

Matthieu Émond
Rémi Le Roux
Jean-Xavier Bardaud
Marielle Drommi
Agnès Sipos
Damien Tocqueville

PARCOURS PRÉPAS

CHIMIE

PC/PC*

EDISCIENCE

Création de couverture : Studio Dunod

© Dunod, 2022

Retirage corrigé, 2023

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-084635-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), 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 et 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 » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Préface

La pertinence d'un livre de chimie de classes préparatoires/licence universitaire s'établit sur plusieurs éléments. La rigueur scientifique, car le discours s'écrit sur une page essentiellement vierge. La pédagogie, car au-delà de faciliter compréhension et assimilation, il s'agit d'acquérir la confiance du lecteur. La fourniture d'outils d'auto-évaluation, car toute lecture fructueuse est d'abord un exercice solitaire. Nul doute que cet ouvrage réponde à ces critères.

J'ai pris ainsi de l'intérêt à parcourir le livre intitulé « Chimie PC » dont Matthieu Emond, Rémi Le Roux, Jean-Xavier Bardaud, Marielle Drommi, Agnès Sipos et Damien Tocqueville viennent d'achever la rédaction. Dans cet ouvrage, j'ai apprécié la simplicité du plan et la concision des contenus, l'explicitation des méthodes à maîtriser, les extraits de rapports de concours explicitant les attendus des évaluateurs, les questions de cours, les nombreux exercices référencés et corrigés, les entrées incluant des protocoles expérimentaux, et les bilans d'apprentissage impliquant la validation des connaissances, des capacités, et des attitudes. J'ai aussi apprécié que de jeunes collègues consacrent encore du temps à la rédaction d'un livre. J'espère ardemment qu'ils trouveront de nombreux lecteurs, d'abord assidus et enthousiastes, et puis finalement instruits.

Ludovic Jullien

Professeur de chimie à Sorbonne Université

Laboratoire PASTEUR (CNRS-ENS-SU)

Avant-propos

Cet ouvrage compte 16 chapitres qui couvrent l'intégralité du programme de PC. Chaque chapitre, pensé pour répondre à des objectifs multiples, comporte :

- un **résumé de cours** structuré où sont présentés les fondamentaux exigibles ;
- des **méthodes de résolution** à maîtriser ;
- la ou les **capacité(s) numérique(s)** au programme officiel ;
- des extraits de **rapports de concours** ;
- des **questions de cours** posées à l'oral des concours ;
- des **exercices** variés, de difficultés croissantes



tester les bases ; s'entraîner ; approfondir

répondant également aux nouvelles épreuves des concours :



Résolution de problème



Utilisation de Python



Étude de document



Question ouverte

- un bilan d'apprentissage par **compétences** exigibles : **connaissances**, **capacités** et **attitudes** ;
- des **corrigés détaillés**, correspondant à la rédaction que l'on attend d'un élève.

Compte tenu des évolutions du programme, cette nouvelle édition a renforcé les références aux approches informatiques au travers de l'illustration de toutes les capacités numériques au programme et de plusieurs exercices s'y rapportant.

Nous tenons particulièrement à remercier Marine Pontuer pour sa très fine relecture finale du manuscrit.

Les auteurs

Table des matières

Partie 1 Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques

1	1^{er} principe pour l'étude des transformations chimiques	9
2	2^{ème} principe pour l'étude des transformations chimiques	55
3	Grandeurs de réaction	93
4	Procédés industriels continus	143
5	Diagrammes binaires liquide-vapeur	185
6	Thermodynamique des réactions rédox	231
7	Cinétique des transformations rédox	269

Partie 2 Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité

8	Modèle quantique de l'atome	319
9	Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques	353
10	Prévisions des propriétés et de la réactivité à l'aide des orbitales moléculaires	389
11	Les complexes métalliques en solution aqueuse	433
12	Utilisation des complexes en catalyse	471

Partie 3 Transformations de la matière en chimie organique

13	Additions sur les doubles et triples liaisons carbone-carbone	495
14	Additions-éliminations sur les dérivés d'acide carboxylique	539

15 Réactivité nucléophile des énolates **605**

16 Réaction de Diels-Alder **653**

Annexes

Table IR **693**

Table RMN ^1H **694**

Des vidéos pour vous aider à réussir en prépa

Pour réussir vos concours, vous devrez mettre en œuvre des compétences disciplinaires (*hard skills*), mais aussi des *soft skills*, ces compétences transversales qui vous permettront de tenir le bon rythme. La collection **Parcours Prépas** vous offre six vidéos pour vous préparer à réussir dès la première année et faire la différence le jour J par la maîtrise de votre énergie (physique, émotionnelle, mentale), par l'entretien de votre motivation et par vos méthodes de travail.

Tout d'abord deux vidéos méthodologiques d'Alexis Brès. Professeur agrégé de physique-chimie en MP2I (lycée Hoche, Versailles), il est aussi correcteur et concepteur de sujets pour la banque du concours e3a-Polytech ; ancien correcteur du concours d'entrée aux ENS. Auteur de L'Oral de physique aux concours des ENS et de Polytechnique (Dunod).



<http://dunod.link/jvy7mqd>

Vidéo 1 : Apprendre à apprendre Comment mobiliser efficacement son cours ?

Comment apprendre un cours ? Comment savoir si on l'a vraiment compris ? Comment le mobiliser dans les TD et dans les épreuves ? Comment créer du lien entre les connaissances pour se forger une intuition de la solution et gagner un temps précieux ?

Autant de questions-réponses abordées dans cette vidéo. Une méthodologie particulièrement adaptée à l'apprentissage des cours de physique, de mathématiques ou de sciences industrielles.



<http://dunod.link/z0psk69>

Vidéo 2 : Écrit, oral : aborder sereinement la résolution d'un problème

Si les exigences d'un sujet d'écrit et d'un oral peuvent sembler assez différentes, il existe des techniques communes pour aborder ces épreuves sans stress. Cette vidéo fournit :

- des techniques pour apprivoiser la résolution d'un problème de physique : modalités de décryptage du sujet et de mobilisation du cours ;
- des recommandations sur le fond et la forme pour gagner la confiance des correcteurs ;
- des tactiques cohérentes pour gagner des points ;
- des points de vigilance concernant la préparation des khôlles et des oraux.

Ensuite quatre vidéos « soft skills » pour aborder la prépa comme le ferait un sportif de haut niveau. Ces vidéos ont été conçues par Stéphane Fassetta, fondateur de Syprium, coach professionnel, préparateur mental de sportifs de haut niveau, professeur d'aïkido. Auteur de Nos 8 profils énergétiques (InterÉditions).



<http://dunod.link/80x2gwu>

Vidéo 3 : Les cinq piliers de l'énergie, ou comment réussir le marathon de la prépa ?

La prépa, c'est un peu comme le sport de haut niveau : plus le temps passe, plus le niveau ou les contraintes augmentent. Maîtriser son énergie, c'est donc faire un usage optimum

de ses ressources pour tenir le rythme des deux années, s'adapter à la diversité des situations et réussir ses épreuves. Cette vidéo présente les dimensions de notre énergie et les cinq piliers pour l'entretenir. La capacité à se ressourcer sur ces cinq piliers est une compétence à développer dès votre arrivée en prépa.



<http://dunod.link/sicy8u3>

Vidéo 4 : Gérer efficacement son temps en prépa

En prépa, on manque toujours de temps. L'enjeu est donc de gérer efficacement cette ressource pour atteindre les objectifs de vos différentes échéances.

Cette vidéo fournit des repères pour :

- trouver sa propre organisation personnelle : techniques de planification, objectifs SMART... ;
- développer sa capacité d'attention, essentielle à la compréhension, à la mémorisation, à la gestion de la charge mentale et à votre avancement ;
- connaître ses propres biorythmes pour un apprentissage efficient, en capitalisant sur les acquis de la chronobiologie.



<http://dunod.link/p5maym6>

Vidéo 5 : Gérer son stress et développer la confiance en soi pour les concours

Comme dans le sport de haut niveau, la préparation d'un concours soumet votre énergie à rude épreuve. Si une certaine pression est stimulante pour doper ses performances, l'installation dans un stress chronique compromet à la fois votre santé et vos chances de réussite.

Cette vidéo permet :

- d'identifier les sources externes et internes de son propre stress ;
- de comprendre le rôle du stress comme mécanisme naturel d'adaptation de l'organisme face à une situation déstabilisante et/ou à fort enjeu ;
- d'apprendre à reconnaître certains symptômes physiques, émotionnels ou cognitifs du stress pour prévenir l'épuisement ;
- de connaître les possibilités de régulation physique et mentale du stress ;
- d'entretenir passionnément sa motivation pour préserver durablement la confiance en soi, quelles que soient vos contre-performances.



<http://dunod.link/vncd3c5>

Vidéo 6 : Techniques respiratoires et de préparation mentale pour préparer les concours

La capacité à se relaxer ou à récupérer quand il le faut est essentielle pour tenir le rythme de préparation d'un concours.

Grâce à cette vidéo :

- vous saurez mettre en œuvre différentes techniques respiratoires adaptées à la récupération et à la dynamisation ;
- vous disposerez de deux techniques de préparation mentale pour conserver un état d'esprit positif, limiter votre niveau de stress et améliorer vos capacités d'attention.

Partie 1

Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamiques et cinétiques

1^{er} principe pour l'étude des transformations chimiques

L'essentiel du cours

1. Premier principe de la thermodynamique

- 1.1. Description d'un système thermodynamique
- 1.2. Grandeurs thermodynamiques
- 1.3. Énoncé du premier principe
- 1.4. Fonction enthalpie

2. Enthalpie de réaction

- 2.1. Variation de l'enthalpie avec la température
- 2.2. Variation de l'enthalpie avec la composition

3. Détermination d'une enthalpie standard de réaction

- 3.1. Méthode générale
- 3.2. Utilisation des enthalpies standard de formation
- 3.3. Utilisation d'autres enthalpies standard de réaction tabulées

4. Effets thermiques en réacteur monobare

- 4.1. Détermination d'une température finale
- 4.2. Détermination d'une enthalpie standard de réaction

■ Introduction

De nombreuses transformations chimiques s'accompagnent d'un **transfert thermique**. L'exemple le plus classique est la **combustion** dont les applications sont multiples : chauffage domestique, moteur à explosion, etc.

Ce chapitre utilise le **premier principe de la thermodynamique** – vu dans le cours de physique de PCSI – pour étudier les effets thermiques associés à une transformation chimique.

■ 1 Premier principe de la thermodynamique

1.1 Description d'un système thermodynamique

Système thermodynamique

Un système thermodynamique est une **portion de matière** délimitée par une surface fermée.

Ce qui n'appartient pas au système est le **milieu extérieur**. Entre le système et le milieu extérieur peuvent se produire :

- des échanges de **matière** ;
- des échanges d'**énergie**, sous forme de **travail** (dont le terme d'échange se note W) ou de **transfert thermique**, ou **chaleur** (dont le terme d'échange se note Q).

On distingue les qualificatifs suivants :

- le système est **ouvert** si tous les échanges sont possibles ;
- le système est **fermé** si les échanges d'énergie sont possibles, mais pas les échanges de matière ;

Un montage de chauffage à reflux (ballon surmonté d'un réfrigérant) peut être considéré comme un système fermé.

- le système est **calorifugé** si les échanges thermiques avec l'extérieur sont impossibles. On a alors $Q = 0$.

Un calorimètre et son contenu est un système calorifugé.

- le système est **isolé** si aucun échange (énergie ou matière) n'est possible. Dans ce cas on a $Q = W = 0$.

Sauf mention contraire on se placera en système fermé : la seule source de variation des quantités de matière dans le système est la **transformation chimique**.

1.2 Grandeurs thermodynamiques

Plusieurs types de grandeurs permettent la description des systèmes thermodynamiques.

Fonction d'état

C'est une fonction dont la variation **ne dépend pas du chemin suivi** : elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

La variation macroscopique d'une fonction d'état X est notée $\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{initial}}$. Pour une transformation infinitésimale, c'est-à-dire si l'état initial et l'état final sont infiniment proches, on utilise la notation différentielle pour exprimer la variation de la fonction d'état : dX .

- l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S sont des fonctions d'état ;
- le travail W , le transfert thermique Q ne sont pas des fonctions d'état.

Grandeurs extensive et intensive

Une **grandeur extensive** est une grandeur **proportionnelle** à la quantité de matière du système.

Une **grandeur intensive** est une grandeur **qui ne varie pas** avec la quantité de matière du système.

- Exemples de grandeurs intensives : la pression, la température, la concentration...
- Exemples de grandeurs extensives : le volume, la masse, la quantité de matière...

Remarque : Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.

1.3 Énoncé du premier principe

Le premier principe de la thermodynamique est un principe de **conservation** de l'énergie.

Premier principe de la thermodynamique

Il existe une **fonction d'état extensive**, appelée **énergie interne** (en **joules J**) et notée U . Pour un **système fermé** et **macroscopiquement au repos**, évoluant entre deux états on a :

- pour une transformation infinitésimale : $dU = \delta W + \delta Q$
- pour une transformation finie : $\Delta U = W + Q$

W et Q représentent respectivement les termes de travail et de transfert thermique. Ce sont des **grandeurs algébriques**.

Remarques : Il est important de noter la différence entre les notations « d » et « δ » : si d fait référence à une différence entre deux états thermodynamiques infiniment proches l'un de l'autre, δ fait référence à un **terme de transfert**. Ainsi, en aucun cas il n'est permis d'écrire ΔQ ou ΔW .

Différents types de travaux peuvent se manifester. Ainsi, le terme noté W se décompose en un terme correspondant au **travail des forces de pression** noté W_p et un ou plusieurs terme(s) de **travaux utiles** noté(s) W_{utile} (notamment **des travaux électriques**, cf. chapitre 6) :

$$W = W_p + W_{\text{utile}}$$

1.4 Fonction enthalpie

Fonction enthalpie

L'**enthalpie**, notée H , est une **fonction d'état extensive**, définie par :

$$H = U + PV \quad (\text{en joules})$$

avec P la pression, U l'énergie interne et V le volume du système.

12 Chapitre 1 - 1^{er} principe pour l'étude des transformations chimiques

Considérons une évolution monobare d'un système physico-chimique entre un état A et un état B tel qu'il y ait équilibre de pression en A et en B , c'est-à-dire avec $P_A = P_{\text{ext}}$ et $P_B = P_{\text{ext}}$.

$$\Delta H = H_B - H_A = U_B - U_A + P_B V_B - P_A V_A = \Delta U + P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$$

Dans le cas où les seuls travaux sont ceux des forces de pression, le premier principe donne :

$$\Delta U = W_P + Q$$

où le travail des forces de pression s'écrit :

$$W_P = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV = -P_{\text{ext}} \int_A^B dV = -P_{\text{ext}}(V_B - V_A)$$

On en déduit une expression de la variation de l'enthalpie :

$$\Delta H = Q$$

Premier principe en évolution monobare sans travail utile

Le premier principe pour une **transformation monobare** avec équilibre de pression à l'état initial et à l'état final et sans travail utile s'écrit à l'aide de l'enthalpie :

- pour une **transformation infinitésimale** :

$$dH = \delta Q$$

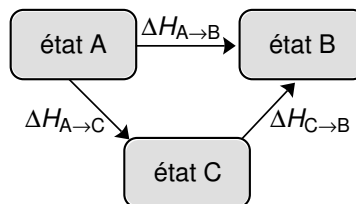
- pour une **transformation finie** :

$$\Delta H = Q$$

Remarque : Si un travail utile est à prendre en compte (c'est le cas par exemple en présence de travaux électriques), le premier principe en évolution monobare s'écrit alors $\Delta H = Q + W_{\text{utile}}$ avec W_{utile} les travaux autres que celui des forces de pression.

Puisque l'enthalpie est une fonction d'état, sa variation ne dépend pas du chemin suivi. Ainsi, pour une transformation $A \rightarrow B$, on a :

- $\Delta H_{A \rightarrow B} = \Delta H_{A \rightarrow C} + \Delta H_{C \rightarrow B}$
- $\Delta H_{A \rightarrow B} = -\Delta H_{B \rightarrow A}$



■ 2 Enthalpie de réaction

2.1 Variation de l'enthalpie avec la température

Considérons le cas où le système est de **composition constante**.

Rappel mathématique : différentielle d'une fonction

La différentielle d'une **fonction d'état** f de plusieurs variables (par exemple x , y et z) est une **différentielle totale exacte**. Cela signifie qu'elle peut s'exprimer comme la somme suivante :

$$df(x,y,z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

où $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$, par exemple, est la **dérivée partielle** de f par rapport à x , les variables y et z étant gardées constantes.

L'énergie interne U peut s'exprimer en fonction de la température T et du volume V , on a alors :

$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Capacité thermique à volume constant

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1})$$

L'enthalpie H peut s'exprimer en fonction de la température T et de la pression P , on a alors :

$$dH(T,P) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

Capacité thermique à pression constante

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (\text{en J} \cdot \text{K}^{-1})$$

On définit également une **capacité thermique molaire** $C_{P,m}$ et une **capacité thermique massique** $c_{P,m}$.

Plus la capacité thermique d'un système est grande, plus il faut lui apporter ou lui enlever d'énergie thermique pour le chauffer ou le refroidir.

Composé	eau liquide	fer solide
$c_{P,m} / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	4,19	0,44

Ainsi, quand on chauffe de l'eau dans une casserole à puissance thermique constante, le métal de la casserole est chaud beaucoup plus vite que l'eau.

On remarque que dans le cas des transformations **isochores** ($dV = 0$) pour U et **isobares** ($dP = 0$) pour H , les expressions se simplifient.

Transformation	isochore	isobare
Relation associée	$dU = C_V dT$	$dH = C_P dT$
Relation macroscopique	$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$ $\approx C_V \Delta T \text{ si } C_V \text{ dépend peu de } T$	$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT$ $\approx C_P \Delta T \text{ si } C_P \text{ dépend peu de } T$

Dans le cas particulier des **phases condensées** (phase liquide ou solide), la phase est :

- peu **dilatable** et très peu **compressible** : le volume dépend peu de la **température** et de la **pression**. On a alors :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \approx 0 \quad \text{d'où} \quad dU = C_V dT \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \approx \frac{dU}{dT} = C$$

- peu sensible à la pression, l'enthalpie varie donc peu sous l'effet de la pression. On a alors :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \approx 0 \quad \text{d'où} \quad dH = C_P dT \quad \text{et} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \approx \frac{dH}{dT} = C$$

Cas des phases condensées

Pour une **phase condensée**, U et H ne dépendent que de la température. Ainsi :

- $C_P = C_V = C$;
- $dU = dH = C dT$ et $\Delta U = \Delta H \approx C \Delta T$ si C dépend peu de T .

2.2 Variation de l'enthalpie avec la composition

Si le système est fermé et contient des espèces chimiques réactives, alors sa composition varie au cours de la transformation. Dans le cas où la transformation est décrite par une unique réaction,

l'avancement molaire ξ de la réaction est une nouvelle variable de description du système. La fonction enthalpie dépend donc de trois variables : T , P et ξ . Sa différentielle s'écrit donc :

$$dH(T, P, \xi) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi$$

Enthalpie de réaction

L'**enthalpie de réaction** est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à l'avancement ξ de la réaction, à température et pression constantes.

$$\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} \quad (\text{en J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Par conséquent, si T et P sont constantes au cours de la transformation, on peut écrire :

$$dH = \Delta_r H d\xi \quad \text{et} \quad \Delta H = \int_0^\xi \Delta_r H d\xi$$

Lorsque chaque constituant physico-chimique impliqué dans la transformation est dans son **état standard** (état conventionnel du constituant dépendant de son état physique mais pris toujours sous $p = p^\circ = 1$ bar, cf. p. 63), l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(T, P, \xi)$ devient l'**enthalpie standard de réaction** $\Delta_r H^\circ(T)$ et ne dépend plus que de la **température**.

Approximation sur $\Delta_r H$

On admettra dans ce chapitre que :

$$\Delta_r H(T, P, \xi) \approx \Delta_r H^\circ(T)$$

où $\Delta_r H^\circ$ est l'**enthalpie standard de réaction** : c'est l'enthalpie de réaction d'une transformation où les réactifs et produits sont tous dans leur état standard.

Pour une transformation isotherme et isobare modélisée par une unique réaction dont l'avancement est compris entre $\xi = 0$ et $\xi = \xi_f$:

$$\Delta H = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H d\xi$$

On peut alors exprimer le transfert thermique échangé lors de la réaction chimique noté Q_χ . Pour cela, on applique le premier principe en transformation monobare et sans travail utile. Il vient $Q_\chi = \Delta H$. Ainsi, $\Delta_r H$ nous renseigne sur le **transfert thermique** qui se produit lors d'une transformation chimique d'avancement ξ_f .

Signe de Q_χ	Transformation	Exemple
$Q_\chi < 0$	Exothermique	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$Q_\chi = 0$	Athermique	Estérification de Fischer
$Q_\chi > 0$	Endothermique	$\text{NaCl}_{(\text{s})} = \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$

Au vu de l'approximation faite sur l'enthalpie de réaction, on a alors :

$$Q_\chi = \int_{\xi=0}^{\xi_f} \Delta_r H d\xi \approx \int_{\xi=0}^{\xi_f} \Delta_r H^\circ d\xi = \Delta_r H^\circ \xi_f$$

Il est donc d'usage de relier le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique, athermique ou exothermique de la transformation.

Signe de Q_χ	Transformation	Signe de $\Delta_r H^\circ$
$Q_\chi < 0$	Exothermique	$\Delta_r H^\circ < 0$
$Q_\chi = 0$	Athermique	$\Delta_r H^\circ = 0$
$Q_\chi > 0$	Endothermique	$\Delta_r H^\circ > 0$

On a vu que $\Delta_r H^\circ$ ne dépendait que de la température T . Cependant, dans le cadre du programme de PC, on se placera généralement dans l'**approximation d'Ellingham**.

Approximation d'Ellingham

L'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ est considérée comme **indépendante de la température** :

- sur une plage de température pas trop étendue ;
- s'il n'y a pas de changement d'état d'un des réactifs ou produits sur cette plage.

Selon cette approximation, on considère que les enthalpies standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ calculées la plupart du temps à 298 K gardent la même valeur même si la température du système varie lors de son évolution.

■ 3 Détermination d'une enthalpie standard de réaction

3.1 Méthode générale

Il est possible de décomposer une équation de réaction en une somme d'autres équations de réaction impliquant des espèces intermédiaires n'intervenant pas dans la réaction initiale. Cela revient à écrire un **cycle thermodynamique**.

Loi de Hess

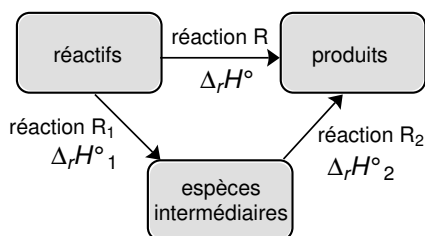
Soit une réaction $\mathcal{R}$ combinaison linéaire de réactions $\mathcal{R}_k$ telle que :

$$\mathcal{R} = \sum_k \alpha_k \mathcal{R}_k$$

Alors l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ de $\mathcal{R}$ peut s'écrire en fonction des enthalpies de réaction des réactions $\mathcal{R}_k$:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_k \alpha_k \Delta_r H_k^\circ$$

Remarque : Cette loi découle du fait que l'enthalpie est une fonction d'état.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H_1^\circ + \Delta_r H_2^\circ$$

3.2 Utilisation des enthalpies standard de formation

Enthalpie standard de formation

L'**enthalpie standard de formation** d'un constituant physico-chimique i , notée $\Delta_f H_i^\circ$, est l'enthalpie standard de la réaction de formation d'**une mole** de ce constituant :

- pris dans le **même état physique** ;
- à partir des éléments qui le constituent pris dans leur **état standard de référence**.

État standard de référence d'un élément

Il s'agit de l'**état d'agrégation le plus stable** de cet élément à la **température considérée** et à la **pression standard**.

Remarque : On parle d'état standard de référence d'un **élément** mais jamais d'un constituant physico-chimique. Parler de l'état standard de référence de l'eau n'a pas de sens.

Élément	chlore	brome	fer	fer
Température	298 K	298 K	298 K	3000 K
État standard de référence	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{Br}_{2(l)}$	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{Fe}_{(g)}$

18 Chapitre 1 - 1^{er} principe pour l'étude des transformations chimiques

Attention : pour certains éléments, l'état standard de référence est le même quelle que soit la température :

Élément	hydrogène	azote	oxygène	carbone
État standard de référence $\forall T$	H _{2(g)}	N _{2(g)}	O _{2(g)}	C _(graphite)

Conséquence

L'enthalpie standard de formation de certains **corps simples** est nulle : c'est le cas lorsque le corps simple considéré est l'**état standard de référence** de l'élément qui le constitue.

Les enthalpies standard de formation de O_{2(g)}, de H_{2(g)} et de C_(graphite) sont nulles quelle que soit la température.

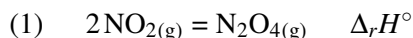
La loi de Hess permet de déterminer l'enthalpie standard d'une réaction à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

Loi de Hess et enthalpies standard de formation

Pour la réaction $0 = \sum v_i A_i$, où v_i est le coefficient stœchiométrique **algébrique** du constituant A_i , on a :

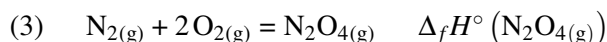
$$\Delta_r H^\circ = \sum_i v_i \Delta_f H_i^\circ$$

Déterminons l'enthalpie standard de la réaction de synthèse du peroxyde d'azote N₂O_{4(g)} :



Espèce	NO _{2(g)}	N ₂ O _{4(g)}
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	33,8	9,7

Les réactions de formation des réactifs et produits s'écrivent :



La réaction (1) est une combinaison linéaire des réactions (2) et (3) :

$$(1) = -2 \times (2) + 1 \times (3) \quad \text{donc d'après la loi de Hess :}$$

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times \Delta_f H^\circ (\text{NO}_{2(g)}) + 1 \times \Delta_f H^\circ (\text{N}_2\text{O}_{4(g)})$$

$$\Delta_r H^\circ = -2 \times 33,8 + 9,7 = -57,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \quad (\text{transformation exothermique})$$

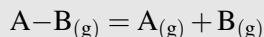
3.3 Utilisation d'autres enthalpies standard de réaction tabulées

Des noms historiques ont été donnés aux enthalpies standard de certaines réactions.

Énergie de liaison et enthalpie standard de dissociation de la liaison A – B

L'énergie de la liaison A – B est l'énergie à fournir pour rompre la liaison A – B de manière **homolytique**. On la note D_{AB} .

On associe à la réaction suivante une enthalpie de réaction appelée **enthalpie standard de dissociation** $\Delta_{\text{diss}} H_{AB}^\circ$:



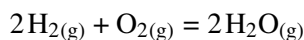
Dans la pratique, on considère que l'enthalpie standard de dissociation de A – B_(g) et égale à l'énergie de la liaison A – B :

$$\Delta_{\text{diss}} H_{AB}^\circ \approx D_{AB}$$

Remarques :

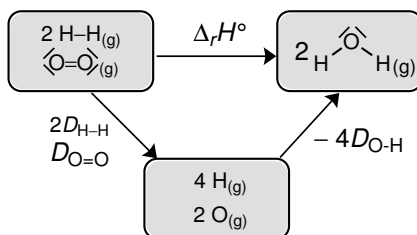
- Chaque constituant est pris à l'état gazeux.
- Les enthalpies de dissociation de liaison sont des grandeurs positives, il faut apporter de l'énergie au système pour que la liaison se brise.

Déterminons l'enthalpie standard de la réaction suivante :



Liaison A – B	H – H	H – O	O = O
$D_{AB} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	432	460	494

On décompose la réaction grâce au cycle suivant :



$$\Delta_r H^\circ = 2D_{\text{H-H}} + D_{\text{O=O}} - 4D_{\text{H-O}}$$

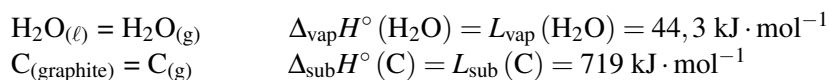
$$\Delta_r H^\circ = 2 \times 432 + 494 - 4 \times 460 = -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \quad (\text{transformation exothermique})$$

Enthalpie standard de combustion

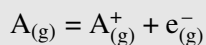
Notée usuellement $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$, il s'agit de l'enthalpie standard d'une **réaction de combustion**, c'est-à-dire l'oxydation quantitative d'une espèce chimique par du dioxygène conduisant à du dioxyde de carbone et de l'eau (généralement considérée liquide).

**Enthalpie standard de changement d'état**

Appelée également **chaleur latente de changement d'état** et notée usuellement $\Delta_{\text{chgt}}H^\circ$ ou L_{chgt} , il s'agit de l'enthalpie standard associée au changement d'état physique d'une espèce.

**Enthalpie standard d'ionisation**

Notée usuellement $\Delta_{\text{ion}}H^\circ (\text{A})$, c'est l'enthalpie standard associée à la réaction d'ionisation d'une espèce chimique en son **cation monochargé** :

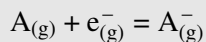


Remarque : Chaque constituant est à l'état gazeux dans la définition de l'enthalpie standard d'ionisation.

On trouve souvent dans les tables la valeur de **l'énergie d'ionisation** notée EI. On assimilera les deux valeurs en bonne approximation : $\Delta_{\text{ion}}H^\circ (\text{A}) \approx \text{EI}(\text{A})$.

Enthalpie standard d'attachement électronique

Notée usuellement $\Delta_{\text{att}}H^\circ (\text{A})$, c'est l'enthalpie standard associée à la réaction d'ionisation d'une espèce chimique en son **anion monochargé** :



Remarque : Chaque constituant est à l'état gazeux dans la définition de l'enthalpie standard d'ionisation.

On trouve souvent dans les tables la valeur de **l'affinité électronique** notée AE. On assimilera les deux valeurs en bonne approximation **au signe près** : $\Delta_{\text{att}}H^\circ (\text{A}) \approx -\text{AE}(\text{A})$.

■ 4 Effets thermiques en réacteur monobare

Dans cette partie, on relie la **variation de température** du système à l'**enthalpie standard de la réaction** chimique dont il est le siège lors d'une **évolution monobare**.

L'enthalpie étant une fonction d'état, ΔH peut être calculé sur un chemin différent du chemin réel.

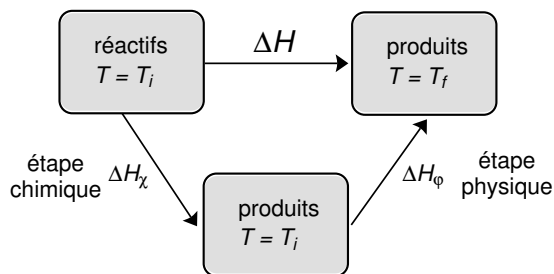
Deux étapes peuvent être identifiées :

- une étape dite « **chimique** » isobare et isotherme d'avancement ξ_f dont la variation d'enthalpie vaut :

$$\Delta H_\chi = \int_0^{\xi_f} \Delta_r H d\xi \approx \Delta_r H^\circ \xi_f$$

- une étape dite « **physique** » isobare et isoavancement dont la variation d'enthalpie vaut :

$$\Delta H_\phi = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT \quad \text{avec} \quad C_P = \sum_i n_i C_{P,m}(i)$$



où C_P désigne la capacité thermique globale du système et $C_{P,m}(i)$ est la capacité thermique molaire de l'espèce i . Si ces capacités sont peu dépendantes de T , on a $\Delta H_\phi \approx C_P(T_f - T_i)$.

Remarque : S'il y a lieu, il peut être nécessaire d'ajouter une étape de changement d'état d'un ou plusieurs constituant(s) dans le cycle thermodynamique.

4.1 Détermination d'une température finale

La température finale peut être calculée sous les hypothèses suivantes :

- transformation **monobare** avec équilibre de pression à l'état initial et final (dans la pratique la pression extérieure est fixée par l'atmosphère environnante) et **sans travail utile** ;
- transformation **adiabatique** (soit menée dans une enceinte **calorifugée** comme un calorimètre soit **suffisamment rapide** pour que les transferts thermiques n'aient pas le temps de se faire).

Sous ces hypothèses, le premier principe donne :

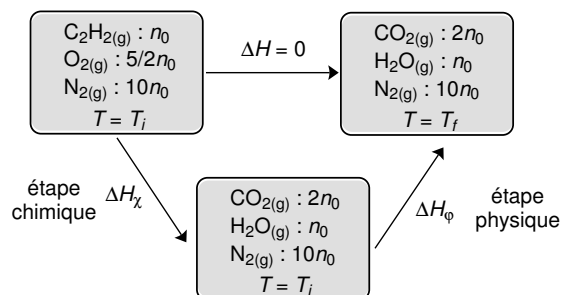
$$\Delta H = \Delta H_\chi + \Delta H_\phi = Q = 0$$

Étudions un chalumeau alimenté à 25 °C par un mélange d'acétylène et d'air (de sorte que l'hydrocarbure et le dioxygène soient en proportions stœchiométriques). L'enthalpie standard de combustion de l'acétylène gazeux vaut $\Delta_{\text{comb}} H^\circ = -1254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C. On suppose la transformation totale et que de l'eau gazeuse est formée.

Pour calculer les quantités de matière à l'état final, on s'aide du tableau d'avancement suivant :

mol	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+	$\frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g})$	=	$2\text{CO}_2(\text{g})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$		$\text{N}_2(\text{g})$
EI	n_0		$\frac{5}{2}n_0$		0		0		$10n_0$
EF	0		0		$2n_0$		n_0		$10n_0$

La transformation peut donc être décomposée en deux étapes :



• **Étape chimique :**

$$\Delta H_{\chi} = \Delta_{\text{comb}} H^{\circ} \xi_f = Q_{\chi} = \Delta_{\text{comb}} H^{\circ} \times n_0$$

• **Étape physique :**

$$\Delta H_{\phi} = (2n_0 C_{P,m}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + n_0 C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + 10n_0 C_{P,m}(\text{N}_{2(\text{g})})) (T_f - T_i)$$

Selon le premier principe :

$$\Delta H_{\chi} + \Delta H_{\phi} = 0$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^{\circ} \times n_0 + (2n_0 C_{P,m}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + n_0 C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + 10n_0 C_{P,m}(\text{N}_{2(\text{g})})) (T_f - T_i) = 0$$

On obtient finalement :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_{\text{comb}} H^{\circ}}{2C_{P,m}(\text{CO}_{2(\text{g})}) + C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) + 10C_{P,m}(\text{N}_{2(\text{g})})}$$

$$\text{Application numérique : } T_f = 298 - \frac{-1254 \times 10^3}{2 \times 37,1 + 34,4 + 10 \times 30,7} = 3315 \text{ K}$$

Remarque : La température obtenue pourrait être plus élevée en utilisant un mélange stœchiométrique d'acétylène et de dioxygène. En présence de diazote, une partie de l'énergie thermique produite par la réaction de combustion est perdue lors de l'échauffement du gaz inerte.

4.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction

La mesure de la variation de température au cours d'une transformation menée dans un **calorimètre** permet de calculer l'**enthalpie standard d'une réaction**.

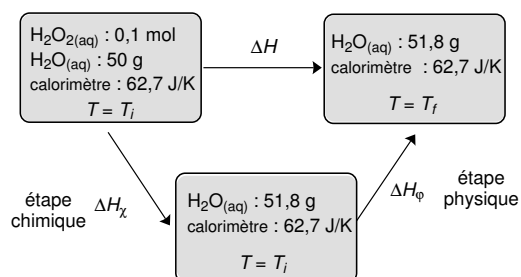
Pour déterminer l'enthalpie standard de la réaction de dismutation de l'eau oxygénée ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} = \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$), on place dans un calorimètre de capacité thermique $C_{\text{cal}} = 62,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$ à $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'instant initial on ajoute une pointe de spatule de chlorure de fer (III) qui n'a pour but que de catalyser la réaction. La température initiale de l'eau est

de 25 °C et la température finale vaut 58,3 °C. On suppose la transformation totale. On donne $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour calculer les quantités de matière à l'état final, on s'aide du tableau d'avancement suivant :

(mol)	$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	=	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	+	$\frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})}$
EI	$n_0 = CV = 0,1$		$50/18 = 2,8$		0
EF	0		2,9		0,05

À l'état final il y a donc 51,8 g d'eau. On peut écrire le cycle suivant (en supposant que $\text{O}_{2(\text{g})}$ est sorti du système) :



• **Étape chimique :**

$$\Delta H_{\chi} = \Delta_r H^{\circ} \xi_f = \Delta_r H^{\circ} \times n_0$$

• **Étape physique :**

$$\Delta H_{\phi} = (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \Delta T$$

Selon le premier principe :

$$\Delta H_{\chi} + \Delta H_{\phi} = 0$$

$$\Delta_r H^{\circ} \times n_0 + (m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \Delta T = 0$$

Ce qui donne :

$$\Delta_r H^{\circ} = - \frac{(m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} + C_{\text{cal}}) \Delta T}{n_0}$$

$$\Delta_r H^{\circ} = - \frac{(51,8 \times 4,18 + 62,7) \times (58,3 - 25,0)}{0,1} = -93,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^{\circ} < 0$: la transformation est exothermique.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 1.1 : Utiliser les données du problème pour déterminer une enthalpie standard de réaction

Pour savoir de quelle façon calculer une enthalpie standard de réaction, il est nécessaire d'étudier la **nature des données tabulées fournies**.

- Si les **enthalpies standard de formation** $\Delta_f H_i^\circ$ des espèces chimiques sont fournies : on utilise la loi de Hess sous la forme suivante :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

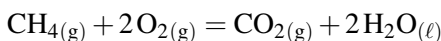
- Si des **énergies de liaisons** (ou les **enthalpies de dissociation**) sont fournies : on fait le bilan des liaisons rompues (enthalpies de dissociation comptées positivement) et des liaisons formées (enthalpies de dissociation comptées négativement) :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{i, \text{rompues}} N_i \Delta_{\text{diss}} H_i^\circ - \sum_{j, \text{créées}} N_j \Delta_{\text{diss}} H_j^\circ$$

- Si d'autres données sont fournies (enthalpie de combustion, enthalpie de changement d'état, enthalpie d'ionisation...) : on réalise un **cycle thermodynamique** faisant intervenir autant d'intermédiaires que nécessaire.

Exemple d'application

Calculer l'enthalpie standard de la réaction suivante :



• Jeu de données n° 1

Composé	CO _{2(g)}	H ₂ O _(ℓ)	O _{2(g)}	CH _{4(g)}
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8	0	-74,5

On applique la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(\text{g})}) + 2\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) - 2\Delta_f H^\circ (\text{O}_{2(\text{g})}) - \Delta_f H^\circ (\text{CH}_{4(\text{g})})$$

Application numérique :

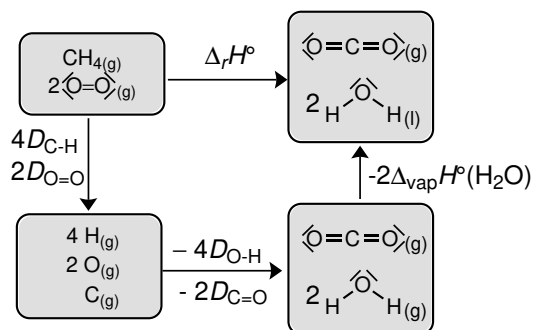
$$\Delta_r H^\circ = -393,5 + 2 \times (-285,8) - 2 \times 0 - (-74,5) = -891 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• **Jeu de données n° 2**

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau : $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 44,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Enthalpies de dissociation de liaison :

Liaison	O–H	C–H	C=O (dans CO_2)	O=O
$\Delta_{\text{diss}}H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	464	413	795	502

Compte tenu des données, il faut réaliser un cycle thermodynamique :



L'enthalpie standard de réaction a donc pour expression :

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C-H}) + 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{O=O}) - 2\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{C=O}) - 4\Delta_{\text{diss}}H^\circ(\text{O-H}) - 2\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\circ = 4 \times 413 + 2 \times 502 - 2 \times 795 - 4 \times 464 - 2 \times 44,3 = -879 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



tests 2, 3, 4, 5, exercices 3, 4, 5, 6

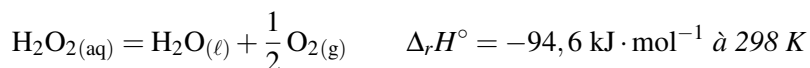
Capacité numérique

Tracer l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique.

1. Écrire une fonction Python basée sur la **relation d'Arrhenius** qui donne la variation de la constante de vitesse en fonction de la **température**.
2. En s'appuyant éventuellement sur un tableau d'avancement, écrire l'équation différentielle dont l'**avancement** est solution (**équation cinétique**).
3. Faire un **bilan d'enthalpie élémentaire** pour une transformation d'avancement $d\xi$ et dont la température évolue de dT (**équation thermodynamique**).
4. En déduire le système d'équations différentielles reliant les variables **avancement** ξ , **température** T et **temps** t .
5. Résoudre le système différentiel à l'aide de la **méthode d'Euler**. Pour cela :
 - Choisir un pas de temps dt . On pourra estimer un ordre de grandeur du temps de demi-réaction à la température initiale pour guider le choix.
 - Créer des listes d'avancements ls_xi , de températures ls_T et d'instants ls_t contenant uniquement l'avancement initial, la température initiale et l'instant initial.
 - À l'aide des équations cinétique et thermodynamique, calculer les **variations élémentaires** d'avancement $d\xi$ et de température dT . En déduire les nouvelles valeurs de ξ et T et les ajouter aux listes ls_xi et ls_T . Modifier également la liste ls_t .
 - **Réitérer l'opération précédente** à l'aide d'une boucle `while` jusqu'à un critère d'arrêt qui peut porter sur le temps ou l'avancement.
6. Tracer ls_T en fonction de ls_t à l'aide de la bibliothèque `matplotlib.pyplot`.

Exemple d'application

$n_0 = 1$ mol de peroxyde d'hydrogène est placée dans $m_{eau} = 1$ kg d'eau à $T_0 = 298$ K contenu dans un calorimètre de capacité thermique nulle. Un volume négligeable d'une solution concentrée de chlorure ferreux est ajoutée de sorte à catalyser la réaction de dismutation :



Cette réaction présente un ordre 1 par rapport à H_2O_2 . On souhaite tracer l'évolution de la température du système jusqu'à ce que la transformation soit terminée à 99 %.

Données :

- capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_{eau} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$;
- énergie d'activation de la réaction : $E_a = 72,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- paramètre pré-exponentiel : $A = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$.

• Loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

```

1 # Données relatives au problème
2 R = 8.314 #J/mol/K
3 n0 = 1 #mol
4 Delta_rH0 = -94.6e3 #J/mol
5 Ea = 72.4e3 #J/mol/K
6 A = 1.3e11 #min-1
7 T0 = 298 #K
8 Ceau = 4.18 #J/g/K
9 meau = 1000 #g
10
11 # fonction constante de vitesse k(T)
12 def k(Temp) :
13     return A*np.exp(-Ea/(R*Temp))

```

• Étude cinétique :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k(T)[\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{avec } [\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{n_0}{V} - \frac{\xi}{V}$$

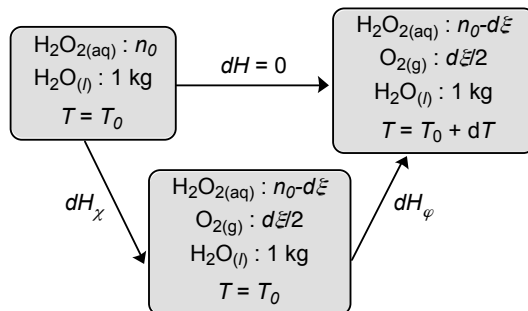
$$\Rightarrow \frac{d\xi}{dt} = k(T)(n_0 - \xi) \quad (\text{équation cinétique})$$

• Bilan enthalpique élémentaire :

Hypothèses :

- $\Delta_r H \approx \Delta_r H^\circ$;
- transformation monobare ;
- système calorifugé ($\delta Q = 0$) ;
- quantité d'eau produite par la transformation chimique négligeable devant celle du solvant.

Cycle thermodynamique :



D'après le premier principe de la thermodynamique dans les hypothèses précisées ci-dessus, on a : $dH_\chi + dH_\phi = 0$, avec :

$$dH_\chi = d\xi \Delta_r H^\circ \quad \text{et} \quad dH_\phi \approx m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} dT$$

$$\implies d\xi \Delta_r H^\circ + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} dT = 0 \implies \frac{dT}{d\xi} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}} \quad (\text{équation thermodynamique})$$

• **Système d'équations différentielles :**

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{dt} = k(T)(n_0 - \xi) \\ \frac{dT}{d\xi} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}} \end{cases}$$

• **Estimation du pas de temps :**

Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = \ln 2/k$. À 298 K, on a ainsi $t_{1/2} \approx 26$ min. On choisit donc un pas de temps de $dt = 0,1$ min.

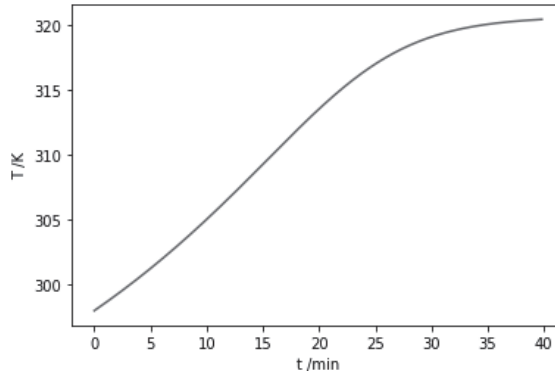
```
1 # Pas de temps
2 dt = 0.1 # min
```

• **Résolution du système par la méthode d'Euler :**

```
1 # Méthode d'Euler
2 t_i = 0 # min instant initial
3 T_i = 298 # K température initiale
4 xi_i = 0 # mol avancement initial
5
6 ls_t = [t_i] # liste des instants
7 ls_T = [T_i] # liste des températures
8 ls_xi = [xi_i] # liste des avancements
9
10 xi = xi_i # initialisation de xi
11 t = t_i # initialisation de t
12 T = T_i # initialisation de T
13
14 while xi < 0.99*n0 :
15     t = t + dt
16     ls_t.append(t)
17     dxi = k(T)*(n0-xi)*dt
18     xi = xi + dxi
19     ls_xi.append(xi)
20     dT = -dxi*Delta_rH0/(Ceau*meau)
21     T = T + dT
22     ls_T.append(T)
```

• Tracé de l'évolution de la température :

```
1 plt.plot(ls_t, ls_T)
2 plt.xlabel('t /min')
3 plt.ylabel('T /K')
4 plt.show()
```



exercice 12

Lu dans les derniers rapports

- Il est particulièrement inacceptable de voir des équations-bilans fréquemment non ajustées, en espèces et/ou en charges. **(X)**
- Les grandeurs macroscopiques, les variations infinitésimales et les différentielles totales sont trop souvent confondues. **(CCINP)**
- Écrire une réaction chimique et faire un bilan de matière proprement est absolument indispensable pour quiconque étudie un minimum de chimie. **(CCINP)**
- La détermination expérimentale d'une enthalpie standard de réaction ou l'étude des dosages calorimétriques posent souvent de sérieuses difficultés. **(Centrale)**
- Trop de candidats ne savent pas définir clairement l'état standard, l'état standard de référence ou l'enthalpie de réaction. **(ENS)**

Questions de cours

- Enthalpies standard de formation ; loi de Hess. *(d'après CCINP)*
- Détermination de grandeurs thermodynamiques. *(d'après ENS)*
- Premier principe et calorimétrie. *(d'après ENS)*

Exercices

Données communes aux exercices :

- constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- conversion de température : $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$



Tester les bases

Test 1.1 Réactions de formation

Dans chaque cas, écrire l'équation de la réaction de formation du constituant proposé.

- | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 1. $\text{CO}_{2(\text{g})}$ | 3. $\text{NH}_{3(\ell)}$ | 5. $\text{CH}_3\text{OH}_{(\ell)}$ |
| 2. $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ | 4. $\text{CO}_{(\text{g})}$ | 6. $\text{NO}_{(\text{g})}$ |

Test 1.2 Loi de Hess

Déterminer l'enthalpie standard des réactions suivantes à partir des enthalpies standard de formation des différents constituants à 298 K. Que dire des valeurs trouvées ?

1. $\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{HCl}_{(\text{g})} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$
2. $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$
3. $\text{CH}_{4(\text{g})} + \text{N}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} = 2 \text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$

Données : à 298 K,

Constituant	$\text{NH}_{3(\text{g})}$	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{s})}$	$\text{CH}_{4(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-46,0	-314	-92,0	-74,9	-393	-242

Test 1.3 Combustion

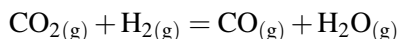
Après en avoir écrit l'équation de réaction, calculer l'enthalpie standard de combustion du benzène à 298 K.

Données : à 298 K,

Constituant	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{C}_6\text{H}_{6(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8	49,0

Test 1.4 Enthalpie standard de formation du monoxyde de carbone

À 298 K, l'enthalpie standard de la réaction suivante vaut $\Delta_r H^\circ = -2,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



L'enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 298 K vaut $L_{\text{vap}} = 44,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer l'enthalpie standard de formation de $\text{CO}_{(\text{g})}$.

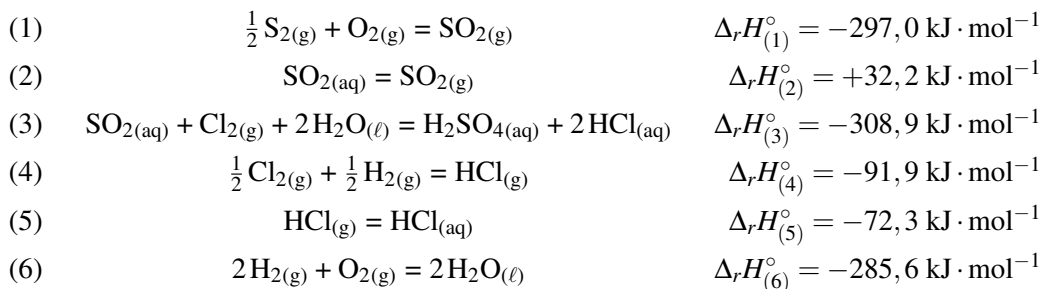
Données : à 298 K,

Constituant	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-393,5	-285,8

Test 1.5 Calcul d'enthalpie standard

L'acide sulfurique, appelé jadis vitriol, est un constituant chimique de formule H_2SO_4 .

Calculer l'enthalpie standard de formation de l'acide sulfurique en solution aqueuse $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ à 298 K à partir des enthalpies standard de réaction à 298 K des réactions suivantes :

**Test 1.6 Thermochimie de la silice**

La silice est un oxyde de silicium ayant pour formule SiO_2 . C'est un minéral dur que l'on trouve dans les roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques.

1. Pourquoi les enthalpies standard de formation de $\text{Si}_{(\text{s})}$ et de $\text{O}_{2(\text{g})}$ sont-elles nulles à 298 K ?
2. Écrire l'équation de la réaction de formation de la silice solide à 298K.
3. Rappeler ce qu'est l'énergie d'une liaison. Écrire la réaction associée pour la liaison $\text{Si}=\text{O}$.
4. À l'aide d'un cycle thermodynamique, donner l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice.

32 Chapitre 1 - 1^{er} principe pour l'étude des transformations chimiques

Données :

- Enthalpies standard de formation à 298 K :

Constituant	Si _(s)	SiO _{2(s)}	O _{2(g)}
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	-911	0

- Enthalpies standard de dissociation de liaison :

Liaison	Si=O	O=O
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	796	498

- Enthalpie standard de sublimation du silicium : $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{Si}}^\circ = 399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



S'entraîner

Exercice 1.1 (d'après écrit Mines-Ponts PC 2016)

L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Soluble dans l'eau, à hauteur de 119 g pour 100 g d'eau à 25 °C, il s'utilise jusqu'à des concentrations de $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en tant que dénaturant de protéines.

- Donner le schéma de Lewis de l'urée. Préciser des éventuelles formes mésomères.
- Expliquer la forte solubilité de l'urée dans l'eau.
- Calculer l'enthalpie de formation de l'urée solide dans les conditions standard.
- Expérimentalement, l'enthalpie de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_f H^\circ(\text{urée}_{(s)}) = -333,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

Données : à 298 K,

- Enthalpies de dissociation :

Liaison	H-H	C-N	N-H	C=O	O=O	N≡N
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	431	293	389	735	494	946

- Enthalpie standard de sublimation du carbone graphite : $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{C}(\text{gr})}^\circ = 720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_{\text{sub}} H_{\text{urée}}^\circ = 110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$