

1^{er} cycle: DEUG - IUT - Classes préparatoires
Ecoles d'ingénieurs - Formation permanente

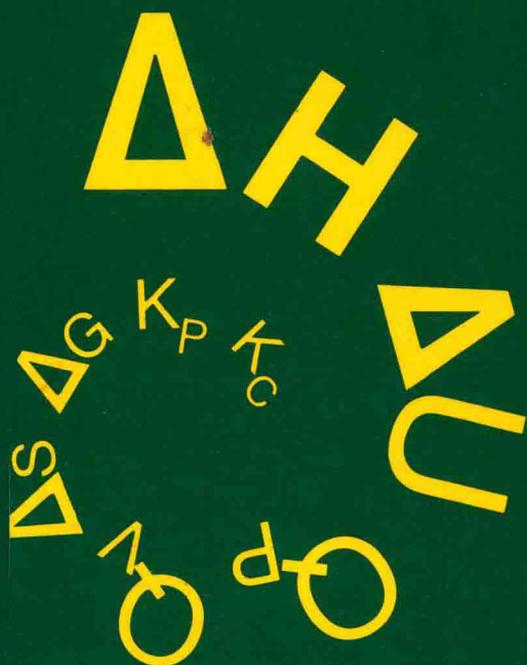
Comprendre et appliquer la thermodynamique chimique

COURS - EXERCICES - TESTS

2^e édition

G. GERMAIN
M. NOTIN
H. DEMANGE

7



Collection « Comprendre et appliquer »

MASSON 

COLLECTION « COMPRENDRE ET APPLIQUER »

Coordonnateur : G. Germain

= 7 =

COMPRENDRE ET APPLIQUER

LA

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

par

G. GERMAIN M. NOTIN H. DEMANGE

Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur
de Nancy et Nice Sophia Antipolis, Université de Nancy I

COURS - EXERCICES - TESTS

2^e édition refondue

MASSON

Paris Milan Barcelone Mexico

1988

Cette deuxième édition est la refonte en un seul volume des ouvrages :

COMPRENDRE ET APPLIQUER LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE.

Tome 1, par G. GERMAIN, M. NOTIN, H. DEMANGE et collaborateurs. 1976.

Tome 2, par M. NOTIN et H. DEMANGE. 1979.

COMPRENDRE ET APPLIQUER LES ÉQUILIBRES EN SOLUTION, par G. GERMAIN,
R. MARI et collaborateurs. 1981, 2^e tirage.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés,
réservés pour tous pays.

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses ou les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (aliné 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© *Masson, Paris, 1988*

ISBN : 2-225-81179-2

ISSN : 0335-4628

MASSON
MASSON ITALIA EDITORI
MASSON S.A.
MASSON EDITORES

120, bd Saint-Germain, 75280 Paris Cedex 06
Via Statuto 2, 20121 Milano
Balma 151, 08008 Barcelona
Dakota 383, Colonia Napoles, 03810 Mexico D.F.

COMPRENDRE ET APPLIQUER
LA
THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

CHEZ LE MÊME ÉDITEUR

Dans la même collection :

MATHÉMATIQUES

- FONCTIONS NUMÉRIQUES D'UNE VARIABLE RÉELLE, cours, exercices, tests, par C. GILORMINI et G. HIRSCH. 1980, 128 pages.
INTÉGRALES SIMPLES, par G. HIRSCH et J. ROUYER. 1982, 2^e édition, 68 pages.
ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES, cours, exercices, tests, par C. GILORMINI et G. HIRSCH. 1985, 2^e édition révisée, 56 pages.
CALCUL MATRICIEL, cours, exercices, tests, problèmes, par C. GILORMINI et G. HIRSCH. 1984, 2^e édition révisée, 112 pages.
PROBABILITÉS, par P. JAFFARD. 1984, 3^e tirage, 68 pages.
STATISTIQUE, par P. JAFFARD. 1985, 3^e tirage, 56 pages.

PHYSIQUE

- MÉCANIQUE. Tome 1. Principes de base, par R. MARI. 1981, 128 pages.
LA REPRÉSENTATION DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES. Les opérateurs vectoriels appliqués à la Physique, par B. GROSSE-TÊTE, L. PASTOR et A. ZEITOUN-FAKIRIS. 1981, 152 pages.
THERMODYNAMIQUE, cours programmé, par H. DEMANGE, G. GERMAIN et M. NOTIN. 1983, 3^e édition révisée, 288 pages.
ÉLECTROSTATIQUE, cours et exercices, par J.-P. LONCHAMP. 1984, 3^e tirage, 72 pages.
ÉLECTRODYNAMIQUE : LE COURANT CONTINU, cours, exercices, par J.-P. LONCHAMP. 1983, 2^e tirage, 64 pages.
ÉLECTRODYNAMIQUE DES COURANTS VARIABLES, courants alternatifs, par J.-P. LONCHAMP. 1988, 3^e tirage, 72 pages.
ÉLECTROMAGNÉTISME, la magnétostatique, par J.-P. LONCHAMP. 1985, 3^e tirage, 68 pages.
OPTIQUE
Tome 1. Optique géométrique, par M. GABRIEL, C. ERNST et J. GRANGE. 1986, 2^e édition revue et augmentée, 64 pages.
Tome 2. Optique ondulatoire, par M. GABRIEL et J. GRANGE. 1983, 80 pages.

Autres ouvrages.

- CHIMIE GÉNÉRALE. Cours, 500 exercices, 120 tests avec réponses, par G. GERMAIN, R. MARI, avec la collaboration de D. BURNEL. *Abrégés de Médecine*. 1985, 3^e édition révisée et augmentée, 300 pages.
CHIMIE
Tome 2. Chimie organique, cours, 300 exercices, 100 tests, par V. LOPPINET, avec la collaboration de G. GERMAIN, R. MARI et D. BURNEL. *Abrégés de Médecine*. 1984, 2^e tirage, 368 pages.
CHIMIE ORGANIQUE, par Ch. ARNAUD. *Mémo-Guides*. 1981, 144 pages.
CHIMIE PHYSIQUE, par G.W. BARROW.
Tome 1. Bases de la thermodynamique chimique. Étude de la liaison chimique. 1976, 320 pages.
Tome 2. Cinétique chimique. État condensé de la matière. Équilibres. Électrolytes. 1976, 264 pages.
MATHÉMATIQUES, 1^{ère} Année des Universités, par G. LETAC. 1984, 304 pages.
MÉCANIQUE, avec exercices résolus. Mécanique du point et des systèmes matériels, par J.-Ph. PÉREZ. 1984, 464 pages.
RELATIVITÉ ET QUANTIFICATION, avec exercices et problèmes résolus, par J. Ph. PÉREZ et N. SAINT-CRICQ-CHÉRY. 1986, 304 pages.
OPTIQUE. Optique géométrique matricielle et ondulatoire, avec exercices, par J.-Ph. PÉREZ. 1984, 360 pages.

AVANT-PROPOS

Tout ouvrage d'enseignement demande un choix des éléments du contenu et un choix du mode d'exposition. Précisons ici les nôtres :

Ouvrage de réflexion sur les bases de la thermodynamique chimique et non recueil de formules : nous avons accordé une place importante à l'introduction des fonctions enthalpie et enthalpie libre, à la distinction entre coefficients calorimétriques et coefficients énergétiques. Nous voudrions, qu'au-delà des formules, l'étudiant possède une notion claire et concrète de leur contenu. Ces premiers éléments pourront servir de point de départ à un approfondissement ultérieur de la thermodynamique en chimie ou en physique, au cours du 2^e cycle d'études supérieures.

Ouvrage de 1^{er} cycle d'enseignement supérieur (DEUG, Classes préparatoires, Écoles d'ingénieurs, IUT (options Chimie)) : nous n'étudions que les systèmes idéaux qui donnent, malgré tout, une image approximativement valable des systèmes réels. Nous n'avons pas abordé la question de la définition de la température thermodynamique dans sa relation avec la définition de l'entropie. Nous avons renoncé à l'utilisation systématique des dérivées partielles ; ces notions, connues de l'étudiant du point de vue mathématique, représentent souvent une énorme difficulté dans leur application à la physique. Nous avons choisi, pour cet ouvrage élémentaire, la compréhension physique (avec une inévitable lourdeur) contre l'élégance inégalable des démonstrations mathématiques qui resteraient incomprises.

Outil de travail, d'apprentissage, et non traité de référence : la forme de l'ouvrage est dérivée des techniques de l'enseignement programmé. Nous sollicitons le travail du lecteur, y compris pour l'élaboration du contenu, par un appel continu à la résolution d'exercices.

Signalons enfin quelques choix mineurs :

La température figurant dans la formule $\Delta S = \Delta Q / T_{\text{ext}}$ est fondamentalement la température du milieu extérieur et non celle du système. Cette distinction est de peu d'importance pour le chimiste qui les confond habituellement. Nous tenons cependant à la maintenir au moins au niveau de l'exposé des principes, pour faciliter une généralisation ultérieure éventuelle.

La chaleur reçue est représentée par δQ ou ΔQ , l'entropie reçue par $\Delta_e S$, l'entropie créée par $\delta \sigma$ ou $\Delta \sigma$, le travail reçu par δW ou ΔW . Ces notations sont mauvaises car elles pourraient suggérer l'existence de fonctions, alors que les grandeurs citées sont de simples quantités mesurables. Aucune autre solution, permettant de représenter à la fois des quantités finies et des quantités infiniment petites, ne s'est offerte à nous : supprimer Δ et conserver δ est contradictoire ; représenter une quantité infiniment petite par Q ou W nous semble peu admissible.

Ne pouvant tout traiter, nous ne présentons pas la notion d'énergie libre, préférant insister sur la notion d'enthalpie libre, d'usage plus fréquent.

Nous n'abordons pas l'étude des machines dithermes, sans intérêt en chimie. Les six premiers chapitres présentent l'exposé des principes de la thermodynamique et leurs applications pratiques aux systèmes de gaz parfaits (loi d'action de masse).

Ensuite, nous présentons la notion de potentiel chimique, l'étude des solutions aqueuses, celle des équilibres, quelques notions d'électrochimie et les notions fondamentales pour aborder les changements de phase des corps purs ou des mélanges, la lecture et la compréhension des diagrammes qui s'y rapportent.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--------------------|----|
| Avant-propos | IX |
|--------------------|----|

PREMIER PRINCIPE

| | |
|---|-----------|
| 1. Généralités : système, chaleur, travail | 1 |
| 1.1 Variables d'état d'un système | 1 |
| 1.2 Calorimétrie | 3 |
| 1.3 Les corps purs et la chaleur | 4 |
| 1.4 Les mélanges et la chaleur | 7 |
| 1.5 Description d'une réaction chimique | 7 |
| 1.6 Chaleur de réaction | 9 |
| 1.7 Travail reçu par un système | 10 |
| 2. Le premier principe et l'énergie interne | 13 |
| 2.1 Propriétés des fonctions | 13 |
| 2.2 Propriétés des grandeurs extensives | 14 |
| 2.3 Énoncé du premier principe de la thermodynamique | 16 |
| 2.4 Transformations des gaz parfaits | 18 |
| 2.5 Transformations avec réactions chimiques | 20 |
| 2.6 Variation de Q_v avec la température | 21 |
| 2.7 Variation de Q_v avec le volume | 22 |
| 3. Enthalpie, thermochimie | 23 |
| 3.1 Notion d'enthalpie | 23 |
| 3.2 Calcul de variations d'enthalpie | 24 |
| 3.3 Estimation des enthalpies standards de réaction | 25 |
| 3.4 Variation des enthalpies standard de réaction en fonction de la température | 27 |
| 3.5 Variation de l'enthalpie de réaction avec la pression | 29 |
| 3.6 Calcul de l'énergie de réaction à partir des données thermodynamiques | 29 |
| 3.7 Énergies de liaison | 31 |
| 3.8 Applications | 33 |
| <i>Tests</i> | 34 |
| <i>Réponses aux tests</i> | 36 |

DEUXIEME PRINCIPE

| | |
|--|----|
| 4. Le deuxième principe de la thermodynamique et l'entropie | 37 |
| 4.1 Énoncé du deuxième principe | 37 |
| 4.2 Les calculs d'entropie reçue | 38 |
| 4.3 Variation d'entropie d'un corps pur avec la pression (à T constante) | 38 |
| 4.4 Calcul des variations d'entropie d'un corps pur avec la température | 41 |
| 4.5 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état | 42 |
| 4.6 Nouvelles expressions de U et H (évolution des corps purs) | 42 |
| 4.7 Le troisième principe et l'entropie standard d'une réaction | 43 |
| 5. L'enthalpie libre | 45 |
| 5.1 L'enthalpie libre et le travail utile | 45 |
| 5.2 Variation de l'enthalpie libre avec la température et la pression | 47 |
| 5.3 Enthalpie libre de réaction entre corps purs | 48 |
| 5.4 Enthalpie libre de réaction dans un mélange de gaz parfaits | 51 |
| 5.5 Réactions spontanées. Équilibre | 52 |
| 5.6 Loi d'action de masse en phase gazeuse | 53 |
| 5.7 Loi d'action de masse en fonction des concentrations | 54 |
| 6. Utilisation de la loi d'action de masse en milieu gazeux | 57 |
| 6.1 Calcul de K_p | 57 |
| 6.2 Bilan d'une réaction équilibrée | 58 |
| 6.3 Influence de la pression totale sur l'équilibre | 61 |
| 6.4 Influence de la température sur l'équilibre | 62 |
| 6.5 Influence de l'addition d'un des constituants sur l'équilibre | 64 |
| 6.6 Influence d'un diluant inerte | 65 |
| <i>Tests</i> | 67 |
| <i>Réponses aux tests</i> | 68 |

APPLICATIONS AUX SOLUTIONS

| | |
|---|----|
| 7. Potentiels chimiques | 69 |
| 7.1 Récapitulation des formules exprimant les variations des fonctions énergétiques (systèmes fermés) | 69 |
| 7.2 De l'enthalpie libre molaire au potentiel chimique | 70 |
| 7.3 Mélanges de gaz parfaits | 72 |
| 7.4 Solutions idéales | 75 |
| 7.5 Solutions réelles. Notion d'activité | 80 |
| 8. Équilibres en solution | 81 |
| 8.1 Équilibres chimiques en solution | 81 |
| 8.2 Équilibres physiques d'un corps entre deux phases | 84 |
| 9. Utilisation de la loi d'action de masse dans les solutions ioniques aqueuses | 91 |
| 9.1 Les solutions ioniques | 91 |
| 9.2 Produit ionique de l'eau | 92 |
| 9.3 Notion de pH | 93 |
| 9.4 Bilan quantitatif des espèces chimiques dans une solution aqueuse | 93 |
| 9.5 Réactions acidobasiques | 94 |
| 9.6 Réactions de précipitation | 98 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| 9.7 Réactions de complexation | 100 |
| 9.8 Réactions d'oxydoréduction | 100 |
| <i>Tests</i> | 101 |
| <i>Réponses aux tests</i> | 102 |

ÉLECTROCHIMIE

| | |
|--|------------|
| 10. Electrochimie | 103 |
| 10.1 Cellules électrochimiques | 103 |
| 10.2 Potentiel d'électrode | 109 |
| 10.3 Quelques applications des potentiels d'électrodes | 117 |
| <i>Tests</i> | 121 |
| <i>Réponses aux tests</i> | 122 |

DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE

| | |
|--|------------|
| 11. Changements d'état d'un corps pur | 123 |
| 11.1 Fusion | 123 |
| 11.2 Sublimation | 125 |
| 11.3 Vaporisation | 126 |
| 11.4 Diagramme d'état d'un corps pur | 127 |
| 11.5 Entropie et enthalpie de changement d'état | 127 |
| 11.6 Relation de Clapeyron | 128 |
| 11.7 États allotropiques | 129 |
| 12. Diagrammes d'équilibre des mélanges | 131 |
| 12.1 Règle des phases | 131 |
| 12.2 Équilibre d'une solution liquide idéale avec sa vapeur | 134 |
| 12.3 Diagrammes | 136 |
| 12.4 Diagramme d'équilibre binaire liquide - solide - alliages | 140 |
| <i>Tests</i> | 145 |
| <i>Réponses aux tests</i> | 146 |
| Index | 147 |

PREMIER PRINCIPE

1. Généralités : Système, Chaleur, Travail

1.1. Variables d'état d'un système.

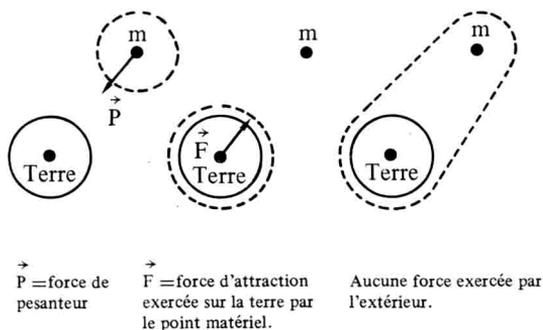
1.1.1. SYSTÈME.

On appelle **système** la portion d'espace (et son contenu) limitée par une surface réelle ou fictive, où se situe la matière étudiée. Le reste de l'univers est alors considéré comme un accessoire, dont l'utilité n'apparaît que dans les échanges qu'il peut avoir avec le système : on l'appelle « milieu extérieur ». Cette distinction est purement arbitraire ; mais il faut la conserver continuellement à l'esprit pour écrire correctement les relations physiques.

1.1 a Soit un point matériel m et la terre, que l'on suppose isolés du reste de l'univers ; on ne prend en compte que les forces liées à la pesanteur. Quels systèmes peut-on choisir ? Représenter schématiquement les seules forces exercées par l'extérieur sur le système choisi dans chacun des cas.

- Dans chaque cas, la limite du système est figurée par un pointillé.

1er système : le point matériel 2e système : la terre 3e système : l'ensemble



1.1 b On réalise la réaction de neutralisation d'une solution aqueuse de soude en versant dans celle-ci une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenue dans une burette. La neutralisation est achevée (virage de la phénolphthaléine) lorsque 12 cm³ ont été versés à l'aide de la burette qui en contenait initialement 25 cm³. Peut-on définir plusieurs systèmes pour étudier cette réaction ? Quel sera le plus commode ?

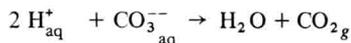
- On choisira comme système commode, la solution de soude contenue initialement dans le bécher et les 12 cm³ de HCl ajoutés. Remarquons que dans l'état initial, le système est composé de deux parties distinctes (bécher et 12 cm³ HCl dans la burette) et que dans l'état final, le système est unique et homogène. Rien n'empêche de considérer comme système l'ensemble bécher et burette, mais comme les 13 cm³ restant dans la burette ne participent pas à la réaction, le choix possible, eut été inutilement compliqué.

Un système est dit **ouvert** lorsqu'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un système est dit **fermé** lorsqu'il peut seulement échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un système **isolé** n'échange ni énergie, ni matière avec le milieu extérieur.

1.1 c On verse de l'acide chlorhydrique HCl en solution aqueuse dans une solution saturée de carbonate de sodium (Na₂CO₃). La réaction suivante a lieu :



Quels systèmes peut-on choisir en pratique ? Indiquer dans chaque cas s'il s'agit d'un système ouvert ou fermé.

- *1^{er} système* : l'ensemble de la solution aqueuse ; il est ouvert car CO_2 s'échappe et, éventuellement, Na_2CO_3 solide se dissout.

2^e système : l'ensemble des corps impliqués dans la réaction (réactifs et produits) ; le système est alors fermé bien qu'il comporte une phase liquide, une phase gazeuse, et éventuellement, une phase solide (Na_2CO_3 en excès).

Un système est constitué d'une seule phase s'il ne comporte qu'un liquide, qu'un solide ou qu'un gaz. La phase est **homogène** si les propriétés physiques sont les mêmes en chacun de ses points.

Un système est **hétérogène** s'il comporte plusieurs phases ou si la phase unique a des propriétés différentes selon les régions considérées.

1.1 d *Dans le cas de l'exercice 1.1 c, quel est le nombre de phases ?*

- Si le système choisi est uniquement formé de la phase liquide, il n'y a bien entendu, qu'une phase. Mais si l'on considère comme système, l'ensemble des produits et réactifs (solution + CO_2 gazeux + éventuellement Na_2CO_3 solide en excès), il y a 2 ou, éventuellement, 3 phases.

1.1.2. ÉTAT D'UN SYSTÈME.

Connaître l'état d'un système, c'est fixer la valeur du nombre minimum de grandeurs, permettant de reconstituer expérimentalement, sans ambiguïté, le système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies.

1.1 e *Parmi les expressions suivantes, quelles sont celles qui vous paraissent définir correctement l'état d'un système :*

- de l'azote,
- une mole d'azote,
- une mole d'azote à 0°C ,
- une mole d'azote à 0°C , sous la pression de 1 atm,
- une mole d'azote à 0°C sous la pression de 1 atm, sous un volume de 22,4 l,
- une mole d'azote à 0°C sous 1 atm, pour un volume de 22,4 l et de masse volumique $1,256 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

- Les trois premières descriptions sont insuffisantes ; les deux dernières comportent des renseignements non indispensables car l'expérience montre que leurs valeurs sont déterminées lorsque les autres données sont fixées. Pour connaître l'état du système, il suffit de dire : « Une mole d'azote à 0°C sous la pression de 1 atm ».

Les grandeurs prises en **nombre minimum**, qui définissent l'état du système, sont dites **variables d'état**. On peut en général les choisir librement, parmi les grandeurs attachées au système, en fonction des commodités de l'étude. Mais leur nombre est bien déterminé.

1.1 f *Un gaz de nature déterminée, peut présenter entre autres, les propriétés suivantes : nombre de moles, volume, température, pression, indice de viscosité, couleur, masse volumique ... Combien un tel système comporte-t-il de variables d'état ? Quelles sont les variables les plus commodes ?*

- Seule l'expérience nous renseigne. Essayons d'envisager les renseignements nécessaires pour constituer sans ambiguïté un système ; on exigerait par exemple de connaître le nombre n de moles, le volume V et la température T . On constaterait alors que la pression P , la couleur, la masse volumique ρ , l'indice de viscosité η prennent une valeur déterminée que l'on ne peut modifier sans modifier aussi les valeurs de n , V ou T . Il y a donc 3 variables d'état. n , V , T est un ensemble de variables d'état commode, de même que n , P , T ou n , ρ , P ou n , ρ , T . Choisir couleur, température, pression ne conviendrait pas car parmi ces variables aucune ne fixerait la quantité de matière.

Un état étant défini par la valeur de ses variables d'état, par définition, toutes les autres grandeurs ont une valeur déterminée. On dit que ce sont des **fonctions d'état**. Par exemple, la pression d'un gaz est fonction des variables : nombre de moles, volume, température ; il en serait de même de l'indice de réfraction ou de toute autre propriété.

1.1.3. LES GAZ.

Nous venons de voir qu'un gaz est décrit par 3 variables d'état. Entre les 4 variables les plus couramment utilisées, P , V , T , n (nombre de moles), il existe donc une relation appelée **équation caractéristique**.

En première approximation (suffisante pour les problèmes élémentaires de chimie), nous considérerons

que tous les gaz se comportent comme des gaz parfaits. C'est dire qu'ils suivent la loi de Mariotte ; le produit $P \cdot V$ ne dépend que de la température, est indépendant de la nature du gaz et est proportionnel au nombre n de moles, $P \cdot V = n \cdot f_{(T)}$.

1.1.4. ÉCHELLES DE TEMPÉRATURE.

La température traduit numériquement (et de façon fidèle) l'impression de chaud et de froid que nous ressentons. L'échelle la plus commode, dite échelle thermodynamique de température, s'identifie à l'échelle Kelvin des gaz parfaits.

Dans celle-ci, on pose par définition que la température est une fonction linéaire du produit $P \cdot V$ d'un gaz parfait ($f_{(T)} = RT$ dans la formule ci-dessus). De plus, on fixe à 273,16 la valeur de la température au point triple de l'eau. La formule $PV = nRT$ permet alors d'obtenir la valeur en kelvins (symbole K) de la température. Dans le système international (SI), $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En pratique, on utilise également la température Celsius, dont l'unité, le degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$) par convention, est prise égale au kelvin : $1^{\circ}\text{C} = 1 \text{ K}$. Mais l'origine de l'échelle est décalée. La température de la glace fondante sous la pression atmosphérique est de 273,15 K ; elle est prise comme origine des températures Celsius. La correspondance entre les 2 indications des échelles est donc représentée par la formule $T = 273,15 + \theta$ où T est la température thermodynamique et θ la température Celsius.

1.1 g *Quelles sont en kelvins les températures d'ébullition et de congélation de l'eau pure, sous la pression atmosphérique ?*

■ Congélation : 273,15 K ; ébullition : 373,15 K

1.1.5. LES SOLIDES ET LES LIQUIDES.

Il existe de même une équation caractéristique liant n , P , V , T pour les solides et les liquides. Mais, en pratique, les variations relatives de volume des corps sous ces états sont bien plus faibles que celles des gaz. Aussi nous négligerons dorénavant l'influence des variations de pression sur les solides ou les liquides et nous considérerons que leur volume est invariable. L'état d'un solide ou d'un liquide ne dépend alors que de la température (en plus du nombre de moles).

Nos conventions.

– Les formules comportent essentiellement la température thermodynamique T exprimée en kelvins (K), plus rarement la température Celsius θ exprimée en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$) :

$$T = 273,15 + \theta$$

Tous les gaz sont supposés parfaits :

$$PV = nRT$$

avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(ou $R = 0,082 \text{ l.atm.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

– L'état des solides et des liquides ne dépend que d'une seule variable d'état physique : la température.

1.1.6. UNITÉS DE PRESSION.

Nous utiliserons le système international dont l'unité de pression est le pascal (symbole Pa) ou newton par mètre carré. Son multiple, le bar (1 bar = 10^5 Pa) est d'emploi commode car sa valeur est voisine de la pression atmosphérique habituelle. En chimie, on utilise encore beaucoup l'unité appelée «atmosphère normale» (symbole : atm) : 1 atm = 1,01325 bar ; c'est la pression équilibrée par une colonne de 760 mm de mercure à 0°C . On dira encore que 1 atm équivaut à 760 mm de mercure à 0°C , ou encore à 760 torr.

Ainsi :

$$\begin{aligned} 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} \\ 1 \text{ atm} &= 1,01325 \text{ bar} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ 760 \text{ mm Hg} &= 760 \text{ torr} = 1 \text{ atm} \end{aligned}$$

1.2. Calorimétrie.

La vie courante nous suggère la notion de chaleur. La mesure d'une quantité de chaleur est réalisée à l'aide d'un calorimètre. Parmi les nombreux dispositifs calorimétriques, nous ne décrirons que le plus simple.

LE CALORIMÈTRE ADIABATIQUE DE BERTHELOT.

Schématiquement, il est composé d'un seau calorimétrique rempli d'eau, dans laquelle plonge un thermomètre. On le dit «adiabatique» (1) car on admet que l'indication du thermomètre ne varie pas au cours du temps si on ne se livre à aucune manipula-

(1) Adiabatique = sans apport de chaleur du milieu extérieur.

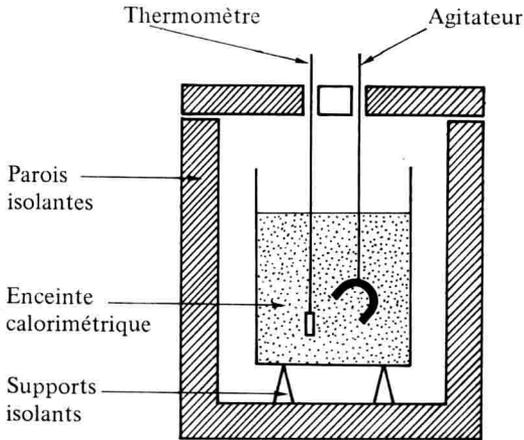


Fig. 1.1.

tion (c'est une idéalisation satisfaisante de la réalité). Autrement dit, aucun échange de chaleur n'a lieu avec le milieu extérieur. Une manipulation consiste à mettre en simple contact (2) un corps (ou un ensemble de corps) avec l'eau du calorimètre. On mesure la quantité de chaleur cédée (en valeur algébrique) par le corps à l'eau, en notant la variation de température de l'eau du calorimètre.

L'unité de quantité de chaleur est l'unité d'énergie du système international, le joule (symbole J). Elle est assez petite par rapport aux opérations usuelles : 4,18 J permettent d'élever de 1 K la température de 1 g d'eau (il est conseillé de garder cette valeur en mémoire, en vue des applications pratiques) (3).

1.2 a *Un calorimètre contient 2 000 g d'eau à 18°C. On y plonge une masse métallique. La température se stabilise à 23,5°C. Quelle quantité de chaleur le calorimètre a-t-il reçue ?*

$$\blacksquare \Delta Q = 4,18 \cdot 2\,000 \cdot (23,5 - 18) = 45\,980 \text{ J.}$$

– L'échange thermique se réalise aussi avec les accessoires du calorimètre qui absorbent de la chaleur : les parois du seau calorimétrique, l'agitateur, le thermomètre.

On appelle **valeur en eau** ou **masse en eau** du calorimètre (M_e) la masse d'eau qui prélèverait la même

(2) Par simple contact, on entend qu'aucun travail mécanique n'est échangé.

(3) On utilise encore parfois dans les anciennes tables thermodynamiques l'unité appelée calorie (symbole : cal) : 1 cal = 4,184 J. Dans le domaine technique, le kilowattheure (kWh), unité d'énergie et non pas de puissance, sert à mesurer des énergies d'un ordre de grandeur correspondant aux opérations de la vie domestique : 1 kWh = 3,6 MJ = 3,6 · 10⁶ J. Le multiple kilojoule de l'unité SI permet d'apprécier la valeur calorifique des régimes alimentaires. 1 kJ = 1 000 J.

quantité de chaleur que les accessoires dans les mêmes conditions expérimentales.

1.2 b *Pour élever la température de 1°C, il faut 3,8 J par g de verre, 0,38 J par g de laiton, 0,125 J par g de mercure. Quelle est la masse en eau d'un calorimètre constitué de 400 g de laiton (seau, agitateur), 40 g de verre, 10 g de mercure (thermomètre) ?*

■ Chaleur nécessaire

$$0,38 \cdot 400 + 3,8 \cdot 40 + 0,125 \cdot 10 = 305 \text{ J}$$

$$M_e = 305 / 4,18 = 73,0 \text{ g d'eau}$$

1.2 c *Un calorimètre contenant 2 000 g d'eau est initialement à la température de 20°C. On y ajoute 500 g d'eau à 40°C. La température finale est de 23,8°C. En déduire la masse en eau M_e de ce calorimètre.*

$$\blacksquare (2\,000 + M_e) \cdot (23,8 - 20)$$

$$= 500 (40 - 23,8)$$

$$M_e = 131,6 \text{ g d'eau.}$$

1.3. Les corps purs et la chaleur.

On connaît des sources de chaleur (chauffage électrique par effet Joule, bec à gaz ...) et l'on sait, directement ou indirectement, mesurer les quantités échangées. Si l'on donne de la chaleur à un corps pur, deux éventualités peuvent se produire, soit ce corps pur voit sa température varier, soit cette dernière reste constante lorsque le corps subit un changement d'état.

1.3.1. CAPACITÉ CALORIFIQUE.

En général, la température du corps pur varie. C'est ce que l'on observe pour l'eau du calorimètre par exemple. Le corps pur présente toujours dans ce cas un aspect homogène (on dit que l'on a une seule phase : toute l'eau se présente à l'état liquide, par exemple). Il est caractérisé par sa capacité calorifique.

On appelle **capacité calorifique** d'un corps pur, le rapport de la quantité de chaleur reçue à l'élévation de température qu'elle provoque (dans des circonstances qu'il faut préciser).

$$\mathcal{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \text{ (valeur moyenne)}$$

ou

$$\mathcal{C} = \frac{\delta Q}{dT} \text{ (valeur limite) (1)}$$

(1) On note dT car il s'agit bien d'une variation infinitésimale de la fonction T ; dT est une différentielle. Par contre, il n'existe pas de fonction Q et δQ n'est qu'une quantité infiniment petite de chaleur.

Dans le cas des liquides ou des solides, cette valeur est en général bien déterminée. Elle ne dépend pratiquement pas de la pression (et donc du volume spécifique).

1.3 a Un bloc de cuivre pris à 80°C est placé dans un calorimètre (masse en eau $M_e = 200$ g) rempli initialement de 2 000 g d'eau. La température du calorimètre passe de 18°C à 18,2°C. Quelle est la capacité calorifique du bloc de cuivre ?

$$\blacksquare \mathcal{C} (80 - 18,2) = 4,18 \cdot 2\,200 \cdot (18,2 - 18) \\ \mathcal{C} = 29,8 \text{ J.K}^{-1}.$$

La quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un corps est souvent donnée par la formule :

$$\Delta Q = \mathcal{C} \cdot \Delta T$$

(cette formule suppose que l'élévation de température soit bien provoquée par la fourniture de chaleur, accompagnée éventuellement d'un travail lié à la dilatation, en l'absence de tout autre travail et de tout changement d'état).

1.3 b La capacité calorifique d'un gramme de plomb vaut 0,126 J.K⁻¹. Comparer les quantités de chaleur reçues par le système (1 g de plomb) dans les deux expériences suivantes :

A : 1 g de plomb pris à 14°C, plongé dans un calorimètre, prend la température de 15°C.

B : 1 g de plomb pris à 14°C reçoit un bloc de fer tombant de 1 m de hauteur ; sa température passe à 15°C.

$$\blacksquare \text{ En A, } \Delta Q_1 = \mathcal{C} \cdot \Delta T = 0,126 \cdot (15 - 14) \\ = 0,126 \text{ J. En B, } \Delta Q = 0 ; \text{ la formule précédente n'aurait pas de sens. Ici, l'augmentation de température est liée à un travail mécanique reçu et non à un échange de chaleur.}$$

On rencontre ici la difficulté essentielle de la thermodynamique :

- la variation de température n'est pas obligatoirement liée à un échange de chaleur ;
- pour passer d'un état initial à un état final donnés, la quantité de chaleur échangée n'est pas déterminée ; elle dépend de la manière dont s'effectue la transformation.

La capacité calorifique est souvent exprimée pour 1 mole de matière ; on parle alors de **capacité calorifique molaire** (ou chaleur molaire), représentée par C , exprimée en J.K⁻¹.mol⁻¹. Si l'on prend l'unité de

masse comme unité de quantité de matière, on parle de **chaleur spécifique** (J.K⁻¹.g⁻¹) ou de chaleur massique ; on la représente par c .

1.3 c On plonge un bloc de cuivre de 800 g pris à 80°C dans un calorimètre dont l'équivalent en eau est 2 200 g (ensemble : bombe, calorimètre, eau et accessoires). La température de l'eau passe de 18°C à 20°C. Calculer la capacité calorifique molaire C et la chaleur spécifique c du cuivre.

$$\blacksquare \text{ Capacité calorifique du bloc : } 800 c. \\ 800 \cdot c \cdot (80 - 20) = 4,18 \cdot 2\,200 \cdot (20 - 18) \\ c = 0,384 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}. \\ C = Mc = 63,5 \cdot 0,384 = 24,4 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les capacités calorifiques molaire ou spécifique sont fonction de la température. Cependant, cette variation est relativement faible. On trouve toujours dans les tables la valeur à 25°C. En l'absence d'autres renseignements, on peut la considérer comme constante, au moins dans un intervalle limité. Quelquefois, on dispose des valeurs de 100 en 100°C ou d'une formule de type :

$$C = \alpha + \beta\theta + \gamma\theta^2 \quad \text{ou} \quad C = \alpha' + \beta'T + \gamma'T^2 \\ \text{ou} \\ c = a' + b'\theta + c'\theta^2 \quad \text{ou} \quad c = a'' + b''T + c''T^2$$

(Les coefficients tels que α , β et γ sont des constantes déterminées expérimentalement).

1.3 d On trouve pour le cuivre :

| θ en °C | 0 | 20 | 100 |
|---|-------|-------|-------|
| c en J.K ⁻¹ .g ⁻¹ | 0,381 | 0,385 | 0,393 |

Donner a' , b' , c' d'un développement de c sous la forme précédente.

$$\blacksquare \text{ Trois relations sont obtenues en écrivant successivement la valeur connue de } c \text{ pour } \\ \theta = 0 ; \theta = 20 ; \theta = 100. \\ 0,381 = a' \\ 0,385 = a' + 20 b' + 400 c' \\ 0,393 = a' + 100 b' + 10\,000 c' \\ \text{D'où : } c = 0,381 + 2,2 \cdot 10^{-4} \theta - 10^{-6} \theta^2.$$

1.3 e Quelle est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0 à 100°C, la température de 1 g de cuivre ?

$$\blacksquare \text{ Rappelons la définition de la capacité calorifique } c = \frac{\delta Q}{dT} \text{ ou sa forme équivalente } c = \frac{\delta Q}{dT}$$

soit : $\delta Q = c d\theta$. Pour un changement important de température :

$$\Delta Q = \int c d\theta ; \Delta Q = \int_0^{100} (a' + b'\theta + c'\theta^2) d\theta$$

$$= 0,381 \cdot 100 + \frac{2,2 \cdot 10^{-4} \cdot 10^4}{2} - \frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6}{3}$$

$$= 38,9 \text{ J.K}^{-1}.$$

1.3 f Quelle erreur relative commet-on si, dans l'exercice précédent, on se contente de prendre :

$$c = 0,381 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} ?$$

$$\blacksquare \Delta Q = 0,381 \cdot 100 = 38,1 \text{ J.g}^{-1}.$$

$$\text{Erreur absolue : } 38,9 - 38,1 = 0,8.$$

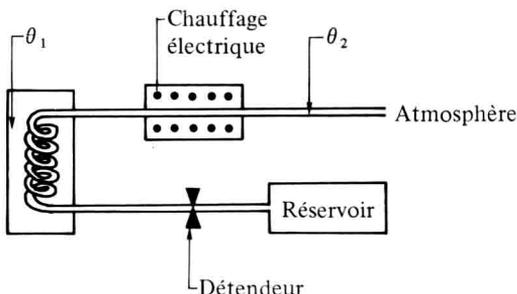
$$\text{Erreur relative : } \frac{0,8}{38,9} \times 100 = 2 \%$$

– Dans le cas des gaz, on utilise deux capacités calorifiques remarquables : en effet, les propriétés énergétiques des gaz varient beaucoup selon que le volume est, ou non, constant.

Capacité calorifique à volume constant : on la détermine en mesurant la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 K la température du gaz lorsqu'il est contenu dans un récipient clos non dilatable. On la représente, pour un système pris dans sa totalité, par \mathcal{E}_v , ou par C_v si l'on considère une mole ; ou par c_v pour 1 g.

Capacité calorifique à pression constante (symbole \mathcal{E}_p ou C_p ou c_p) ; il faut mesurer la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 K la température du gaz lorsqu'il peut se détendre de manière à conserver sa pression constante malgré l'augmentation de température. On peut envisager qu'il soit contenu dans un cylindre horizontal fermé par un piston, coulissant sans frottement et soumis à l'action d'une pression constante sur sa face extérieure. Mais le plus souvent le gaz évolue à pression constante, directement au contact de l'atmosphère.

1.3 g Dans le dispositif ci-dessous, de l'oxygène sort d'un réservoir à une pression très légèrement supérieure



re à la pression de l'atmosphère, il prend la température θ_1 en circulant dans un bain à température constante. Il est réchauffé par chauffage électrique et l'on mesure sa température θ_2 à la sortie. Pour un débit de 288 g à la minute, on fournit une puissance calorifique de 88 J.s⁻¹. Les températures θ_1 et θ_2 sont respectivement 80°C et 100°C. Calculer la chaleur spécifique et la capacité calorifique molaire à pression constante de l'oxygène.

$$\blacksquare \text{ Par seconde, il passe } \frac{288}{60} = 4,80 \text{ g d'oxygène.}$$

$$88 = 4,80 \cdot c_p \cdot (100 - 80) ;$$

$$c_p = 0,917 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}.$$

$$C_p = c_p \cdot M = 0,917 \cdot 32 = 29,3 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.3.2. CHALEURS LATENTES.

Il peut arriver également que l'apport d'une quantité de chaleur à un corps pur ne provoque pas d'élévation de température. Par exemple, de l'eau portée à ébullition passe à l'état de vapeur tout en restant à 100°C. On parle de chaleur latente : elle est liée à un changement d'état physique. Dans le cas de l'ébullition, l'eau existe simultanément sous forme d'un liquide et d'une vapeur ; on dit que « 2 phases sont en présence ».

1.3 h Citer d'autres changements d'état.

- Fusion de la glace : le thermomètre indique 0°C malgré l'apport de chaleur tant qu'il y a coexistence des phases liquide et solide.
- Fusion du plomb ; sublimation de l'iode ...

La quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur pour faire passer, à température et pression constantes, une mole d'un corps pur d'un état physique à un autre se nomme suivant le cas :

- chaleur latente de fusion (L_f) : passage du solide au liquide ;
- chaleur latente de vaporisation (L_v) : passage du liquide à la vapeur ;
- chaleur latente de sublimation (L_s) : passage du solide à la vapeur.

Ces chaleurs latentes sont mesurées expérimentalement à pression constante. Elles s'expriment en joules (ou kilojoules) par mole (ou par gramme). Elles correspondent, par exemple pour le passage de l'état liquide à l'état gazeux, à l'énergie qu'il faut apporter pour vaincre les forces de cohésion intermoléculaires et fournir le travail de dilatation correspondant au changement d'état.

1.3 i Il faut fournir 152,5 kilojoules pour transformer 50 g de glace à -20°C , en vapeur à 100°C . Calculer la chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau.

($c_{\text{glace}} = 2,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$; $L_f(\text{H}_2\text{O}) = 6025 \text{ J.mol}^{-1}$).

$$\blacksquare 152\,500 = 2,1 \cdot 50 \cdot 20 + \frac{6\,025 \cdot 50}{18} + 4,18 \cdot 50 \cdot 100 + \frac{L_v \cdot 50}{18}$$

$$L_v = 40\,600 \text{ J.mol}^{-1}.$$

1.3 j Quelle sera la température finale de l'eau d'un calorimètre si l'on ajoute 100 g de glace à 0°C aux 2 000 g d'eau à 22°C présents initialement dans le calorimètre ? ($M_e = 120 \text{ g}$; $L_f(\text{H}_2\text{O}) = 335 \text{ J.g}^{-1}$).

$$\blacksquare 4,18 \cdot 2\,120 (22 - \theta) = 335 \cdot 100 + 4,18 \cdot 100 \cdot \theta$$

Température finale $\theta = 17,4^{\circ}\text{C}$.

D'autres transformations peuvent également s'effectuer à température constante et s'accompagner d'échanges de chaleur. Il s'agit des transformations «allotropiques» de certains corps purs, par exemple le passage du soufre solide de la forme orthorhombique à la forme monoclinique (changement d'état cristallin).

1.3 k Citer les deux formes allotropiques du carbone solide.

- Carbone graphite et carbone diamant.

1.4. Les mélanges et la chaleur (en l'absence de réaction chimique).

Si aucune réaction chimique, ni aucun changement d'état, ne se produit dans le mélange étudié, la quantité de chaleur fournie provoquera une augmentation de la température. Il existe une capacité calorifique (à pression ou à volume constant) de ce mélange. On peut la calculer très souvent en faisant la somme des capacités calorifiques partielles des constituants du mélange pris à l'état pur (1) et dans les mêmes conditions.

1.4 a Calculer la capacité calorifique molaire à volume constant de l'air (298 K ; 1 atm).

$$\text{et } C_{v(\text{N}_2)} = 20,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$C_{v(\text{O}_2)} = 21,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

- Composition de l'air : 4 parties d'azote et une partie d'oxygène (en moles ou en volumes).

$$C_v \text{ de l'air} = \frac{4}{5} \cdot 20,7 + \frac{1}{5} \cdot 21,1$$

$$= 20,8 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

1.5. Description d'une réaction chimique.

1.5.1. AVANCEMENT D'UNE RÉACTION CHIMIQUE.

Les variations du nombre de moles de chaque espèce chimique présentes dans un récipient clos et impliquées dans une réaction chimique ne sont pas indépendantes; si l'on connaît la variation du nombre de moles de l'une des espèces chimiques, toutes les autres s'en déduisent.

1.5 a Soit la réaction : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$; si dans un réacteur fermé 1 mole de N_2 disparaît, de combien varie le nombre de moles de H_2 et de NH_3 ?

- La stœchiométrie de la réaction nous montre qu'il y aura disparition de 3 moles de H_2 et apparition de 2 moles de NH_3 .

1.5 b Appelons n_{N_2} , n_{H_2} , n_{NH_3} respectivement le nombre de moles de N_2 , H_2 et NH_3 présentes dans le réacteur. Il disparaît 0,1 mole de N_2 ; on l'exprime par $\Delta n_{\text{N}_2} = -0,1$. Exprimer Δn_{H_2} et Δn_{NH_3} .

$$\blacksquare \Delta n_{\text{N}_2} = -0,1 ; \Delta n_{\text{H}_2} = -0,3 ; \Delta n_{\text{NH}_3} = 0,2$$

1.5 c Conservons le même exemple. Exprimer les relations entre les variations infinitésimales : dn_{N_2} , dn_{H_2} et dn_{NH_3} .

- La stœchiométrie nous apprend que le nombre de moles de NH_3 qui apparaissent est toujours double du nombre de moles de N_2 qui disparaissent.

$$\text{En valeur absolue, } |dn_{\text{NH}_3}| = 2 |dn_{\text{N}_2}|.$$

Il faut encore remarquer que si n_{NH_3} augmente, n_{H_2} diminue ou vice versa. On écrira donc $dn_{\text{NH}_3} = -2 dn_{\text{N}_2}$. De même, on trouverait $dn_{\text{H}_2} = 3 \cdot dn_{\text{N}_2}$.

A une réaction du type :



correspondent les relations :

(1) Ce calcul n'est en fait qu'une approximation. Il serait rigoureux pour des gaz parfaits et aussi pour des liquides ou solides se mélangeant sans dégager ni absorber de la chaleur (à toute température) ou dont la chaleur de mélange ne varie pas avec la température.

– transformation infinitésimale :

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_X}{x} = \frac{dn_Y}{y}$$

– transformation finie :

$$-\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_X}{x} = \frac{\Delta n_Y}{y}$$

La valeur commune de ces rapports est appelée **l'avancement de la réaction**. On la représente par $d\xi$ ou $\Delta\xi$. Un avancement de réaction est égal à 1 lorsque a moles de A ont été consommées (en même temps que b moles de B) tandis que sont apparues x moles de X (et y moles de Y).

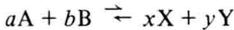
1.5 d Soit la réaction $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$. Combien de moles d'hydrogène sont apparues pour $\Delta\xi = 4$? pour $\Delta\xi = 0$? Exprimer Δn_{NH_3} dans chacun des cas.

- Pour $\Delta\xi = 4$, il apparaît 12 moles d'hydrogène et $\Delta n_{\text{NH}_3} = -8$ moles.
- Pour $\Delta\xi = 0$, aucune réaction n'a lieu ; $\Delta n_{\text{NH}_3} = 0$.

1.5 e Pour la réaction précédente, exprimer dn_{H_2} , dn_{N_2} , dn_{NH_3} en fonction de $d\xi$.

- $dn_{\text{H}_2} = 3 d\xi$; $dn_{\text{N}_2} = d\xi$; $dn_{\text{NH}_3} = -2 d\xi$.

1.5 f Dans une réaction du type :



écrire les relations entre dn_A , dn_B , dn_X , dn_Y et $d\xi$.

- $dn_A = -a d\xi$; $dn_B = -b d\xi$; $dn_X = x d\xi$; $dn_Y = y d\xi$.

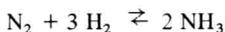
L'avancement de la réaction est donc la variable (unique) qui permet d'exprimer la variation du nombre de moles de chaque espèce chimique au cours du déroulement d'une réaction chimique.

1.5.2. NOMBRE DE MOLES DE RÉACTION.

On utilisera par la suite des parenthèses pour signifier que la variation d'une grandeur liée à une réaction est relative à un avancement égal à 1.

Le nombre de moles de réaction est la **variation du nombre de moles** lorsque l'avancement de la réaction varie de 1. On le représente par (Δv) .

1.5 g Quel est le nombre de moles de la réaction :



$$\blacksquare (\Delta v) = 2 - 3 - 1 = -2.$$

1.5 h Soit la réaction $aA + bB \rightleftharpoons xX + yY$. Exprimer le nombre de moles de cette réaction.

$$\blacksquare (\Delta v) = x + y - a - b.$$

Le nombre de moles de réaction est une caractéristique simple de celle-ci puisqu'elle ne dépend pas des conditions opératoires : c'est la différence entre la somme des coefficients stœchiométriques des produits (membre de droite) et la somme des coefficients stœchiométriques des réactifs (membre de gauche).

1.5.3. VOLUME DE RÉACTION.

On définit le volume de réaction comme la **variation de volume** qui intervient pour un avancement égal à 1 de la réaction. Mais cette caractéristique demande ici à être précisée.

Si l'on impose à la réaction de se dérouler à volume constant, il est bien évident que $(\Delta V) = 0$. Le volume de réaction à pression constante n'est plus nul ; mais il n'est pas encore déterminé car les volumes initial et final dépendent aussi de la température. Il faut donc préciser strictement les conditions. On utilise en général $(\Delta V)_{T, p}$ qui signifie : variation de volume résultant d'un avancement égal à 1 de la réaction à température et pression constantes.

1.5 i Quel est le volume de réaction $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ dans les conditions normales ?

- Dans les conditions normales (1 atm, 0°C), une mole occupe un volume de 22,4 l.
- $(\Delta V)_{0^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}} = 22,4 (2 - 3 - 1) = -44,8 \text{ l}$

1.5 j Soit la réaction $\text{Fe}_s + 0,5 \text{O}_2_g \rightleftharpoons \text{FeO}_s$ (s : solide, g : gaz). Calculer le volume de réaction (dans les conditions normales, $\rho_{\text{Fe}} = 7,86 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{\text{FeO}} = 5,7 \text{ g.cm}^{-3}$).

$$\blacksquare \text{Volume molaire FeO} : \frac{72}{5,7} = 12,6 \text{ cm}^3.$$

$$\text{Volume molaire Fe} : \frac{56}{7,86} = 7,1 \text{ cm}^3.$$

$$(\Delta V) = 12,6 - 7,1 - \frac{1}{2} \cdot 22\,400 \simeq -11\,200 \text{ cm}^3.$$

Cet exercice montre que le **volume des corps en phase condensée (liquide ou solide) est toujours négligeable devant le volume des gaz**.

Soit $(\Delta v')$ le nombre de moles gazeuses de réaction.