# Lycée Charles Coëffin — Sciences physiques

## Fiche de travaux pratiques — CPGE TSI2

**TD 8 : Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique - partie 1**

**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 $50\,\mathrm{g}$ de nitrate d'ammonium $\mathrm{NH_4NO_{3(s)}}$ de masse molaire $M = 80\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

*Données* : $m_{\mathrm{eau}} = 200\,\mathrm{g}$, $c_{p,\mathrm{eau}} = 4{,}18\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_f H^\circ(\mathrm{NH_4{}^+_{(aq)}}) = -132{,}5\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$, $\Delta_f H^\circ(\mathrm{NO_3{}^-_{(aq)}}) = -205{,}5\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$,
$\Delta_f H^\circ(\mathrm{NH_4NO_{3(s)}}) = -365{,}6\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$ ; $S^\circ_m(\mathrm{NH_4{}^+_{(aq)}}) = 113{,}4\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$, $S^\circ_m(\mathrm{NO_3{}^-_{(aq)}}) = 146{,}4\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$, $S^\circ_m(\mathrm{NH_4NO_{3(aq)}}) = 151{,}1\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$.

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

$$\mathrm{N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}}\,.$$

*Données :*

| Composé | $\Delta_f H^\circ$ $(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$ | $S^\circ_m$ $(\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})$ |
|---|---|---|
| $\mathrm{NH_{3}}_g$ | $-46{,}2$ | $192{,}5$ |
| $\mathrm{H_{2(g)}}$ | $0$ | $130{,}6$ |
| $\mathrm{N_{2(g)}}$ | $0$ | $191{,}5$ |

1. En vous servant des données thermodynamiques fournies, déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

2. Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Proposer une interprétation physique du signe $\Delta_r S^\circ$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

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 $25\,^\circ\mathrm{C}$ et à $450\,^\circ\mathrm{C}$ : $K^\circ(298\,\mathrm{K}) = 69 \times 10^4$ et $K^\circ(723\,\mathrm{K}) = 2{,}1 \times 10^{-4}$. À laquelle de ces températures est-il préférable de réaliser la synthèse de l'ammoniac ?

6. Industriellement, la synthèse est réalisée à $450\,^\circ\mathrm{C}$. 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 ($g \cdot mol^{-1}$) | 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**

$\Delta_f H°(CO_{2(g)}) = -393,5\ kJ \cdot mol^{-1}$
$\Delta_f H°(CO_{2(aq)}) = -413,8\ kJ \cdot mol^{-1}$

**Relation de Van't Hoff** : $\frac{d\ln(K°)}{dT} = \frac{\Delta rH°}{RT^2}$

**Masse volumique du thé liquide** : $\rho = 1,0\ kg \cdot L^{-1}$

**Masse d'un glaçon** : $m \approx 10\ g$

**Capacité thermique massique du thé liquide et de l'eau liquide** : $c_{liq} \approx 4,0\ kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

**Capacité thermique massique de la glace :** $c_g \approx 2,0\ kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$

**Enthalpie massique de fusion de la glace à 0 °C** : $L_{fus} = 3,3 \cdot 10^2\ kJ \cdot kg^{-1}$

### 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)** :

$$CO_{2(g)} = CO_{2(aq)} \qquad \textbf{(1)}$$

**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 $CO_2$ dans l'eau :

| Température (°C) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Solubilité du dioxyde de carbone ($g \cdot L^{-1}$) | 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, $\mu_{CO2,aq}$ , 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 :

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

où $\mathrm{k}$ 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 : $\mathrm{k}$ = 0,025 mol·L$^{-1}$·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.

23. On obtient l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ à partir de la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(\mathrm{CO_{2(aq)}}) - \Delta_f H^\circ(\mathrm{CO_{2(g)}})$$

**A.N.** $\Delta_r H^\circ(298\,\mathrm{K}) = -413{,}8\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} + 393{,}5\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -20{,}3\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Comme la variation d'enthalpie est négative, de la chaleur est perdue par le système : **la transformation est exothermique.**

24. D'après la loi de Van't Hoff

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\circ}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

si la réaction est exothermique $\Delta_r H^\circ < 0$, alors la réaction est défavorisée à haute température : $K^\circ$ diminue avec la température.

25. On constate que la solubilité du dioxyde de carbone diminue avec la température, la concentration maximale de $\mathrm{CO_{2(aq)}}$ diminue donc avec la température, on voit donc bien que la constante d'équilibre de la réaction allant du réactif $\mathrm{CO_{2(g)}}$ au produit $\mathrm{CO_{2(aq)}}$ diminue : c'est cohérent avec la réponse précédente.

26. D'après la définition du quotient de réaction

$$Q_r = \frac{a(\mathrm{CO_{2(aq)}})}{a(\mathrm{CO_{2(g)}})} = \frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]P^\circ}{c^\circ P_{\mathrm{CO_2}}}.$$

À l'équilibre le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{[\mathrm{CO_{2(aq)}}]_{éq}P^\circ}{c^\circ P_{\mathrm{CO_2},éq}}.$$

27. Si la pression du dioxyde de carbone augmente alors le quotient de réaction $Q_r$ diminue et devient inférieur à la constante d'équilibre $K^\circ$. Pour retourner vers l'équilibre le quotient de réaction doit augmenter, la réaction se fait donc dans le sens direct.

28. Le potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux est

$$\begin{aligned}\mu_{CO_2,g} &= \mu^\circ_{CO_2,g} + RT\ln a_{CO_2,g}\\ &= \mu^\circ_{CO_2,g} + RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right).\end{aligned}$$

29. Le potentiel chimique du dioxyde de carbone dissout est

$$\begin{aligned}\mu_{CO_2,aq} &= \mu^\circ_{CO_2,aq} + RT\ln a_{CO_2,aq}\\ &= \mu^\circ_{CO_2,aq} + RT\ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ}\right).\end{aligned}$$

30. L'équilibre (1) est atteint lorsque les potentiels chimiques du dioxyde de carbone gazeux et dissout s'égalise, ainsi

$$\begin{aligned}\mu_{CO_2,g} &= \mu_{CO_2,aq}\\ \mu^\circ_{CO_2,g} + RT\ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right) &= \mu^\circ_{CO_2,aq} + RT\ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ}\right)\\ \ln\left(\frac{[CO_2]}{c^\circ}\right) &= \frac{\mu^\circ_{CO_2,g} - \mu^\circ_{CO_2,aq}}{RT} + \ln\left(\frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\right)\\ \frac{[CO_2]}{c^\circ} &= \frac{P_{CO_2}}{P^\circ}\mathrm{e}^{\frac{\mu^\circ_{CO_2,g}-\mu^\circ_{CO_2,aq}}{RT}}\\ [CO_2] &= P_{CO_2}\frac{c^\circ}{P^\circ}\mathrm{e}^{\frac{\mu^\circ_{CO_2,g}-\mu^\circ_{CO_2,aq}}{RT}}.\end{aligned}$$

On identifie le coefficient $k$

$$k = \frac{c^\circ}{P^\circ}\mathrm{e}^{\frac{\mu^\circ_{CO_2,g}-\mu^\circ_{CO_2,aq}}{RT}}.$$

31. À partir de l'expression précédente on peut calculer $[CO_2]$

$$\begin{aligned}&[CO_2] = kP_{CO_2}\\ \textbf{A.N.}\quad &[CO_2] = 0{,}025\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}\cdot bar^{-1}} \times 4\,\mathrm{bar} = 0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}.\end{aligned}$$

32. On peut déduire la masse de dioxyde de carbone contenue dans l'eau

$$\begin{aligned}&m = [CO_2]M(CO_2)V\\ \textbf{A.N.}\quad &m = 0{,}1\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \times 44\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \times 1\,\mathrm{L} = 4{,}4\,\mathrm{g}.\end{aligned}$$