

## TP 6

## CAPACITÉS NUMÉRIQUES N° 1 (THERMODYNAMIQUE)

	 <b>fiche(s) TP à maîtriser</b>	 	 <b>à préparer en amont</b>
2 h	compléments numériques		<b>Q1 à Q3, Q5 et Q6, Q8 à Q12</b>

**PROGRAMME OFFICIEL :**

Notions et contenus	Capacités exigibles
Représentation graphique d'un nuage de points.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour représenter un nuage de points et rendre le graphe exploitable (présence d'une légende, choix des échelles ?).
Représentation graphique d'une fonction.	Utiliser les fonctions de base de la bibliothèque matplotlib pour tracer la courbe représentative d'une fonction et rendre le graphe exploitable (présence d'une légende, choix des échelles ?).
Équations différentielles d'ordre 1.	Écrire un programme mettant en œuvre la méthode d'EULER explicite afin de résoudre une équation différentielle d'ordre 1 ou un système d'équations différentielles.

Le but de cette activité expérimentale est de déterminer l'enthalpie standard de dissolution d'un solide. Cela permet d'investir des notions de thermodynamique chimique.

**Matériel à disposition :**

- un ordinateur muni d'un logiciel Python

**OBJECTIF(S) DU TP :**

- Utiliser la méthode d'EULER.
- Tracer des fonctions en Python.
- Maîtriser un algorithme de dichotomie.

# I. Diagramme de distribution d'une espèce acido-basique

- **Fichier Python à récupérer :** TP6\_ Python\_ Exo1

## Capacité numérique au programme

☞ Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

Cette partie propose le tracé d'un diagramme de distribution de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , de l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et de l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Données à  $25^\circ\text{C}$  :

couple	$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}/\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$	$\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-/\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}$
$\text{p}K_a$	6,3	10,3

**Question 1** - À l'aide de la relation de GULDBERG et WAAGE, exprimer les constantes d'acidité  $K_{a,1}$  et  $K_{a,2}$  en fonction des différentes concentrations des espèces, puis en fonction de la concentration en proton et des fractions molaires des espèces acido-basiques.

**Question 2** - En utilisant la conservation de la matière exprimée en fraction molaire, montrer que :

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \left(1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a,1}} + 10^{2\text{pH} - \text{p}K_{a,1} - \text{p}K_{a,2}}\right)^{-1}$$

**Question 3** - Exprimer  $x_{\text{HCO}_3^-}$  en fonction de  $x_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ , de  $K_{a,1}$  et du pH puis  $x_{\text{CO}_3^{2-}}$  en fonction de  $x_{\text{HCO}_3^-}$ , de  $K_{a,2}$  et du pH.

**Question 4** -

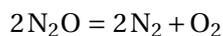
1. Ouvrir le code Python fourni du fichier TP\_Python1\_Exo1 et :

- compléter les données numériques manquantes ;
- compléter les fonction  $x_{\text{H}_2\text{CO}_3}(\text{pH})$ ,  $x_{\text{HCO}_3^-}(\text{pH})$  et  $x_{\text{CO}_3^{2-}}(\text{pH})$  ;
- imiter la ligne de code permettant de tracer la courbe de distribution de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  pour tracer les courbes des espèces  $\text{HCO}_3^-$  (en pointillés bleus "-b") et  $\text{CO}_3^{2-}$  (en traits pleins rouges "-r").

2. Commenter l'allure de la courbe obtenue.

## II. Méthode d'Euler : premiers pas ou révisions

Le but de cet exercice est de visualiser l'évolution de la concentration de  $N_2O$  lors de sa décomposition selon la réaction d'équation suivante :



Cette réaction présente un ordre 2 par rapport à  $N_2O$ . Sa constante de vitesse est notée  $k$ . La température est supposée constante.

**Question 5** - Établir l'équation différentielle vérifiée par  $[N_2O](t)$  notée  $c(t)$ .

**Question 6** - En déduire une expression de  $dc$  en fonction de  $c(t)$ ,  $k$  et  $dt$ .

**Question 7** -

- **Niveau 1 :**

1. Télécharger le fichier `TP6_Euler_ordre2` et compléter les lignes 25 à 29 afin de tracer la courbe  $c(t)$ .
2. Commenter l'allure de la courbe obtenue.

- **Niveau 2 :**

1. Écrire un programme mettant en œuvre la méthode d'EULER permettant de visualiser la courbe  $c(t)$ .
2. Commenter l'allure de la courbe obtenue.

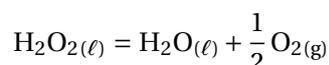
### III. Tracé de la température au cours du temps

• **Fichier Python à récupérer:** TP6\_ Python\_ Exo2 (niveau facile) ou TP6\_ Python\_ Exo2difficile (niveau difficile).

#### Capacité numérique au programme

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

La dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être modélisée par la réaction d'équation suivante :



Une quantité  $n_0 = 1$  mol de peroxyde d'hydrogène est introduite dans une masse d'eau  $m_{\text{eau}} = 1$  kg à la température initiale  $T_0 = 298$  K au sein d'un calorimètre de capacité thermique supposée nulle. Un volume négligeable de catalyseur (chlorure ferreux) est ajouté de sorte à déclencher la réaction.

Cette réaction présente un ordre 1 par rapport à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

On se place dans le cadre des hypothèses suivante :

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

*Données :*

- $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\mathcal{E}_a = 72,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $A = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$  (facteur pré-exponentiel).
- Énergies de liaisons :

liaison	H-H	O-H	O=O
$\Delta_{\text{diss}} H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	432	460	494

**Question 8** - Rappeler la loi d'ARRHÉNIUS.

**Question 9** - Calculer  $\Delta_r H^\circ$ , l'enthalpie standard de la réaction à 298 K.

**Question 10** - Exprimer  $d\xi$ , l'avancement élémentaire de la réaction en fonction de  $k(T)$ , de  $n_0$ , de l'avancement  $\xi$  et du pas de temps  $dt$ . Cette équation se nomme l'**équation cinétique**.

**Question 11** - Représenter un cycle thermodynamique pour une transformation élémentaire correspondant à une partie « chimique » de transformation des réactifs en produits et une partie physique de changement de température des produits entre  $T_0$  et  $T(t)$ .

**Question 12** - Montrer que le bilan d'enthalpie du système conduit à l'équation suivante appelée *équation thermodynamique* :

$$dT = - \frac{\Delta_r H^\circ d\xi}{m_{\text{eau}} C_{\text{eau}}}$$

**Question 13** -

1. Compléter les données numériques du code Python (lignes 5 à 12).
2. Compléter la fonction  $k(T)$  (ligne 16) qui renvoie la valeur de  $k$  à la température  $T$  donnée en kelvins.
3. Compléter les lignes du code Python permettant de déterminer la température du système pour les instants  $t$  pris entre 0 et 50 s par la méthode d'EULER ainsi que de tracer  $T(t)$  (lignes 19 à 32 puis 36 à 43).
4. Commenter l'allure de la courbe obtenue.

## Compétences évaluées

À la fin du TP, je dois savoir...

- ☞ Mettre en œuvre la méthode d'EULER.
- ☞ Tracer un diagramme de distribution en Python.