# 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° 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 $K°$
**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 – ChC2

On donne les réactions :

$$Al(OH)_{3(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3HO^-_{(aq)} \qquad (1)$$
$$Al(OH)^-_{4(aq)} = Al^{3+}_{(aq)} + 4HO^-_{(aq)} \qquad (2)$$
$$4Al(OH)_{3(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3Al(OH)^-_{4(aq)} \qquad (3)$$

➲ Etablir l'expression de $\Delta_r G°_3$ en fonction de $\Delta_r G°_1$ et $\Delta_r G°_2$. Donner la valeur numérique de $\Delta_r G°_3$ à 25°C sachant que $pK_s\left(Al(OH)_{3(s)}\right) = 33$ et $K°_2 = 10^{-35}$.

### 2 ✎ Voiture à essence – ChC1

L'essence est un mélange complexe de divers hydrocarbures de masse volumique $\mu = 750\,\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$, que l'on peut en première approche assimiler à un unique alcane $C_6H_{14}$. Dans un moteur, la propulsion est assurée la combustion d'un mélange stoëchiométrique air-essence. Dans sa modélisation par une machine ditherme, la température $T_{ch}$ de la source chaude peut s'identifier à la température de flamme de la réaction, alors que le tranfert thermique $Q_{ch}$ correspond à celui libéré par la réaction. La température $T_{fr}$ de la source froide est la température extérieure de 20 °C, qui est la température initiale du mélange.

*Données :*

▷ capacités thermiques isobares :

$$C°_{P,N_2} = 29{,}3\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \qquad C°_{P,CO_2} = 37{,}1\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \qquad C°_{P,H_2O} = 33{,}6\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

▷ masses molaires :

$$M_H = 1\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \qquad M_C = 12\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \qquad M_H = 14\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \qquad M_H = 16\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$$

**1 -** Écrire l'équation bilan de la combustion de cette essence avec un nombre stoëchiométrique de 1 pour $C_6H_{14}$. L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H° = -4200\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

**2 -** En raisonnant sur $n$ mol d'essence, déterminer la température $T_{ch}$ atteinte après combustion adiabatique du mélange stoëchiométrique air-essence. En déduire le rendement de Carnot du moteur : $\eta_C = 1 - T_{fr}/T_{ch}$.

Ce moteur est celui d'une voiture de tourisme consommant en moyenne 8 L d'essence aux 100 km. Ce parcours lui prend une heure et nécessite que le moteur fournisse une puissance constante de 25 kW. En régime permanent, la température au sein du moteur demeure constante.

**3 -** Calculer la quantité de matière d'alcane $C_6H_{14}$ consommée. En déduire le transfert thermique $Q_{ch}$ libéré par la réaction de combustion, puis le rendement réel du moteur.

**4 -** Déterminer la masse de $CO_2$ rejetée au cours de ce trajet.

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

**Données :**

| Elément chimique | H | C | O | Na | P | S | Ti | I |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$) | 1 | 12 | 16 | 23 | 31 | 32 | 48 | 127 |

| **Données numériques (supposées indépendantes de la température)** |
|---|
| Capacité thermique molaire à pression constante du diiode gazeux : $c_p(I_2(g)) = 37\,J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ |
| Enthalpie standard de réaction de sublimation du diiode à 20°C : $\Delta_{sub}H°(I_2) = 62,4\,kJ \cdot mol^{-1}$ |
| Masse volumique de la térébenthine : $\rho = 860\ kg \cdot m^{-3}$ |

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

$$C_{10}H_{16}(liq) + I_2(solide) = C_{10}H_{16}I_2(gaz) \qquad (1)$$

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 antisepsie.

On cherche à estimer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_rH°$ 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 $\theta_i = 20\,°C$. À la fin de l'expérience, tout le diiode en excès est sous forme vapeur et la température du milieu réactionnel est $\theta_f = 185\,°C$. 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 $n_{I2ex}$ 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 $\Delta_rH°$ en fonction des données. Calculer sa valeur. Commenter son signe.

## 4 Du graphite au diamant – ChC2

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

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

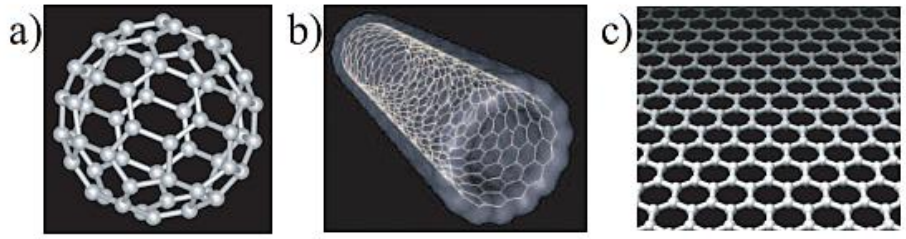
1. (a) Sous quelle variété allotropique le carbone est-il thermodynamiquement le plus stable à 25°C sous pression atmosphérique ? Comment expliquer qu'on puisse cependant trouver les deux espèces à température et pression ambiantes ?

   (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*



## 5 Thermodynamique du carbonate de strontium (d'après CCMP MP 2021) – MPSI + ChC2

*Le carbonate de strontium ($SrCO_3$) est pratiquement insoluble dans l'eau, mais sa solubilité s'accroît significativement si l'eau est saturée en dioxyde de carbone. On suppose dans la suite que $CO_2$ (aq) est équivalent à $CO_2$, $H_2O$.*

**10.** Etablir le diagramme de prédominance des espèces du carbone : $CO_2$, $H_2O$ ; $HCO_3^-$ ; $CO_3^{2-}$ en fonction du pH de la solution.

**11.** Le carbonate de strontium $SrCO_3$ peut se décomposer selon $SrCO_3(s) = Sr^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$. Montrer que la constante de cette réaction vaut : $K_s = 7{,}6.10^{-10}$ à 298 K

**12.** Quelle est la solubilité **s** du carbonate de strontium dans l'eau pure ?

**13.** Dans quel sens évolue la solubilité si on augmente la température ? Justifier à l'aide de la relation de Van't Hoff.

*On dissout du carbonate de strontium jusqu'à saturation dans une solution aqueuse où barbote du gaz carbonique sous une pression fixe en dioxyde de carbone de 1,0 bar.*

**14.** Quelle est la concentration en $CO_2$, $H_2O$ ?

*Les ions carbonates susceptibles de se former par dissolution du carbonate de strontium réagissent avec $CO_2$, $H_2O$ et sont transformés en ions $HCO_3^-$. L'équation de dissolution du carbonate de strontium dans un tel milieu s'écrit alors : $SrCO_3(s) + CO_2, H_2O = Sr^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq)$.*

**15.** Exprimer la constante K' de cet équilibre en fonction de $K_S$. Quelle est la relation entre K' et la solubilité **s'** du carbonate de strontium dans cette solution ?

**16.** Calculer cette solubilité **s'**. Commenter.

**Données à 298 K :**

Equilibre $CO_2$ (g) = $CO_2$ (aq) : K = 0,024.

$P° = 1{,}00$ bar $= 1{,}00.10^5$ Pa.

Constantes d'acidité : $pK_{a1}$ ($CO_2$, $H_2O$/ $HCO_3^-$) = 6,4 ; $pK_{a2}$ ($HCO_3^-/CO_3^{2-}$) = 10,4.
Produits ioniques de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

**Grandeurs thermodynamiques**

| | $\Delta_f H°$ (kJ.mol$^{-1}$) | $S_m°$ (J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$) |
|---|---|---|
| $Sr^{2+}$ (aq) | -546 | -33 |
| $SrCO_3$ (s) (strontianite) | -1219 | 97 |
| $CO_3^{2-}$ (aq) | -677 | - 57 |

## 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 :

$$PbS_{(s)} + \frac{3}{2} O_{2(g)} = PbO_{(l)} + SO_{2(g)} .$$

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

**1 -** Justifier pourquoi l'enthalpie standard $\Delta_r H°$ et l'entropie standard $\Delta_r S°$ de la réaction sont différentes pour $T$ supérieure ou inférieure à 1161 K. Les calculer.

**2 -** La réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Commenter le signe de l'entropie standard de réaction.

**3 -** Justifier comment évolue l'équilibre si on augmente la température, toutes choses égales par ailleurs.

**4 -** Donner l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G°$ de la réaction en fonction de la température $T$.

**5 -** Calculer la constante d'équilibre $K°$ de la réaction à 1273 K. Conclure.

**6 -** Exprimer le quotient réactionnel $Q$ en fonction de la pression $P$ et des quantités de matière $n$ en $O_2$, $n'$ en $SO_2$ et $N$ pour la totalité des gaz.

**7 -** Comment évolue l'équilibre si on augmente la pression, toutes choses égales par ailleurs ?

**8 -** 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 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 K ? Pourrait-on réaliser le grillage ?

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

**Données**

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

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

Températures de fusion sous une pression de 1 bar :

$T_f$ (Pb) = 596 K

$T_f$ (PbO) = 1 161 K

$T_f$ (PbS) = 1 387 K

Données thermodynamiques à 298 K :

| Composé | Pb(s) | PbO(s) | PbS(s) | $O_2$(g) | C(s) | $CO_2$(g) | $SO_2$(g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Enthalpie standard de formation ($kJ.mol^{-1}$) | 0 | – 219,0 | – 120,4 | 0 | 0 | – 393,5 | – 296,8 |
| Entropie molaire standard ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) | 64,8 | 66,5 | 91,2 | 205,2 | 5,7 | 213,8 | 248,2 |

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

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

Données thermodynamiques à 1 273 K : capacités thermiques molaires isobares en $J.K^{-1}.mol^{-1}$

| Composé | PbS (s) | $O_2$ (g) | PbO (l) | $SO_2$ (g) | $N_2$ (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.

$$3\,H_2(g) + N_2(g) = 2\,NH_3(g) \qquad (1)$$

**Partie A** ***(d'après E3A MP 2022)***

La réaction est réalisée à 450 °C.

À 450 °C, l'enthalpie standard $\Delta_r H_1°$ de la réaction (1) vaut $-114{,}7$ kJ·mol$^{-1}$ ; son entropie standard de réaction $\Delta_r S_1°$ vaut $-245{,}9$ J·K$^{-1}$·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 $\Delta_r H_1°$ et $\Delta_r S_1°$ 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 $p°$. 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 : $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol$^{-1}$
- Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 55{,}8$ g·mol$^{-1}$ ; numéro atomique du fer : 26
- $\sqrt{2} = 1{,}4$ ; $\pi^2 = 10$

**<u>Partie B</u> : 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 :

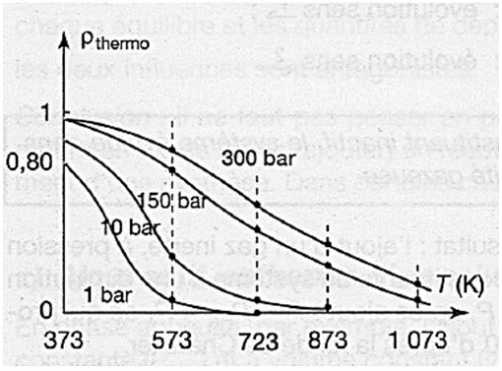
$$f(r) = 0$$

Avec

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

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 $T \in [373\ K, 1073\ K]$.




**Q43-** Compléter le programme nommé « TDC1C2_r(1bar,373K)_à compléter » (fichier disponible sur cahier de prépa)

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 1e 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.

**<u>Données</u>** :

`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 2-3 | Ex 4 | Ex 5 | Ex 6 | Ex 7 | TP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **État standard. Enthalpie standard de réaction. Loi de Hess. Enthalpie standard de formation, état standard de référence d'un élément.**<br>Déterminer l'enthalpie standard de réaction à l'aide de tables de données thermodynamiques.<br>Associer le signe de l'enthalpie standard de réaction au caractère endothermique ou exothermique de la réaction. | **C1**. 1-2-3 | | ● | | | ● | | |
| **Effets thermiques pour une transformation monobare :**<br>**- transfert thermique associé à la transformation chimique en réacteur monobare, isotherme ;**<br>**- variation de température en réacteur adiabatique, monobare.**<br>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.<br>Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.<br>Capacité numérique : 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.<br>*Déterminer une enthalpie standard de réaction.* | **C1**. 4-5-6 | | ● | | | ● | | 5 |
| **Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.**<br>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.<br>Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. | | | | ● | | | | |
| **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.**<br>Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction.<br>Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées.<br>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.<br>Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.<br>Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction. | **C2**. 1-2 | ● | | | | ● | ● | |
| **Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.**<br>Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff.<br>Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque.<br>*Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.* | **C2**. 2-6 | | | | ● | ● | ● | 8 |
| **État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.**<br>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. | **C2**. 3-4-5 | | ● | | ● | ● | ● | |
| **Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique :**<br>**- par modification de la valeur de K° ;**<br>**- par modification de la valeur du quotient de réaction.**<br>Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable. | **C2**. 6 + §C | | | | ● | ● | ● | |