



Lycée Charles Coëffin — Sciences physique

Fiche de travaux pratiques — CPGE TSI2

TD 8 : Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique - partie 2

Objectifs

- Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant.
- Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique.

Pré-requis : système physico-chimique ; transformation chimique d'un système ; loi d'Arrhenius, énergie d'activation ; réaction acide-bas ; réaction de dissolution ou de précipitation ; réaction d'oxydo-réduction.

Cas introductif 2

On dispose d'une poche de froid instantanée contenant 50 g de nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ de masse molaire $M = 80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

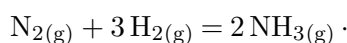
Données : $m_{\text{eau}} = 200 \text{ g}$, $c_{p,\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+(\text{aq})) = -132,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^-(\text{aq})) = -205,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})) = -365,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_m^\circ(\text{NH}_4^+(\text{aq})) = 113,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{NO}_3^-(\text{aq})) = 146,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})) = 151,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer l'enthalpie standard de réaction de la dissolution du nitrate d'ammonium. Qualifier la réaction.
2. Déterminer l'entropie standard de réaction. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction. En déduire le sens de la réaction.
3. On considère que la réaction est réalisée dans un calorimètre. En déduire la température finale du système.

Cas introductif 3

La synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir du diazote et du dihydrogène selon l'équilibre chimique d'équation



Données :

Composé	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_{3\text{g}}$	-46,2	192,5
$\text{H}_{2(\text{g})}$	0	130,6
$\text{N}_{2(\text{g})}$	0	191,5

1. En vous servant des données thermodynamiques fournies, déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à 25 °C.
2. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à 25 °C. Proposer une interprétation physique du signe $\Delta_r S^\circ$ à 25 °C.
3. En déduire l'expression de l'enthalpie libre de réaction standard $\Delta_r G^\circ$, en considérant l'enthalpie et l'entropie standard de la réaction comme indépendantes de la température (approximation d'Ellingham).
4. On définit la température d'inversion T_i telle que $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ et de sorte que pour $T = T_i$, $K^\circ(T_i) = 1$. Calculer la température d'inversion de l'équilibre étudié. Proposer un sens physique à cette température.
5. On donne la valeur de la constante d'équilibre à 25 °C et à 450 °C : $K^\circ(298 \text{ K}) = 69 \times 10^4$ et $K^\circ(723 \text{ K}) = 2,1 \times 10^{-4}$. À laquelle de ces températures est-il préférable de réaliser la synthèse de l'ammoniac ?
6. Industriellement, la synthèse est réalisée à 450 °C. Pourquoi ce choix au final ?

Annale

Partie II - Machine à eau pétillante

Une machine à eau pétillante permet aux consommateurs de transformer facilement l'eau du robinet en eau pétillante en quelques secondes. Elle permet également de transformer une boisson sucrée quelconque en soda.

Ces machines offrent une alternative économique et écologique à la consommation de boissons gazeuses en bouteilles plastiques à usage unique.

L'eau pétillante est obtenue par dissolution de dioxyde de carbone sous haute pression dans l'eau initialement plate (sans gaz). Le dioxyde de carbone est stocké dans une bonbonne métallique sous haute pression. Les données relatives à la partie II sont indiquées ci-après.

Données - Partie II			
Numéros atomiques et masses molaires atomiques			
Élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	1,0	12	16
Électronégativité dans l'échelle de Pauling			
L'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,2 et celle de l'oxygène vaut 3,4.			
Enthalpies standard de formation à 298 K			
$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(aq)}) = -413,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$			
Masse volumique du thé liquide : $\rho = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$			
Masse d'un glaçon : $m \approx 10 \text{ g}$			
Capacité thermique massique du thé liquide et de l'eau liquide : $c_{liq} \approx 4,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$			
Capacité thermique massique de la glace : $c_g \approx 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$			
Enthalpie massique de fusion de la glace à 0 °C : $L_{fus} = 3,3\cdot 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$			

II.1 - Étude des molécules d'eau et de dioxyde de carbone

Q19. Donner les schémas de Lewis des molécules d'eau et du dioxyde de carbone.

La molécule d'eau est coudée alors que le dioxyde de carbone est une molécule linéaire.

Q20. Expliquer qualitativement cette différence.

Q21. Représenter, justifications à l'appui, le vecteur moment dipolaire de la molécule d'eau sur un schéma de celle-ci. Préciser le qualificatif donné en conséquence à cette molécule.

Q22. En expliquant la démarche suivie, déterminer quelle espèce, parmi l'eau ou le dioxyde de carbone, possède la température d'ébullition la plus élevée sous une pression de 1 bar.

II.2 - Équilibre chimique de gazéification de l'eau

Lors de la gazéification de l'eau, le dioxyde de carbone gazeux, supposé parfait, se dissout suivant l'équation **(1)** :



Q23. Déterminer l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre **(1)**. Préciser si la transformation est exothermique ou endothermique.

Q24. Indiquer l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre **(1)**. Justifier la réponse apportée.

On donne dans le **tableau 1** quelques valeurs de la solubilité du CO₂ dans l'eau :

Température (°C)	0	10	20	30	40	50
Solubilité du dioxyde de carbone (g·L ⁻¹)	3,35	2,32	1,69	1,26	0,97	0,76

Tableau 1 - Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à différentes températures sous 1 bar

Q25. La réponse à la question précédente est-elle en accord avec les valeurs expérimentales du **tableau 1** ? Justifier la réponse apportée.

Q26. Déterminer l'expression du quotient de réaction Q_r associé à l'équilibre précédent en fonction notamment de la pression partielle p_{CO_2} en dioxyde de carbone gazeux et de la concentration $[CO_{2(aq)}]$ en dioxyde de carbone dissous.

Q27. Préciser l'influence d'une augmentation isotherme de la pression en dioxyde de carbone gazeux sur le quotient de réaction. Dans quel sens le milieu réactionnel évoluera-t-il pour retourner vers l'équilibre ?

Q28. Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux supposé parfait, $\mu_{CO_2,g}$ à la température T et pour une pression partielle p_{CO_2} en CO_2 .

Q29. Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissous, soluté supposé infiniment dilué, $\mu_{CO_2,aq}$, à la température T , en fonction de la concentration en quantité de matière en CO_2 dissous.

Lorsqu'une espèce chimique est dans un état d'équilibre entre deux phases, son potentiel chimique est le même dans chacune des phases.

Q30. Montrer alors, lorsque l'équilibre **(1)** est établi à la température T et sous une pression totale P fixée, qu'il est possible d'écrire :

$$[CO_{2(aq)}] = k p_{CO_2}$$

où k est une constante ne dépendant que de la température T dont vous donnerez l'expression littérale.

Dans les conditions de l'expérience, la constante k a pour valeur : $k = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$.

Q31. Calculer la valeur de la concentration en quantité de matière en dioxyde de carbone dissous, à 298 K, en équilibre avec une phase gazeuse dont la pression partielle en CO_2 est égale à 4,0 bar.

Q32. En déduire la masse de CO_2 contenue dans 1,0 L d'eau.