

CAPACITÉS NUMÉRIQUE N° 1 (THERMODYNAMIQUE)

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

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.

Par définition et application de la relation de GULDBERG et WAAGE :

$$\bullet K_{a,1} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]c^\circ} = \frac{x_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{x_{\text{HCO}_3^-}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$$

$$\bullet K_{a,2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}]c^\circ} = \frac{x_{\text{HCO}_3^-}}{x_{\text{CO}_3^{2-}}} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}$$

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

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

La conservation de matière s'exprime en fonction des fractions molaires comme :

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} + x_{\text{HCO}_3^-} + x_{\text{CO}_3^{2-}} = 1$$

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} \left(1 + \frac{x_{\text{HCO}_3^-}}{x_{\text{H}_2\text{CO}_3}} + \frac{x_{\text{CO}_3^{2-}}}{x_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) = 1$$

En utilisant le résultat de la question précédente :

$$x_{\text{H}_2\text{CO}_3} \left(1 + \frac{K_{a,1}c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}(c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \right) = 1$$

Ainsi :

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

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

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.

D'après la **Question 1**, il vient directement :

$$x_{\text{HCO}_3^-} = x_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{a,1} \frac{c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{donc} \quad x_{\text{HCO}_3^-} = x_{\text{H}_2\text{CO}_3} 10^{\text{pH}-\text{p}K_{a,1}}$$

$$x_{\text{CO}_3^{2-}} = x_{\text{HCO}_3^-} K_{a,2} \frac{c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{donc} \quad x_{\text{CO}_3^{2-}} = x_{\text{HCO}_3^-} 10^{\text{pH}-\text{p}K_{a,2}}$$

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 H_2CO_3 pour tracer les courbes des espèces HCO_3^- (en pointillés bleus "-b") et CO_3^{2-} (en traits pleins rouges "-r").

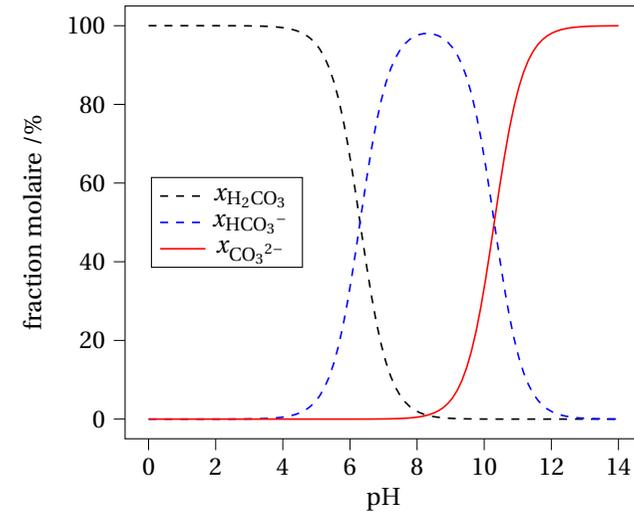
2. Commenter l'allure de la courbe obtenue.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # pKa(H2CO3/HCO3^-)
5 pKa1 = 6.3
6
7 # pKa(HCO3^-/CO3^{2-})
8 pKa2 = 10.3
9
10
```

```

11
12 def xH2CO3(pH):
13     """fraction molaire de H2CO3 en fonction du pH (en %)"""
14     return 100*(1 + 10**(pH-pKa1) + 10**(2*pH-pKa1-pKa2))**(-1)
15
16 def xHCO3(pH):
17     """fraction molaire de HCO3^- en fonction du pH (en %)"""
18     return xH2CO3(pH)*10**(pH-pKa1)
19
20 def xCO3(pH):
21     """fraction molaire de CO3^2- en fonction du pH (en %)"""
22     return xHCO3(pH)*10**(pH-pKa2)
23
24 ls_pH = np.linspace(0,14,100)
25 ls_xH2CO3 = xH2CO3(ls_pH)
26 ls_xHCO3 = xHCO3(ls_pH)
27 ls_xCO3 = xCO3(ls_pH)
28
29 plt.plot(ls_pH, ls_xH2CO3, "-.k", label = "x(H$2$CO$3$)")
30 plt.plot(ls_pH, ls_xHCO3, "--b", label = "x(HCO$3^-$)")
31 plt.plot(ls_pH, ls_xCO3, "-r", label = "x(CO$3^{2-}$)")
32 plt.xlabel("pH")
33 plt.ylabel("fraction_molaire_□/□")
34 plt.legend()
35 plt.show()

```



II. Méthode d'Euler : premiers pas ou révisions

Question 5 - Établir l'équation différentielle vérifiée par $[\text{N}_2\text{O}](t)$ notée $c(t)$.

Par définition, la vitesse de la réaction en fonction de N_2O s'écrit :

$$v_r(t) = \frac{d\xi}{dt}(t) = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt}(t) = -\frac{dc}{dt}(t)$$

L'ordre partiel en N_2O étant égal à 2, la loi de vitesse s'écrit :

$$v_r(t) = kc^2$$

Par égalité des deux expressions de $v_r(t)$, il vient :

$$\frac{dc}{dt}(t) + kc^2 = 0$$

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

L'intégration donne :

$$\int_{c_0}^{c^2(t)} \frac{dc(t)}{c(t)} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c(t)} = \frac{1}{c_0} + kt$$

Question 7 -

• Niveau 1 :

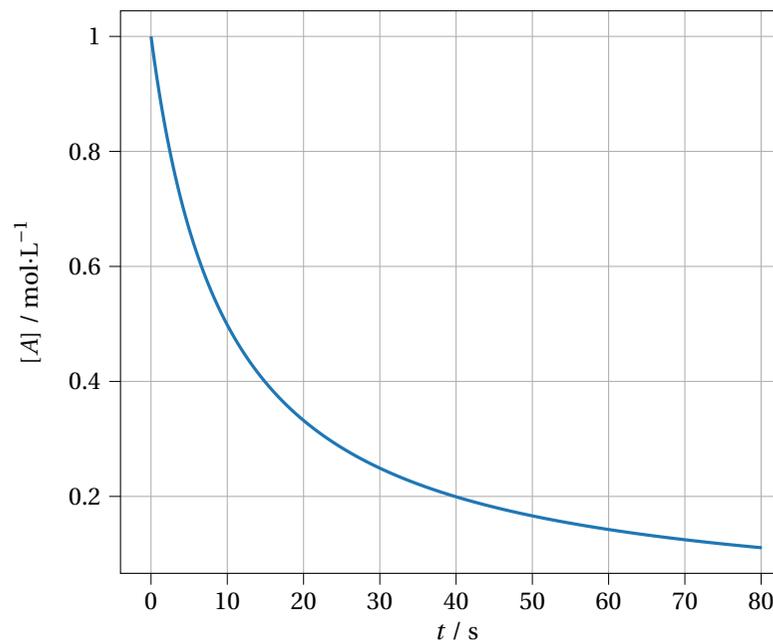
1. Télécharger le fichier TP6_Euler_ordre2 et compléter les lignes 25 à 29 afin de tracer la courbe $c(t)$.
2. Commenter l'allure de la courbe obtenue.

• 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.

```
1 from math import *
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 #données du problème
5
6 k = 0.1 #s
7
8 # Pas de temps
9 dt = 0.1#s
10
11 #durée de l'expérience
12 tmax = 80 #s
13 #Méthode d'Euler
14
15 t_i = 0 #s, instant initial
16 C_i = 1 #mol/L, Concentration initiale
17
18 ls_t = [t_i] #liste des instants, contenant initialement 1 seule valeur
19 ls_C = [C_i] #liste des concentrations
```

```
20
21 t = t_i #initialisation des instants
22 C = C_i #initialisation des concentrations en produit
23
24 while t < tmax :
25     t = t + dt#t prend la valeur t + dt
26     ls_t.append(t)#on remplit la liste des instants
27     dC = -k*(C**2)*dt#on définit le "pas de A"
28     C = C + dC #A prend la valeur A + dA
29     ls_C.append(C) #on remplit la liste des concentration
30
31 plt.plot(ls_t,ls_C) #la liste étant à présent remplie, on trace la liste A en fonction de t
32 plt.xlabel('t$/s$') #titre de l'axe des abscisses
33 plt.ylabel('$[A]$/mol$\cdot$L$^{-1}$') #titre de l'axe des ordonnées
34 plt.grid() #Affichage de la grille
35 plt.show() #Affichage du graphique
```



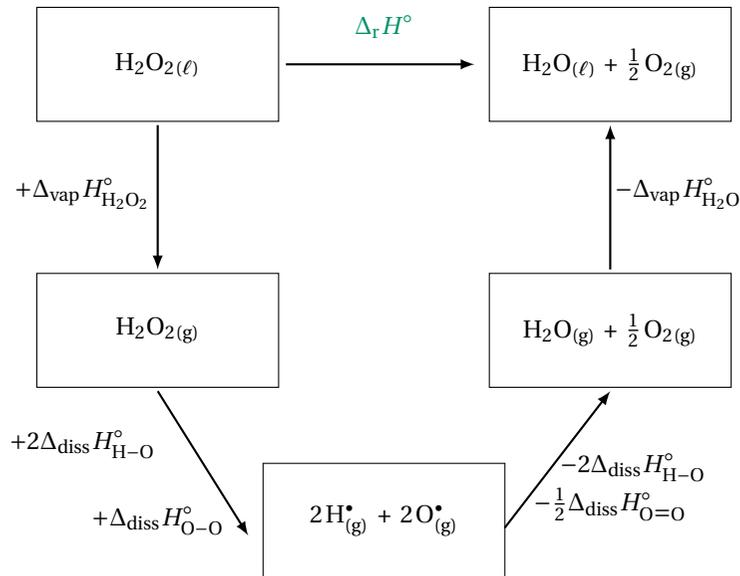
III. Tracé de la température au cours du temps

Question 8 - Rappeler la loi d'ARRHÉNIUS.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{donc} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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

Au vu des données, l'enthalpie standard de la réaction se détermine à partir des énergies de liaison. Par ailleurs, il ne faut pas oublier de prendre en compte les changements d'états.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}_2}^\circ + \Delta_{\text{diss}} H_{\text{O-O}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta_{\text{diss}} H_{\text{O=O}}^\circ - \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = 54,5 + 142 - \frac{1}{2} 494 - 40,7 = -91,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

La vitesse de la réaction s'écrit :

$$v_r(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}(t)$$

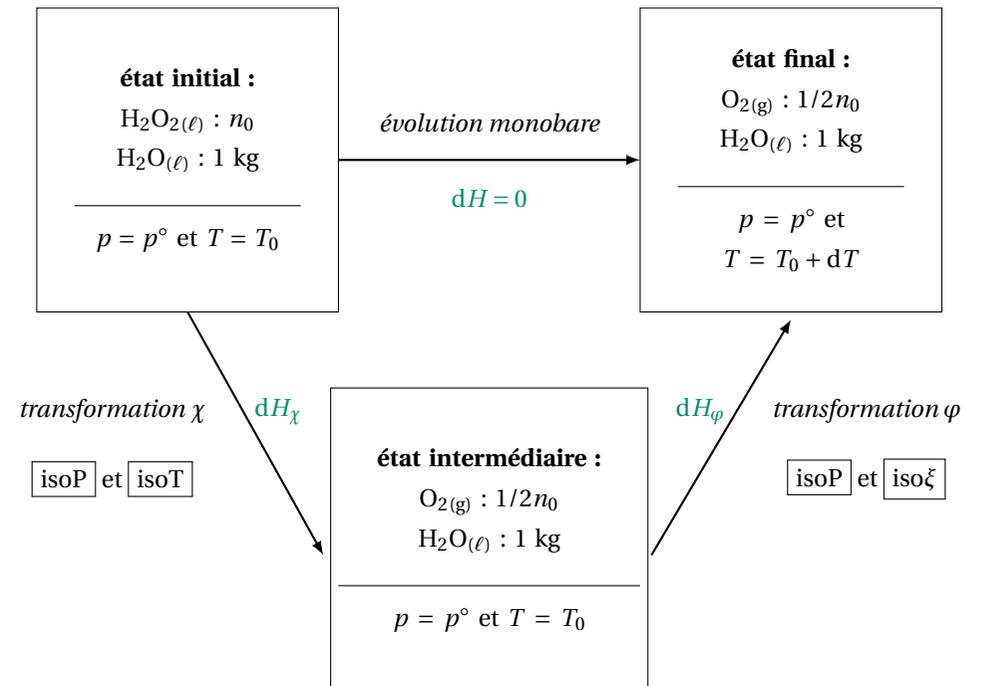
Or, en supposant un ordre 1 pour le peroxyde d'hydrogène, la loi de vitesse s'écrit :

$$v_r(t) = k(T) [\text{H}_2\text{O}_2](t) = k(T) \cdot \frac{n(t)}{V} = k(T) \cdot \frac{n_0 - \xi(t)}{V}$$

Il vient donc, en égalisant :

$$d\xi = k(T)(n_0 - \xi(t)) dt \quad (\text{équation cinétique})$$

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** :

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

D'après le premier principe de la thermodynamique :

$$dH = \delta W + \delta Q = 0 \text{ (ni travaux ni échanges thermique par hypothèse)}$$

$$dH_\chi + dH_\phi = 0$$

Ainsi, l'équation thermodynamique s'écrit :

$$d\xi \Delta_r H^\circ + m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} dT = 0$$

d'où :

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

donc :

$$dT = -\frac{\Delta_r H^\circ}{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}}} d\xi \quad (\text{équation thermodynamique})$$

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.

```
1 import numpy as np
2 import matplotlib.pyplot as plt
3
4 # Données relatives au problème
```

```
5 R = 8.314 #J/mol/K
6 n0 = 1 #mol
7 Delta_rH0 = -91.2e3 #J/mol
8 Ea = 72.4e3 #J/mol/K
9 A = 1.3e11 #min-1
10 T0 = 298 #K
11 Ceau = 4.18 #J/g/K
12 meau = 1000 #g
13
14 # Fonction constante de vitesse k(Temp)
15 def k(T):
16     return A*np.exp(-Ea/(R*T))
17
18 # Pas de temps
19 dt = 0.1 # min
20
21 # Méthode d'Euler
22 t_i = 0 # min instant initial
23 T_i = 298 # K température initiale
24 xi_i = 0 # mol avancement initial
25
26 ls_t = [t_i] # liste des instants
27 ls_T = [T_i] # liste des températures
28 ls_xi = [xi_i] # liste des avancements
29
30 xi = xi_i # initialisation de xi
31 t = t_i # initialisation de t
32 T = T_i # initialisation de T
33
34
35 while xi < 0.999*n0 :# tant que xi est inférieur à ximax (n0)
36     t = t + dt # t prend la valeur t + dt
37     ls_t.append(t) # on remplit la liste ls_t des temps
38     dxi = k(T)*(n0-xi)*dt # on définit dxi via l'équadiff cinétique
39     xi = xi + dxi # dxi prend la valeur de xi + dxi
40     ls_xi.append(xi) # on remplit la liste ls_xi des avancements
41     dT = -dxi*Delta_rH0/(Ceau*meau) # on définit dT via l'équadiff thermo
42     T = T + dT # T prend la valeur de T + dT
```

```
43 ls_T.append(T) # on remplit la liste ls_T des températures
44
45
46 # Tracé de T = f(t)
47 plt.plot(ls_t,ls_T) #Tracé de la courbe
48 plt.xlabel('$t$/min') #Titre de l'axe des abscisses
49 plt.ylabel('$T$/K') #Titre de l'axe des ordonnées
50 plt.grid() #Affichage de la grille
51 plt.show() #Affichage de la courbe
```

