

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
État standard.		Définir l'état standard d'un constituant, ainsi que son état standard de référence. Donner l'état standard de référence de l'oxygène à $T = 25\text{ °C}$, de l'azote à 4 K, de l'iode à 25 °C. L'état standard d'un constituant physico-chimique est l'état pris à la pression standard $P^\circ = 1\text{ bar} = 1 \times 10^5\text{ Pa}$ tel que • l'état standard, à la température T, d'un <u>constituant gazeux</u> (pur ou dans un mélange) est l'état du gaz parfait pur associé, à la même température T et sous la pression standard P° ; • l'état standard, à la température T, d'un constituant dans un <u>état condensé</u> (liquide ou solide), pur ou dans un mélange, est l'état de ce constituant pur, à la même température T et sous la pression standard P°. L'état standard de référence d'un élément, à la température T, est l'état standard du corps simple, dans l'état physique le plus stable à cette température. <u>Exceptions :</u> Pour les éléments dont le corps simple a une température d'ébullition sous 1,0 bar inférieure à 25 °C, l'état standard de référence est par convention, quelle que soit la température, le gaz parfait diatomique, sauf pour les gaz nobles pour lesquels il s'agit du gaz parfait monoatomique. Autre exceptions, pour le carbone l'état standard de référence est le graphite à toute température : C(gr). L'état standard de référence oxygène à 25 °C : $\text{O}_2(\text{g})$ azote à 4 K : $\text{N}_2(\text{g})$ iode à 25 °C : $\text{I}_2(\text{s})$
Enthalpie standard de réaction.	Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.	Définir une grandeur standard de réaction, ainsi que l'enthalpie standard de réaction. Exprimer $\Delta_r H^\circ(T)$ en fonction des enthalpies molaires standard des différentes espèces intervenant dans la réaction considérée. Interpréter le signe. La grandeur standard de réaction $\Delta_r X^\circ$ est définie à la pression fixée $P = P^\circ = 1\text{ bar}$ comme $\Delta_r X^\circ = \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{P^\circ, T}$. Soit la réaction chimique suivante $ \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_{k-1} A_{k-1} = \nu_k A_k + \dots \nu_N A_N$ On note $H_{m,i}^\circ$ l'enthalpie molaire standard du constituant A_i. Par extensivité de l'enthalpie : $H^\circ(T, \xi) = \sum_i n_i H_{m,i}^\circ(T) = \sum_i (n_i(0) + \nu_i \xi) H_{m,i}^\circ(T)$ Comme l'enthalpie molaire standard du constituant A_i est indépendante de ξ, on a $\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_T = \sum_i \nu_i H_{m,i}^\circ(T)$ La réaction est dite exothermique si $\Delta_r H^\circ(T) < 0$ et endothermique si $\Delta_r H^\circ(T) > 0$.

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Loi de Hess.	Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques. Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction.	Définir l'enthalpie standard de formation d'une espèce. Que dire de $\Delta_f H^\circ$ d'une espèce dans son état standard de référence ? Que dire pour H^+ ? Écrire les réactions standard de formation de $CH_4(g)$ et $H_2O(l)$ à 25 °C. L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ d'une espèce est l'enthalpie standard de réaction de la réaction de formation de cette espèce à une température T et dans un état physique donné à partir des états standard de référence des éléments le constituant. D'après cette définition, l'enthalpie standard de formation d'un corps simple pris dans son état standard de référence est nulle. Dans le cas de la formation d'ions, on fixe arbitrairement pour l'ion H^+ : $\Delta_f H^\circ(H^+(aq)) = 0 \quad \text{et} \quad C_P^\circ(H^+(aq)) = 0 \quad \forall T$ Les réactions standard de formation de CH_4 et H_2O à 25 °C sont $C(gr) + 2 H_2(g) = CH_4(g) \quad \text{et} \quad H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(l)$ Énoncer la loi de Hess. Faire le lien entre les enthalpies standard de formation des différentes espèces intervenant dans une réaction et l'enthalpie standard de cette réaction. Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 25 °C de la réaction suivante : $2 Na_2O_2(s) = 2 Na_2O(s) + O_2(g)$ On donne les enthalpies standard de formation à 25 °C : $\Delta_f H^\circ(Na_2O_2(s)) = 513,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_f H^\circ(Na_2O(s)) = -418,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ Préciser si la réaction est exothermique ou endothermique. Soit une équation chimique (E) pouvant s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs équations (E_i), alors l'enthalpie standard de cette réaction peut être écrite comme combinaison linéaire des enthalpies standard des différentes réactions avec les mêmes coefficients : $(E) = \sum_i \alpha_i (E_i) \quad \text{alors} \quad \Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \alpha_i \Delta_r H_i^\circ(T)$ On peut appliquer cette propriété à une réaction chimique : $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_{k-1} A_{k-1} = \nu_k A_k + \dots + \nu_N A_N$ alors l'enthalpie standard de réaction s'exprime $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$ Par application de la loi de Hess à la réaction $2 Na_2O_2(s) = 2 Na_2O(s) + O_2(g)$: $\Delta_r H^\circ = \underbrace{\Delta_f H^\circ(O_2(g))}_{=0} + 2\Delta_f H^\circ(Na_2O(s)) - 2\Delta_f H^\circ(Na_2O_2(s)) = -1,862 \text{ MJ mol}^{-1} < 0$ La réaction est exothermique

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Effets thermiques pour une transformation monobare : transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;	Prévoir, à partir de données thermodynamiques, le sens et une estimation de la valeur du transfert thermique entre un système, siège d'une transformation physicochimique et le milieu extérieur.	Énoncer l'approximation d'Ellingham. Exprimer la variation d'enthalpie ΔH entre l'état initial $(T, P, \xi = 0)$ et l'état final (T, P, ξ_f) en fonction de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. En déduire l'expression du transfert thermique par la système associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme. Commenter son signe selon si la réaction se fait dans le sens exothermique ou endothermique. Dans l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie standard de réaction est supposée indépendante de la température en l'absence de changement d'état : $\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ$ On en déduit $\Delta H = \int_0^{\xi_f} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi = \xi_f \Delta_r H(T, P)$ Comme l'enthalpie de réaction dépend peu de la pression, on a $\Delta_r H(T, P) \approx \Delta_r H^\circ(T)$. Dans l'approximation d'Ellingham, on peut écrire : $\Delta H \approx \xi_f \Delta_r H^\circ$. Par application du premier principe à une transformation monobare ($P_1 = P_2$) : $\Delta H = Q$. On en déduit $Q = \xi_f \Delta_r H^\circ$. Si la réaction se fait dans le sens d'une réaction exothermique, alors $Q < 0$, donc le système libère de l'énergie thermique pour maintenir la température du système constante. Si la réaction se fait dans le sens endothermique, alors $Q > 0$, donc le système consomme de l'énergie thermique pour maintenir la température du système constante.
Effets thermiques pour une transformation monobare : variation de température en réacteur adiabatique, monobare.	Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.	Expliquer la méthode pour effectuer la mise en équation afin de relier la température de flamme T_f aux données thermodynamiques. On suppose la transformation adiabatique et monobare avec équilibre mécanique extérieur, alors d'après le premier principe $\Delta H = Q = 0$. L'enthalpie étant une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. On envisage alors deux étapes fictives entre les états (1) = $\{T_1, P_1, \xi = 0\}$ et (2) = $\{T_f, P_2 = P_1, \xi_f\}$: - réaction chimique isotherme et isobare : l'avancement évolue de 0 à ξ_f ; - élévation de la température à pression constante et à $\xi = \xi_f$ constant des espèces présentes en fin de réaction. Alors $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \underbrace{\Delta H_{1 \rightarrow 3}}_{\xi_f \Delta_r H^\circ(T_1)} + \underbrace{\Delta H_{3 \rightarrow 2}}_{\int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT}$ D'après l'approximation d'Ellingham, $\Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ$. En supposant les capacités thermiques indépendantes de la température, on a $\xi_f \Delta_r H^\circ + (T_f - T_1) \sum_i C_{p,i}^\circ = 0 \quad \text{donc} \quad T_f = T_1 - \frac{\xi_f \Delta_r H^\circ}{\sum_i C_{p,i}^\circ}$