.

Méthodes et conseilles pratiques

- Pour calculer une grandeur standard :
  - Il faut voir si l'énoncé fournit quelques valeurs extraites des tables thermochimiques, qui servent à calculer les valeurs facilement : à noter que les grandeurs nulles sont rarement précisées.
  - Même quand quelques valeurs sont fournies, il faut faire attention aux températures indiquées : l'énoncé peut fort bien ne pas donner les valeurs aux bonnes températures.

À venir …
Conditions d'équilibre



http://chemwiki.ucdavis.edu/@api/deki/files/14382/TDfreeNRGbalance2.png