

UTILISATION DES TABLES DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES STANDARDS

“Why do you want to come into physics? All is done and understood.”

Gustav Robert Kirchhoff (1824, Königsberg - 1887, Berlin) est l'un des plus grands physiciens du XIX^e siècle, avec des contributions essentielles à l'électrodynamique, la physique du rayonnement et la théorie mathématique de l'élasticité.

Dans le chapitre précédent, nous avons vu l'importance de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ dans l'étude énergétique d'une transformation chimique. Dans ce chapitre, nous allons étudier :

- L'influence de la température sur $\Delta_r H^0(T) \rightarrow$ **Loi de Kirchhoff**
- Pour une transformation chimique donnée, comment calculer $\Delta_r H^0(T)$ à partir des grandeurs tabulées ? Nous introduirons les enthalpies standards de formation \rightarrow **Relation de Hess.**

I - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

1.1 Capacité thermique standard de réaction

Par analogie avec ce qui a été fait pour l'enthalpie dans le chapitre précédent, la capacité thermique à pression constante d'un mélange de corps purs (A_1, A_2, \dots, A_n), dans les conditions standards, va s'écrire :

Définition de la capacité thermique molaire partielle standard du constituant A_i :

$$C_{P,m,i}^0(T, x_i) = \left(\frac{\partial C_P^0}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Calcul de la capacité thermique standard du mélange à partir
des capacités thermiques molaires partielles standards :

$$\underbrace{C_P^0(T, n_1, n_2, \dots)}_{\text{grandeur extensive}} = \sum_i n_i \underbrace{C_{P,m,i}^0(T, x_i)}_{\text{grandeur intensive}}$$

On a introduit $C_{P,m,i}^0$, la **capacité thermique molaire partielle standard** (à pression constante), nom un peu long...

Dans le cas d'une transformation chimique standard, $0 = \sum_i \nu_i A_i^0$, on introduit la **capacité thermique standard de réaction** (à pression constante) :

Définition de la capacité thermique standard de réaction:

$$\Delta_r C_p^0(T, \xi) \equiv \left(\frac{\partial C_p^0}{\partial \xi} \right)_T$$

Calcul de la capacité thermique standard de réaction à partir des capacités thermiques standards molaires partielles

$$\Delta_r C_p^0(T, \xi) = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0(T, x_i)$$

Dans la pratique, pour les exercices, la capacité thermique molaire partielle $C_{p,m,i}^0(T, x_i)$ (cas du mélange) va se confondre avec la capacité thermique molaire $C_{p,m,i}^{*0}(T)$ (cas où le constituant A_i est seul, corps pur). En effet, nous allons travailler avec des mélanges idéaux. La notation $C_{p,m,i}^{*0}(T)$ est lourde. On notera donc plus simplement, s'il n'y a pas d'ambiguïtés, par exemple $C_{p,m}^0(O_2)$ la capacité thermique molaire standard du dioxygène, pour une température donnée. L'indice * n'étant plus indispensable dans le cas des mélanges idéaux. $C_{p,m}^0(O_2)$ est donnée en $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ou $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$.

Quelques rappels sur les capacités thermiques :

- Pour les phases condensées, les grandeurs fournies sont les $C_{p,m}^0$ mais $C_{p,m}^0 \approx C_{v,m}^0$. De plus, comme la pression a peu d'influence pour une phase condensée, $C_{p,m} \approx C_{p,m}^0$.
- Pour un corps pur donné, la valeur de $C_{p,m}^0$ dépend de l'état physique de ce dernier.
- Pour un corps pur donné et quel que soit l'état physique $C_{p,m}^0 > 0$. De plus $C_{p,m}^0$ est une fonction croissante de la température.
- Pour les gaz assimilés à des gaz parfaits, la relation de Mayer donne $C_{p,m}^0 - C_{v,m}^0 = R$.

1.2 Loi de Kirchhoff

Cette loi va nous permettre de déterminer l'évolution de $\Delta_r H^0(T)$ en fonction de la température.

On dérive par rapport à T la relation $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i}^0 \Rightarrow \frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \frac{d\left(\sum_i \nu_i H_{m,i}^0\right)}{dT} = \sum_i \nu_i \frac{d(H_{m,i}^0)}{dT}$. D'après

le cours de physique, par définition : $\frac{d(H_{m,i}^0)}{dT} = C_{P,m,i}^0$. Ici la notation ∂ n'a plus d'intérêt car

$P = P^0 = 1 \text{ bar}$ est fixé. On obtient la loi de Kirchhoff :

Loi de Kirchhoff

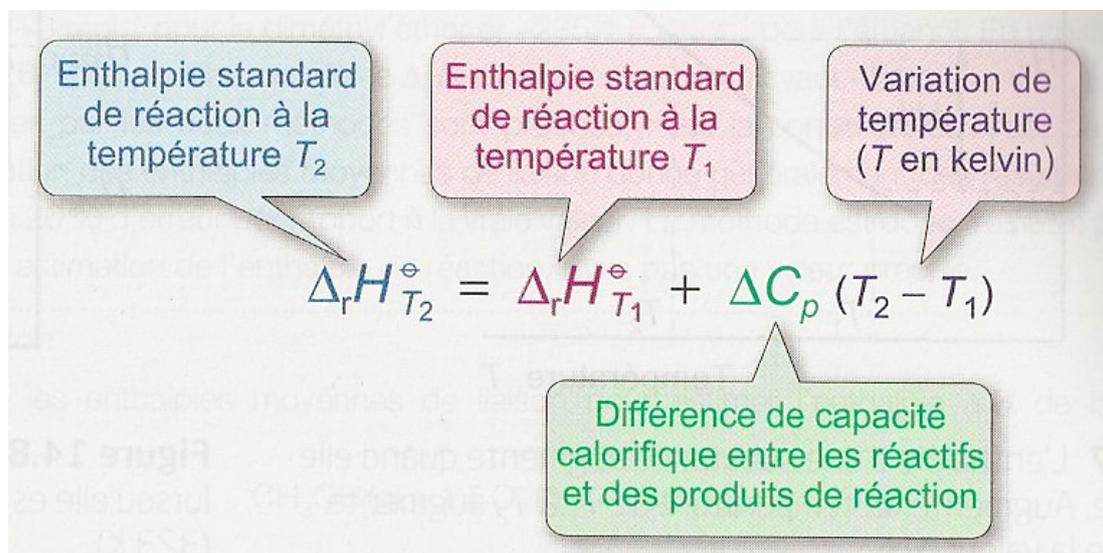
La dérivée par rapport à la température de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ est égale à la capacité thermique standard de réaction (à pression constante) :

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^0 = \Delta_r C_P^0$$

1.3 Approximation courante

L'intégration de la loi de Kirchhoff entre deux températures donne : $\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P^0 dT$.

Pour aller plus loin, il faut connaître l'évolution de $\Delta_r C_P^0(T)$ en fonction de la température. Une **approximation courante** consiste à considérer que $\Delta_r C_P^0$ est **indépendant de la température pour un domaine plus ou moins étroit de température et hors changement de phase**. On obtient alors $\Delta_r H^0(T_2) - \Delta_r H^0(T_1) = \Delta_r C_P^0 \times (T_2 - T_1)$.



1.4 Changement de phase, enthalpie molaire de transition de phase

Nous avons vu que chaque corps pur peut exister sous trois phases (ou état) différents suivant la valeur de la pression et de la température : la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse.

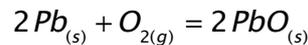
Une transition de phase a toujours lieu à pression et température constantes. Elle est caractérisée d'un point de vue énergétique par l'enthalpie molaire de transition de phase, par exemple Δh_{vap} l'enthalpie molaire de vaporisation.

En chimie, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) préconise les notations suivantes :

- $\Delta_{\text{fus}}H$ pour l'enthalpie molaire de fusion (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), transition solide \rightarrow liquide.
- $\Delta_{\text{vap}}H$ pour l'enthalpie molaire de vaporisation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), transition liquide \rightarrow vapeur.
- $\Delta_{\text{sub}}H$ pour l'enthalpie molaire de sublimation (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), transition solide \rightarrow vapeur.

1.5 Enthalpie standard de réaction et changement d'état : étude sur un exemple

Soit la réaction d'oxydation en voie sèche (voir cours de PT en chimie) du plomb solide :



Notre objectif est de tracer l'évolution de $\Delta_r H^0$ en fonction de la température entre 298 K et 1000 K.

On dispose des données suivantes :

$$\begin{cases} \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = -443,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 327^\circ\text{C} \quad \Delta_{\text{fus}}H(\text{Pb}) = 5,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ C_{p,m}^0 (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \text{ entre } 298 \text{ K et } 1000 \text{ K: } \text{Pb}_{(s)} : 27 \quad \text{Pb}_{(l)} : 29 \quad \text{O}_{2(g)} : 32 \quad \text{PbO}_{(s)} : 49 \end{cases}$$

- Entre $T_0 = 298 \text{ K}$ et $T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 600 \text{ K}$ (327°C) :

On utilise la loi de Kirchhoff : $\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^0 dT$.

Ici $\Delta_r C_p^0$ est indépendant de la température.

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^0 = -2C_{p,m}^0(\text{Pb}_{(s)}) - C_{p,m}^0(\text{O}_2) + 2C_{p,m}^0(\text{PbO}) = 12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298 \text{ K}) + \Delta_r C_p^0 \times (T - 298)$$

$$\boxed{\Delta_r H^0(T) = -447,0 + 0,012T \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

- A $T_{\text{fus}}(\text{Pb}) = 600 \text{ K}$ (327°C) :

Il y a une transition de phase. Cela va se traduire par **une discontinuité** dans l'évolution de $\Delta_r H^0$ en fonction de T .

A T_{fus}^- , juste avant la fusion, $\Delta_r H^0(T_{\text{fus}}^-) = -447,0 + 0,012 \times 600 = -439,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

À T_{fus}^+ , juste après la fusion, $\Delta_r H^0(T_{\text{fus}}^+) = \Delta_r H^0(T_{\text{fus}}^-) - 2 \Delta_{\text{fus}} H(\text{Pb}) = -439,8 - 2 \times 5,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Il ne faut pas oublier le facteur 2 devant $\Delta_{\text{fus}} H(\text{Pb})$ car il y a coefficient stoechiométrique 2 devant $\text{Pb}_{(s)}$.

$$\Delta_r H^0(T_{\text{fus}}^+) = -450 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

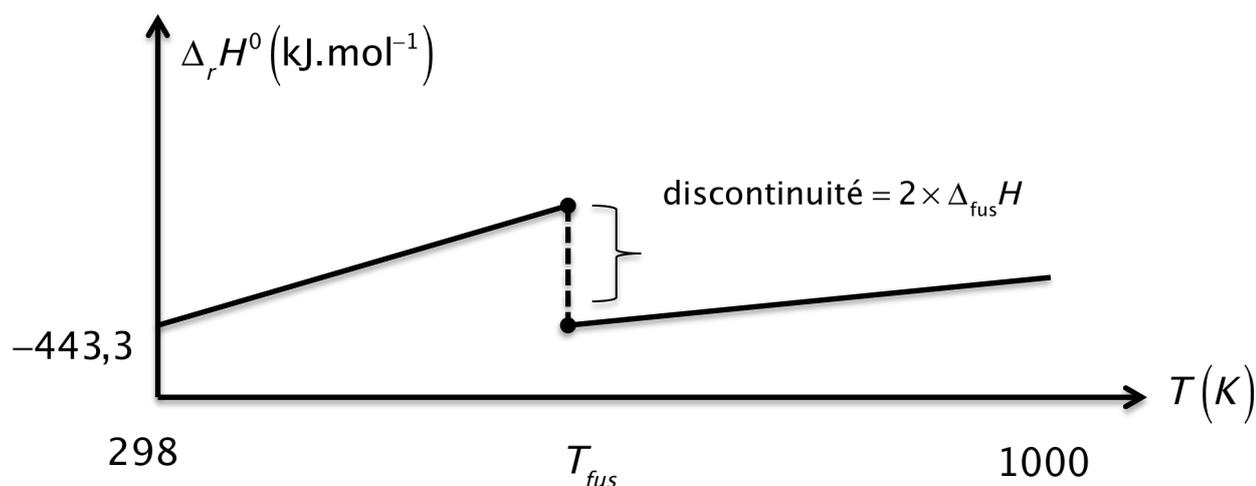
• Pour $T > T_{\text{fus}}(\text{Pb})$:

Il faut calculer la nouvelle valeur de $\Delta_r C_p^0$ car cette fois le plomb est liquide.

$$\Delta_r C_p^0 = \sum_i \nu_i C_{P,m,i}^0 = -2C_{P,m}^0(\text{Pb}_{(l)}) - C_{P,m}^0(\text{O}_2) + 2C_{P,m}^0(\text{PbO}) = 8 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(T_{\text{fus}}^+) + \Delta_r C_p^0(T - T_{\text{fus}}^+)$$

$$\Delta_r H^0(T) = -454,8 + 0,008T \text{ kJ.mol}^{-1}$$



II - GRANDEURS TABULEES

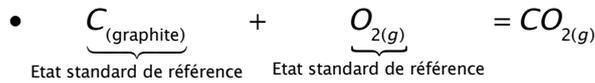
Le nombre de réactions chimiques est illimité et on ne peut donc pas mesurer tous les $\Delta_r H^0$ (Chaque réaction chimique est caractérisée par une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$). En utilisant les propriétés des $\Delta_r H^0$ et les **enthalpies standards de formation**, on peut limiter les données à tabuler (qui sont précisément les enthalpies standards de formation).

2.1 Réaction standard de formation

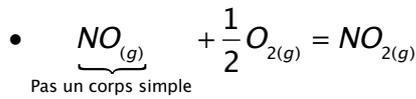
La **réaction standard de formation d'une espèce chimique**, à une température T , dans un état physique donné, est la réaction au cours de laquelle une mole de ce corps, dans **son état standard**, est formée à partir des corps simples correspondant aux éléments qui le constituent.

Chacun de ces corps simples doit représenter **l'état standard de référence** de l'élément à la température T .

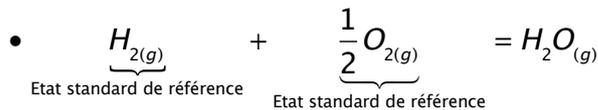
Exemples :



Si on travaille à $P = P^0$, à une température quelconque, il s'agit bien d'une réaction standard de formations.



Il ne s'agit pas d'une réaction standard de référence car $NO_{(g)}$ n'est pas un corps pur simple.



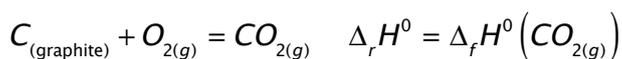
Si l'on travaille à $T = 298 \text{ K}$ et $P = P^0$, il s'agit d'un réaction standard de formation mais fictive car l'eau est liquide dans ces conditions.

2.2 Enthalpie standard de formation

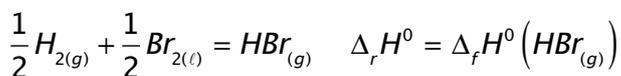
L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0(T)$ de la réaction standard de formation de l'espèce chimique X, à une température donnée T et dans un état physique donné, est par définition l'enthalpie standard de formation de cette espèce $\Delta_f H^0(T)$ (f pour formation).

Exemples :

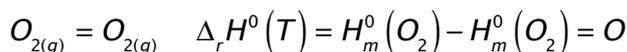
- $\Delta_f H^0$ de $CO_{2(g)}$ à 25°C ?



- $\Delta_f H^0$ de $HBr_{(g)}$ à 25°C ?



- $\Delta_f H^0$ de $O_{2(g)}$ à T ?



A partir de ce dernier exemple, on peut dire que :

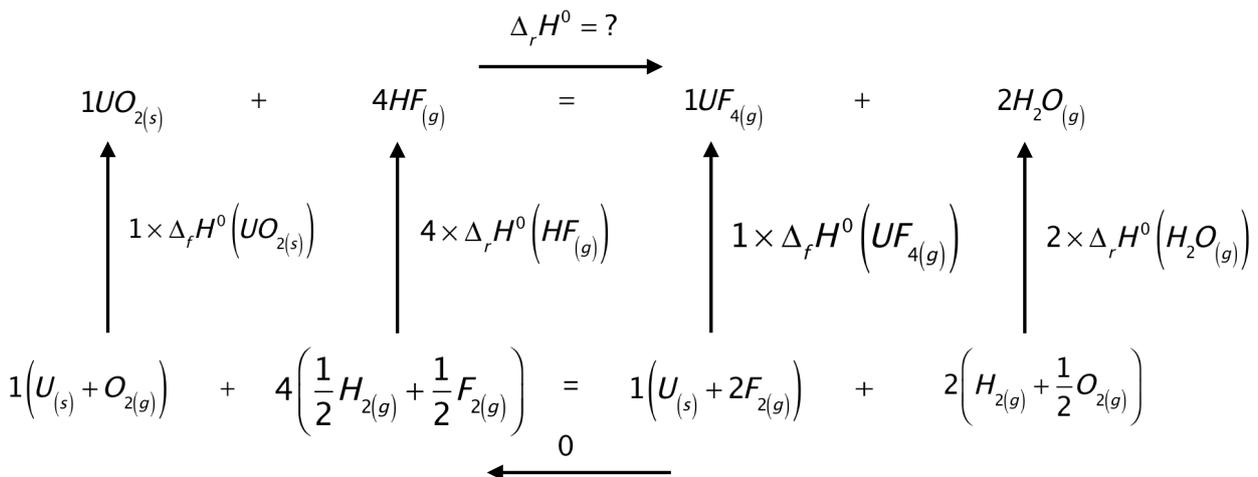
$\Delta_f H^0(T)$ d'un corps simple dans un état standard de référence est nulle, pour toute température.

Les enthalpies standard de formation sont tabulées pour de nombreux corps purs à la température de 298 K. La connaissance des capacités thermiques molaires standards sous pression constante permet de les calculer, si nécessaire, à une autre température.

2.3 Expression des enthalpies standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation

Nous allons utiliser le fait qu'une équation de réaction peut-être décomposée en la somme des équations de réactions de formations des produits et des réactifs. Nous allons aussi utiliser le fait que le calcul de $\Delta_r H^0$ ne dépend pas du chemin suivi.

Considérons l'exemple suivant :



Sur un cycle, la variation d'enthalpie est nulle (fonction d'état), on peut donc écrire :

$$1 \Delta_f H^0(UO_{2(s)}) + 4 \Delta_f H^0(HF_{(g)}) + \Delta_r H^0 - 1 \Delta_f H^0(UF_{4(g)}) - 2 \Delta_f H^0(H_2O_{(g)}) = 0,$$

ce qui permet d'obtenir l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^0(T) = -1 \Delta_f H^0(UO_{2(s)}) - 4 \Delta_f H^0(HF_{(g)}) + 1 \Delta_f H^0(UF_{4(g)}) + 2 \Delta_f H^0(H_2O_{(g)})$$

Le résultat obtenu est très général, il s'agit de la loi de **Hess** :

Loi de Hess

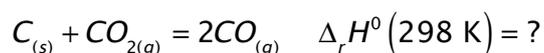
L'enthalpie standard de réaction de toute équation de réaction de la forme $0 = \sum_i \nu_i A_i^0$ est égale à la somme des enthalpies standard de formation de chaque constituant, affectées du coefficient stoechiométrique algébrique correspondant :

$$\Delta_r H^0(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0(T).$$

$$\Delta_r H_{298}^\ominus = \underbrace{\sum v_i \Delta_f H_{298}^\ominus (\text{produits})}_{\text{Somme de toutes les enthalpies de formation des produits}} - \underbrace{\sum v_i \Delta_f H_{298}^\ominus (\text{réactifs})}_{\text{Somme de toutes les enthalpies de formation des réactifs}}$$

Exemple 1:

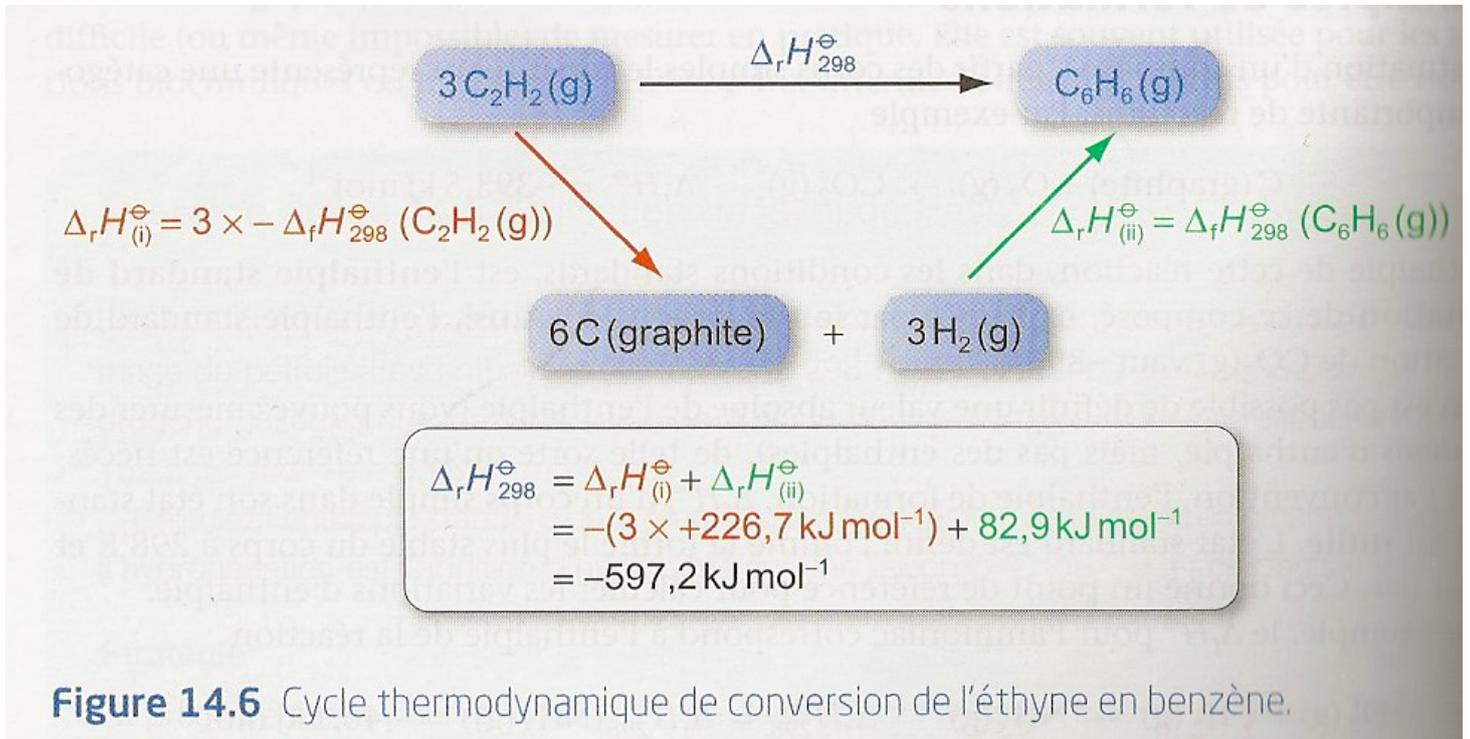
Cette relation est très utilisée dans les exercices. Regardons l'équilibre de Boudouard :



	$C_{(s)}$	$CO_{2(g)}$	$CO_{(g)}$
$\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	-393,5	-110,5

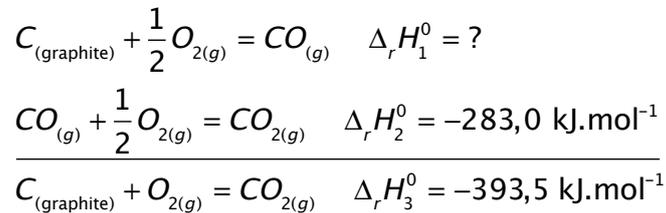
La loi de Hess donne : $\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 2\Delta_f H^0(CO) - \Delta_f H^0(C) - \Delta_f H^0(CO_2) = 172,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La réaction est endothermique dans le sens direct car $\Delta_r H^0 > 0$. Elle capte de l'énergie.

Exemple 2:



Remarque :

La loi de Hess nous permet de dire aussi que si une équation de réaction globale est la somme de plusieurs équation de réaction, $\Delta_r H^0$ pour l'équation de réaction globale est la somme des $\Delta_r H^0$ de chaque équation de réaction. Illustrons cela sur l'exemple suivant :



Comme $\Delta_r H_3^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0$, on a déduit que $\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_3^0 - \Delta_r H_2^0 = -112,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.