

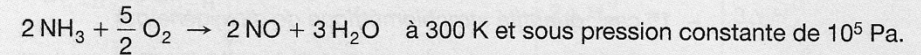
Conventions pour l'état physique standard (ES)

État physique du constituant à T	État physique standard à T
Constituant gazeux pur (P) ou dans un mélange (P_i).	Constituant pur sous P^0 , se comportant comme un gaz parfait.
Constituant à l'état condensé (liquide ou solide) pur ou dans un mélange.	Constituant pur dans le même état, à la pression P^0 .
Solvant (liquide).	Solvant pur à l'état liquide, à la pression P^0 .
Soluté.	Soluté à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, à la pression P^0 , se comportant comme à dilution infinie (pas d'interaction entre particules de soluté).

Méthode : calculer la température de flamme pour une transformation en réacteur adiabatique

Oxydation d'Ostwald

On considère la réaction en phase gazeuse :



1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 300 K, sachant que les enthalpies standard de formation à 300 K sont :

- pour NO : $+ 87,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- pour NH_3 : $- 46,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- pour H_2O gaz : $- 243 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2. On fait cette réaction dans une enceinte adiabatique, à la pression constante de 10^5 Pa et les gaz initiaux sont introduits à 300 K, dans les proportions stœchiométriques. La réaction est supposée totale.

a) Calculer la température absolue atteinte en fin de réaction, sachant que les capacités thermiques molaires à pression constante sont :

- pour les gaz diatomiques : $27,2 + 0,004 T \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) = C_{Pm1}$;
- pour H_2O gaz : $34,3 + 0,008 T \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) = C_{Pm2}$.

On pourra supposer que la réaction rapide a lieu à 300 K et que la chaleur dégagée sert uniquement à échauffer les produits de la réaction.

b) Afin de réduire la température finale, on introduit, dans la même enceinte, l'ammoniac et le dioxygène en proportions stœchiométriques, et on ajoute x moles de vapeur d'eau par mole d'ammoniac, la température initiale restant de 300 K et la pression totale maintenue constante à 10^5 Pa .

Déterminer la valeur de x pour que la température finale soit de 1 000 K.

Enthalpie standard de changement d'état

On étudie les changements d'état de l'eau :

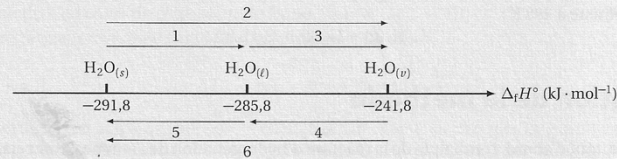


Figure 1.4. Diagramme de changement d'état de l'eau.

1. Fusion de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ avec :

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2. Sublimation de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec :

$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = 50,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

3. Vaporisation de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ avec :

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 44,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

4. Liquéfaction de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ avec :

$$\Delta_{\text{liq}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})).$$

5. Solidification de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ avec :

$$\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})).$$

6. Condensation de l'eau $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ avec :

$$\Delta_{\text{cond}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})).$$

Formulaire

• **Dans un système physico-chimique fermé**, il y a réorganisation de la matière, sans échange de matière avec le milieu extérieur.

L'état du système est caractérisé par des paramètres *intensifs* (T, P) ou *extensifs* (V, n_i).

Une *phase uniforme* est un domaine d'espace où tous les paramètres intensifs ont même valeur indépendante du point considéré.

• **Le système subit en général une transformation monotherme** ($T_e = cte$), soit *isochore* ($V = cte$), soit *monobare* ($P_e = cte$) dans laquelle la matière subit une réorganisation. Nous modélisons avec des réacteurs isothermes, isochores ou isobares.

L'équation-bilan de réaction s'écrit : $\sum_i \nu_i A_i = 0$, avec ν_i coefficient stœchiométrique algébrique ($\nu_i > 0$ pour produit et $\nu_i < 0$ pour réactif).

L'avancement de réaction ξ est défini par : $n_{i(t)} = n_{i(0)} + \nu_i \xi(t) \Leftrightarrow dn_i = \nu_i d\xi$.

• **L'état standard** d'un constituant à une température T correspond à ce constituant pur, sous $P^0 = 1 \text{ bar}$, à la même température T et selon son état physique :

– si gaz \rightarrow gaz se comportant comme un gaz parfait ;

– si liquide (ou solide) \rightarrow même état liquide (ou solide) ;

– si soluté \rightarrow état hypothétique de ce soluté à $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, les interactions entre solutés étant nulles (dilution infinie).

Le système chimique standard et la réaction chimique standard ($\sum_i \nu_i A_i^0 = 0$) ne mettent en jeu que des constituants dans leur état standard.

L'état standard de référence d'un élément à T est l'état standard de son état d'agrégation stable à T .

• **Le premier principe** permet l'étude du bilan énergétique d'un système : $\Delta U = W + Q$.

L'énergie interne d'un système isolé est constante : U est une grandeur conservative ;

W et Q sont des grandeurs de transfert : $W = -\int P_e dV$ et $Q = \Delta U - W$.

On utilise aussi l'enthalpie : $H = U + PV$.

Selon la transformation du système physico-chimique :

– isochore : $W = 0$ et $Q_V = \Delta U$;

– monobare : $W = -P_e \Delta V$ et $Q_P = \Delta H$.

• **Grandeurs du système** (Z extensive) :

– **Grandeurs molaires** (cas d'un corps pur) :

$$Z = n Z_m^* \quad \text{et} \quad Z_m^* = \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right)_{T,P}$$

– **Grandeurs molaires partielles** (cas d'un mélange) :

$$Z = \sum_i n_i Z_{m,i} \quad \text{et} \quad Z_{m,i} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

– **Grandeurs molaires standard** (corps pur dans état standard) :

$$Z_{m(T,P^0)}^* = Z_{m(T)}^0$$

Par la suite, nous nous plaçons dans le cadre des *mélanges idéaux* (absence d'interactions nouvelles de mélange) ce qui permet d'approximer grandeur molaire du corps pur et grandeur molaire partielle pour V et H . En outre, l'indépendance vis-à-vis de P donne :

$$H_{m,i(T,P,\dots,n_i,\dots)} = H_{m,i(T,P)}^* = H_{m,i(T)}^0$$

Pour un système en réaction chimique à T et P fixées : $H \approx \sum_i (n_{i,0} + \nu_i \xi) H_{m,i(T)}^0$.

• **Enthalpie de réaction**

– Elle correspond à : $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i H_{m,i}$ et $dH_{T,P} = \Delta_r H d\xi$. $\Delta_r H$ est une grandeur intensive en J.mol^{-1} .

– L'enthalpie de réaction est dans les cas usuels assimilable à l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H \approx \Delta_r H_{(T)}^0 = \sum_i \nu_i H_{m,i(T)}^0$$

Elle permet de calculer la chaleur de réaction à pression constante : $Q_P = \Delta H = \int \Delta_r H d\xi \approx \xi \Delta_r H_{(T)}^0$.

• **L'enthalpie molaire standard de formation** $\Delta_f H_{(T)}^0$ d'un composé correspond à l'enthalpie standard $\Delta_r H_{(T)}^0$ de la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur état standard de référence à T .

Par convention : $\Delta_f H_{\text{corps simple dans état standard de référence}}^0 = 0, \forall T$.

On déduit alors les $\Delta_f H_{\text{corps composé}}^0$ par mesures directes *calorimétriques* ou par la *méthode des cycles*.

• **L'enthalpie molaire standard de changement d'état** correspond à l'énergie thermique échangée lors du passage d'une mole d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2, sous T et P^0 fixées.

$$A_{\phi_1} \rightleftharpoons A_{\phi_2} \quad \Delta_{1 \rightarrow 2} H^0 = H_{m_2}^0 - H_{m_1}^0$$

On tabule les enthalpies standard de fusion ($S \rightarrow L$), de vaporisation ($L \rightarrow V$) et de sublimation ($S \rightarrow V$), notées respectivement $\Delta_{\text{fus}} H^0$, $\Delta_{\text{vap}} H^0$ et $\Delta_{\text{sub}} H^0$.

• **L'enthalpie standard d'une réaction quelconque** se déduit de la méthode des cycles :

$$\Delta_r H_{(T)}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{i(T)}^0 \quad (\text{ou loi de Hess}).$$

L'approximation d'Ellingham consiste à supposer l'enthalpie standard de réaction *indépendante de la température* en l'absence de changement d'état.

• **Pour une réaction très rapide, le modèle adiabatique** permet de calculer la température maximale atteinte :

– *réacteur monobare* ($P_e = cte$) : $Q_P = \Delta H_{\text{sys}} = 0$;

– *température de flamme* : $0 = \underbrace{\Delta H_1}_{\text{réaction à } T_1} + \underbrace{\Delta H_2}_{\text{échauffement des produits de } T_1 \text{ à } T_f}$.

• **Calorimétrie** : un bilan enthalpique en *calorimètre isobare adiabatique* permet de mesurer une enthalpie standard de réaction.