

# TD – Thermochimie

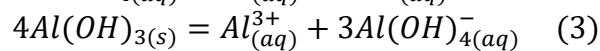
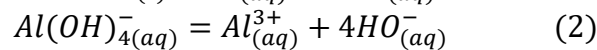
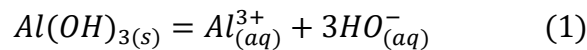
## TDC1 – Effets thermiques des réactions chimiques & TDC2 – Equilibres chimiques et déplacements d'équilibre

### 0 Exercices classiques vus en cours :

- ChC1 – Ex 1 : Etats standard de constituants physico-chimiques et réactions de formation standard
- ChC1 – Ex 2-3 : Equation bilan d'une réaction chimique, loi de Hess et changement d'état
- ChC1 – Ex 4 : Réaction isotherme et Pouvoir Calorifique Inférieur
- ChC1 – Ex 5 : Réaction adiabatique et température de flamme
- ChC1 – Ex 6 : Capacité numérique : suivi thermique d'une transformation chimique adiabatique
- ChC2 – Ex 1 : Combinaison de constantes d'équilibre
- ChC2 – Ex 2 :  $K^\circ$  déduite de tables thermodynamique – Critère d'évolution
- ChC2 – Ex 3-4-5 : Composition d'un système physico-chimique à l'état final (MPSI)
- ChC2 – Ex 6 : Influence de la température sur  $K^\circ$
- ChC2 § C.3-4-5 : Influence de la température, de la pression et de la composition d'un système sur l'EF

### 1 Relation entre enthalpies libres standard de réaction

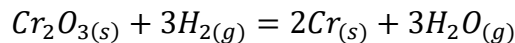
On donne les réactions :



☞ Etablir une relation entre  $\Delta_r G^\circ_1$ ,  $\Delta_r G^\circ_2$  et  $\Delta_r G^\circ_3$ .

### 2 Obtention du Chrome

On étudie la réaction de réduction de l'oxyde de chrome par le couple dihydrogène-vapeur d'eau :



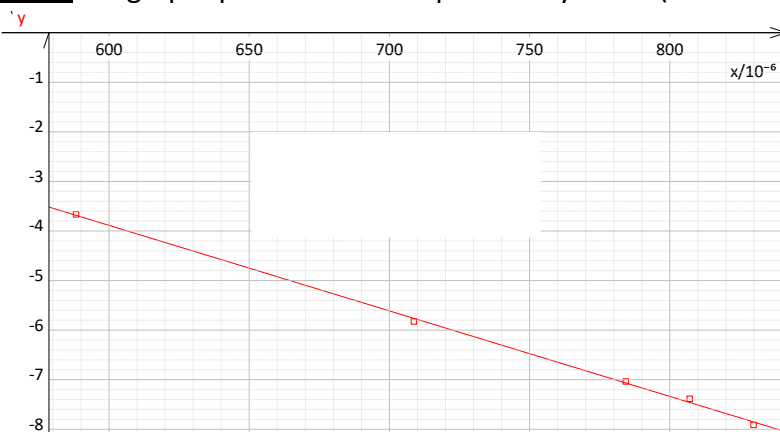
en mesurant à différentes températures la pression partielle P de la vapeur d'eau à l'équilibre pour une pression partielle en dihydrogène égale à 1 bar :

Température (°C)	932	966	1002	1138	1427
P (mbar)	0,366	0,620	0,880	2,95	25,6

On donne l'enthalpie de formation de la vapeur d'eau :  $-249,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

☞ Déterminer l'enthalpie standard de la réaction et l'enthalpie de formation de l'oxyde de chrome.

**Donnée** : le graphique ci-dessous représente  $y = \ln P$  (avec P en bar) en fonction de  $x = T^{-1}$  (avec T en K).



Modélisation affine :  $y = a \cdot x + b$

$$a = (-17,30 \pm 1,10) \cdot 10^3$$

$$b = (6,46 \pm 0,84)$$

### 3 Du graphite au diamant

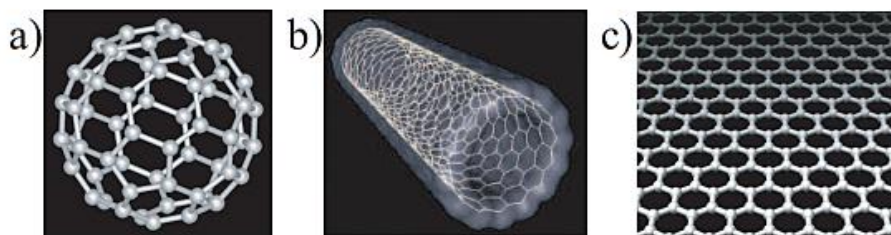
À 298 K, les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tels que  $\mu_D^0 - \mu_G^0 = 2850 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le volume molaire du carbone graphite est  $V_{m,G} = 5,21 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  et celui du carbone diamant est  $V_{m,D} = 3,38 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . On pourra supposer que les volumes molaires des deux variétés sont invariants avec la pression.

1. (a) Sous quelle variété allotropique le carbone est-il thermodynamiquement le plus stable à 25°C sous pression atmosphérique? Comment expliquer qu'on puisse cependant trouver les deux espèces à température et pression ambiantes?
- (b) Montrer qu'on peut écrire dans le cas d'un système fermé et de composition constante :  
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m.$$
- (c) Quelle pression minimale faut-il exercer sur un échantillon de la variété la plus stable pour la transformer en l'autre variété à 25°C?



*Rq : Autres formes métastables du carbone*



4 ✎ **Obtention d'un antiseptique vétérinaire à partir de térébenthine et de diiode (d'après CCINP MP 2024) – ChC1**

Données :

Élément chimique	H	C	O	Na	P	S	Ti	I
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1	12	16	23	31	32	48	127

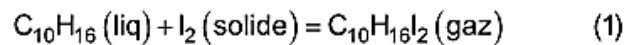
**Données numériques (supposées indépendantes de la température)**

Capacité thermique molaire à pression constante du diiode gazeux :  $c_p(I_2(g)) = 37 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de réaction de sublimation du diiode à 20°C :  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(I_2) = 62,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse volumique de la térébenthine :  $\rho = 860 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Le pinène, principal constituant de la térébenthine, réagit violemment avec le diiode selon la réaction bilan suivante :



La réaction est fortement exothermique et provoque la sublimation du diiode en excès, d'où la formation d'un nuage violacé de diiode gazeux chaud. Cette réaction peut être utilisée pour désinfecter les plaies des ovins : on applique des cristaux de diiode sur la plaie, puis on badigeonne le tout avec de l'essence de térébenthine. Le diiode, une fois sublimé sous l'effet de la réaction, se recondense ensuite dans toutes les anfractuosités de la plaie, assurant ainsi une parfaite antiseptie.

On cherche à estimer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  de la réaction (1).

Pour cela, on introduit 20 g de diiode en cristaux dans un calorimètre de grand volume, puis on y ajoute 5 mL d'essence de térébenthine, supposée être du pinène pur.

Les réactifs sont introduits à  $\theta_i = 20^\circ\text{C}$ . À la fin de l'expérience, tout le diiode en excès est sous forme vapeur et la température du milieu réactionnel est  $\theta_f = 185^\circ\text{C}$ . On suppose l'évolution isobare.

**Q16.** Calculer la quantité de matière initiale en pinène  $n_p$  et la quantité de matière en diiode en excès  $n_{I_2\text{ex}}$  une fois tout le pinène consommé.

**Q17.** En négligeant les capacités thermiques du calorimètre et du produit formé  $C_{10}H_{16}I_2$ , exprimer  $\Delta_r H^\circ$  en fonction des données. Calculer sa valeur. Commenter son signe.

## 5 Bioéthanol (d'après CCMP MP 2018) – ChC1

L'épuisement des ressources fossiles ainsi que l'augmentation de l'effet de serre impliquent de trouver des solutions économes en consommation de pétrole notamment dans le domaine des transports. Une voie consiste à mélanger l'essence à des biocarburants.

Les biocarburants de seconde génération sont issus de sources ligno-cellulosiques (bois, feuilles, pailles). On extrait de ces végétaux la cellulose, polymère de glucose, qui est ensuite transformée en glucose (sucre à six atomes carbone de formule brute  $C_6H_{12}O_{6(s)}$ ) par hydrolyse enzymatique. Le glucose est enfin transformé en éthanol lors d'une étape de fermentation utilisant des levures.

- 1- Représenter la structure de Lewis de la molécule d'éthanol. Expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles. Quelle est la conséquence sur les carburants à base de mélange d'essence et d'éthanol ?
- 2- Ecrire l'équation chimique (réaction (1)) de la synthèse de l'éthanol liquide à partir de la fermentation anaérobie d'une mole de glucose ( $C_6H_{12}O_{6(s)}$ ), seul du dioxyde de carbone est produit en même temps que l'éthanol.
- 3- Calculer et commenter l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.

On cherche à présent à mesurer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de l'éthanol dans l'air. Dans un calorimètre, on brûle complètement, de manière isobare, 3g d'éthanol à partir de la température  $T_i=298,0$  K. A la fin de l'expérience, l'eau du calorimètre est à la température  $T_f= 318,0$  K. Le volume d'eau final est de 1000 mL et on négligera la capacité calorifique du calorimètre par rapport à celle du volume d'eau.

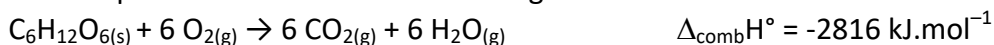
- 4- Ecrire l'équation bilan de la réaction (notée (2)). Pourquoi dit-on que le bioéthanol est un carburant propre alors que sa combustion produit des gaz à effet de serre ?
- 5- Calculer grâce à l'expérience de calorimétrie l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K.
- 6- Calculer grâce aux données fournies en annexe l'enthalpie standard molaire de la réaction de combustion de l'éthanol (liquide) à 298 K. Conclure.
- 7- On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible, la vapeur d'eau étant supposée non condensée. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé en  $\text{kJ.kg}^{-1}$  d'éthanol consommé.

### Données :

- ♦ Masses molaires :  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- ♦ Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- ♦ Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- ♦ Enthalpies standard de formation, entropies standard et capacités thermiques molaires standard à 298 K

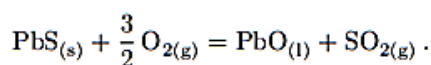
	$C_2H_5OH(g)$	$C_2H_5OH(l)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-235	-277	0	-	-394	-242	-286
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	283	161	205	-	214	189	70
$C_{p,m}^0 (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	-	112	29	29	37	34	75

- ♦ Enthalpie standard de combustion du glucose :



## 6 Grillage du sulfure de plomb (d'après CCINP MP 2017) – ChC1-C2

Le plomb métallique peut être obtenu par voie sèche à partir du minerai de sulfure de plomb, appelé galène. La préparation du métal est réalisée actuellement en deux étapes : le grillage du sulfure de plomb suivi de la réduction du monoxyde de plomb. On s'intéresse dans cet exercice à l'étape de grillage où le sulfure de plomb est chauffé en présence de dioxygène. Une réaction d'oxydation se produit :



Dans tout l'exercice, on se place dans le domaine  $1161 \text{ K} < T < 1387 \text{ K}$ .

- Justifier pourquoi l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction sont différentes pour  $T$  supérieure ou inférieure à  $1161 \text{ K}$ . Les calculer.
- La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.
- Justifier comment évolue l'équilibre si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.
- Donner l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ$  de la réaction en fonction de la température  $T$ .
- Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction à  $1273 \text{ K}$ . Conclure.
- Exprimer le quotient réactionnel  $Q$  en fonction de la pression  $P$  et des quantités de matière  $n$  en  $\text{O}_2$ ,  $n'$  en  $\text{SO}_2$  et  $N$  pour la totalité des gaz.
- Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?
- On utilise de l'air pour effectuer la réaction. La présence de diazote favorise-t-elle la réaction à température et pression fixées ? Pourquoi pensez-vous que les industriels utilisent de l'air plutôt que du dioxygène pur ?

Les réactifs, c'est-à-dire le minerai et l'air, sont portés à  $1273 \text{ K}$  pour réagir entre eux. Le caractère rapide et total de la réaction permet de formuler une hypothèse d'adiabaticité.

9 - En supposant que l'on part des proportions stœchiométriques, à quelle température seraient portés les produits pris initialement à  $1273 \text{ K}$  ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

10 - On ne peut pas baisser la température de réaction en dessous de  $950^\circ\text{C}$  sinon le phosphate de plomb, qui se forme simultanément, ne serait pas décomposé. On ne peut donc travailler qu'entre  $950^\circ\text{C}$  et  $1114^\circ\text{C}$ . Pourquoi se positionne-t-on plutôt du côté bas du domaine ?

### Données

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Masse volumique du plomb solide :  $\rho = 11\,350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Températures de fusion sous une pression de 1 bar :

$T_f(\text{Pb}) = 596 \text{ K}$

$T_f(\text{PbO}) = 1\,161 \text{ K}$

$T_f(\text{PbS}) = 1\,387 \text{ K}$

Données thermodynamiques à  $298 \text{ K}$  :

Composé	Pb(s)	PbO(s)	PbS(s)	O <sub>2</sub> (g)	C(s)	CO <sub>2</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)
Enthalpie standard de formation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-219,0	-120,4	0	0	-393,5	-296,8
Entropie molaire standard (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	64,8	66,5	91,2	205,2	5,7	213,8	248,2

Enthalpie standard de fusion du plomb : à  $596 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 4,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion du monoxyde de plomb PbO : à  $1\,161 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{fus}} H^0 = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Données thermodynamiques à  $1\,273 \text{ K}$  : capacités thermiques molaires isobares en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

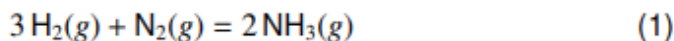
Composé	PbS (s)	O <sub>2</sub> (g)	PbO (l)	SO <sub>2</sub> (g)	N <sub>2</sub> (g)
$C_p^0$	49,5	29,4	45,8	39,9	29,1

On supposera que, dans le domaine de température étudié,  $\Delta_r H^0$  et  $\Delta_r S^0$  sont indépendants de la température pour toutes les réactions chimiques envisagées.

Les phases solides sont non miscibles.

## 7 ✍ Synthèse de l'ammoniac – Optimisation du procédé Haber-Bosch

On étudie l'optimisation du procédé Haber-Bosch (cf approche documentaire ChC2) de synthèse de l'ammoniac  $NH_{3(g)}$ , catalysée par le fer.



### Partie A (d'après E3A MP 2022)

La réaction est réalisée à 450 °C.

À 450 °C, l'enthalpie standard  $\Delta_r H_1^\circ$  de la réaction (1) vaut  $-114,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; son entropie standard de réaction  $\Delta_r S_1^\circ$  vaut  $-245,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q34.** Commenter ces deux valeurs numériques.

**Q35.** Exprimer la constante d'équilibre  $K_1$  de la réaction (1) à la température  $T$  en fonction de  $\Delta_r H_1^\circ$  et  $\Delta_r S_1^\circ$  à la même température.

À 450 °C, l'application numérique conduit à  $K_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ . Le diazote et le dihydrogène sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur qui est maintenu, tout au long de la synthèse, à une pression totale  $P$  de 300 bars et à une température de 450 °C. Le mélange initial contient exclusivement du diazote et du dihydrogène.

**Q36.** Que vaut la variance de l'équilibre (1) ?

On définit le rendement  $r$  de la synthèse comme le rapport entre la quantité de matière d'ammoniac obtenue à l'équilibre et la quantité de matière d'ammoniac que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

**Q37.** Exprimer  $K_1$  en fonction de  $r$ ,  $P$  et  $p^\circ$ . Commenter la réponse à la **question Q36**.

**Q38.** Quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale à température constante sur le rendement de la synthèse ? Commenter le choix de la valeur 300 bars pour la pression totale de la synthèse industrielle.

**Q39.** Quel est l'effet d'une augmentation modérée de la température à pression constante sur le rendement de la synthèse ?

**Q40.** En quoi aurait-il été préférable de se placer à 25 °C ? Quelle peut être la raison du choix de 450 °C ? Quel est le rôle d'un catalyseur ?

**Q41-** Influence de la présence de gaz inertes :

Pour cette question, on considère que la pression est fixée et que le système contient, en plus des constituants actifs  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ , une quantité de matière  $n_0'$  de constituants gazeux spectateurs.

Justifier la condition opératoire retenue pour réaliser la réaction (1) : « limiter la présence de gaz inertes dans le réacteur ».

- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Masse molaire du fer :  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ; numéro atomique du fer : 26
- $\sqrt{2} = 1,4$  ;  $\pi^2 = 10$

## Partie B : Retour sur Q37 - Influence de T sur le rendement (à différentes pressions)

### → Capacité numérique MPSI : résolution d'une équation algébrique

On reprend la situation décrite dans la partie A : les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques dans le réacteur.

La réponse à la question 35 donne l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température.

La réponse à la question 37 donne l'expression de la constante d'équilibre en fonction du rendement.

**Q42-** a) A une pression et une température données, on souhaite déterminer le rendement. Montrer qu'il faut alors résoudre l'équation :

$$f(r) = 0$$

Avec

$$f(r) = \ln\left(\frac{4(4-2r)^2 r^2 P^{0.2}}{27(1-r)^4 P^2}\right) + \frac{\Delta_r H_1^0}{RT} - \frac{\Delta_r S_1^0}{R}$$

b) Rappeler la méthode dichotomique de résolution de l'équation  $f(r) = 0$ .

On souhaite retrouver les courbes suivantes (cf p.24 du ChC2 : annexe 3 de l'approche documentaire).

Pour cela, il faut connaître le rendement à pression fixée ( $P = 1 ; 10 ; 150 ; 300$  bars) sur la plage de température  $T \in [373 \text{ K}, 1073 \text{ K}]$ .

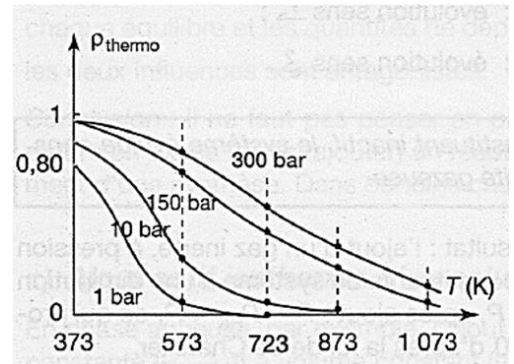
**Q43-** Compléter le programme nommé « TDC1C2\_r(1bar,373K)\_à compléter » (fichier disponible sur cahier de prépa : <https://cahier-de-prepa.fr/mp-lafayette/docs?rep=66>)

a) en utilisant la méthode dichotomique : vous définirez notamment la fonction `ZeroDicho(f, a, b, eps)` ;

b) en utilisant la fonction `bisect` de la bibliothèque `scipy.optimize`.

Dans un 1<sup>e</sup> temps, on détermine le rendement pour une pression et une température donnée.

Une fois que ce programme fonctionne, on détermine le rendement pour une pression donnée à différentes températures et on recommence pour d'autres pressions à l'aide de boucles for imbriquées.



### Données :

`scipy.optimize.bisect(f, a, b)`

Find root of a function within an interval using bisection.

Basic bisection routine to find a zero of the function  $f$  between the arguments  $a$  and  $b$ .  $f(a)$  and  $f(b)$  cannot have the same signs. Slow but sure.

#### Parameters: **f** : function

Python function returning a number.  $f$  must be continuous, and  $f(a)$  and  $f(b)$  must have opposite signs.

#### **a** : scalar

One end of the bracketing interval  $[a,b]$ .

#### **b** : scalar

The other end of the bracketing interval  $[a,b]$ .

#### Returns: **x0** : float

Zero of  $f$  between  $a$  and  $b$ .

Capacités exigibles	Ex Ch	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4-5	Ex 6	Ex 7	TP
<p><b>État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.</b></p> <p>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.</p>	C1. 1-2-3		•		•	•		
<p><b>Effets thermiques pour une transformation monobare :</b></p> <p>- transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ; - variation de température en réacteur adiabatique, monobare.</p> <p>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. Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique. <u>Capacité numérique</u> : simuler, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution temporelle de la température pour un système siège d'une transformation adiabatique modélisée par une seule réaction chimique dont les caractéristiques cinétiques et l'enthalpie standard de réaction sont données. <i>Déterminer une enthalpie standard de réaction.</i></p>	C1. 4-5-6				•	•		5
<p><b>Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.</b></p> <p>Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction enthalpie libre et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.</p>				•				
<p><b>Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; évolution d'un système chimique.</b></p> <p>Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.</p>	C2. 1-2	•	•			•	•	
<p><b>Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.</b></p> <p>Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. <i>Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.</i></p>	C2. 2-6		•			•	•	8
<p><b>État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.</b></p> <p>Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.</p>	C2. 3-4-5				•	•	•	
<p><b>Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique :</b></p> <p>- par modification de la valeur de <math>K^\circ</math> ; - par modification de la valeur du quotient de réaction.</p> <p>Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.</p>	C2. 6 + §C					•	•	