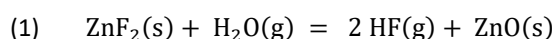


**DM5 – Thermodynamique**  
(à rendre le mardi 7 novembre)

**1 – Étude d'un système hétérogène**

Le système étudié est le siège d'une transformation modélisée par la réaction d'équation (1) :



Hypothèses : tous les gaz seront considérés comme parfaits. Les solides sont non miscibles.

Données thermodynamiques à 298 K :

	ZnF <sub>2</sub> (s)	H <sub>2</sub> O(g)	HF(g)	ZnO(s)
Enthalpies standard de formation (kJ · mol <sup>-1</sup> )	-764,4	-241,8	-271,1	-348,3
Entropies molaires standard (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	73,7	188,8	173,7	43,6
Capacité thermique (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	65,6	33,6	29,1	40,3

- Calculer la variance du système à l'équilibre chimique dans les deux cas suivants :
  - La composition du mélange initial est quelconque,
  - Le mélange initial ne contient que les deux réactifs et ils sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

Pour imposer une composition unique du système à l'équilibre chimique, indiquer si l'expérimentateur doit fixer les valeurs du volume du réacteur et de la température.
- Calculer les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de réaction associées à la réaction d'équation (1) à 298 K. Commenter les signes de ces grandeurs.
- Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre  $K^0(T)$  à la température de 873 K en supposant valable l'approximation d'Ellingham.
- Dans une enceinte initialement vide, maintenue à 873 K et sous une pression constante égale à la pression standard, sont introduits un échantillon de fluorure de zinc (quantité de matière  $n_0$ ), un échantillon de vapeur d'eau (quantité de matière  $n_1$ ), un échantillon de fluorure d'hydrogène (quantité de matière  $n_2$ ) et un échantillon d'oxyde de zinc (quantité de matière  $n_3$ ).
  - Exprimer littéralement l'enthalpie libre de réaction dans l'état initial en fonction des quantités de matière introduites, de la température, de la pression, de la pression standard et de la constante thermodynamique d'équilibre  $K^0(T)$ .
  - Pour un avancement du système noté  $\xi$ , exprimer l'enthalpie libre de réaction en fonction de  $\xi$  et des grandeurs évoquées précédemment.
  - Établir la relation vérifiée par l'avancement  $\xi_{eq}$  si le système atteint l'équilibre chimique.

5. En fondant votre raisonnement sur une comparaison de  $K^{\circ}(T)$  et  $Q_r$ , prévoir l'effet des perturbations suivantes, le système étant préalablement à la perturbation dans un état d'équilibre chimique :
- augmentation de la température à pression et composition constantes,
  - augmentation de la pression à température et composition constantes,
  - ajout de diazote gazeux à température et pression constantes.
6. Confronter les réponses apportées à la question 5 aux graphiques ci-dessous qui indiquent, selon la valeur de température, de la pression et de la quantité de matière initiale de diazote, la valeur finale de l'avancement dans le cas où les quantités de matière introduites sont  $n_0 = 0,5 \text{ mol}$  et  $n_1 = 1 \text{ mol}$ .

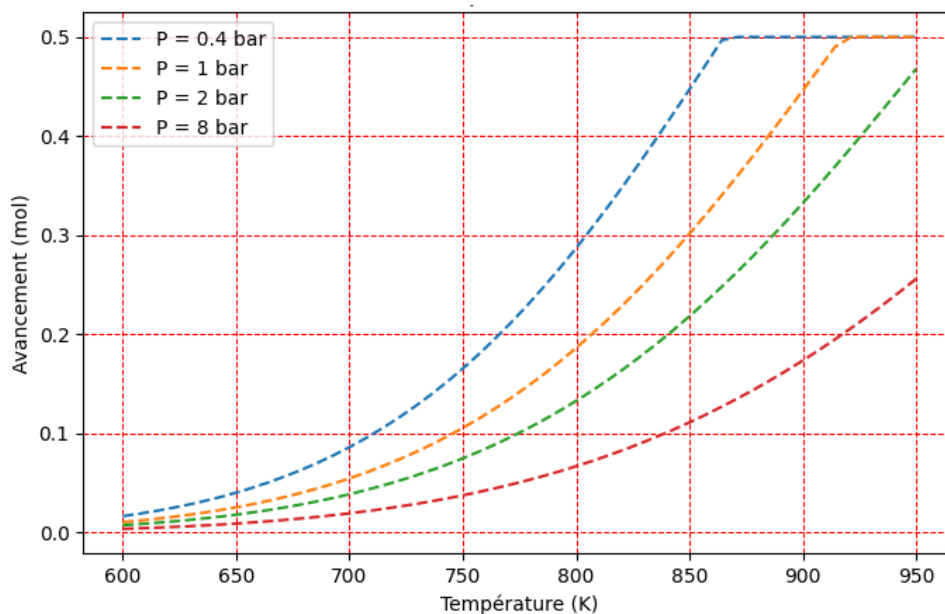


Figure 1 – Avancement à l'état final pour une transformation isobare et isotherme dans le cas d'un système contenant initialement  $\text{ZnF}_2$  ( $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_1 = 1 \text{ mol}$ ) en fonction de la température et de la pression.

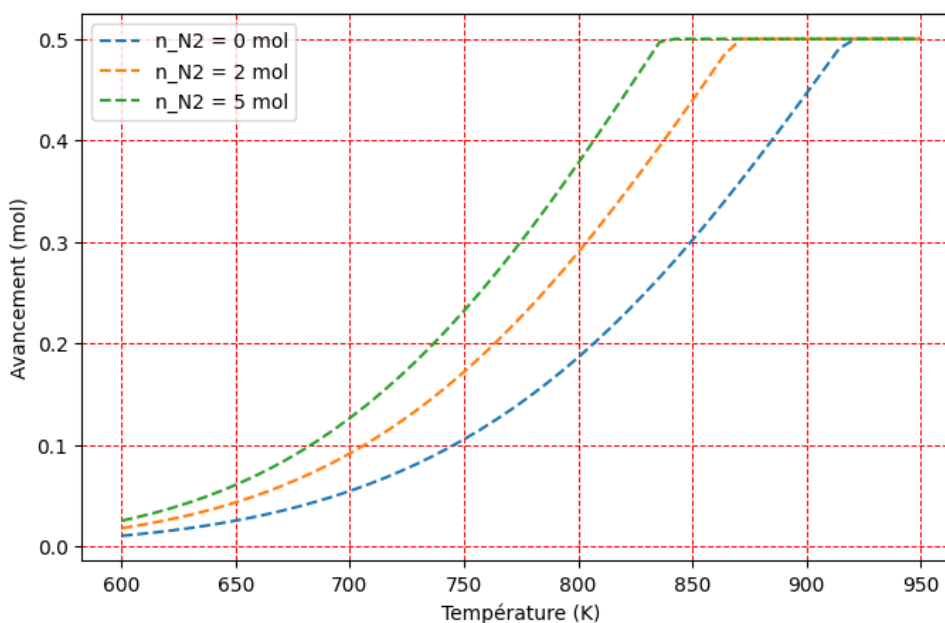


Figure 2 – Avancement à l'état final pour une transformation isobare isotherme dans le cas d'un système contenant initialement  $\text{ZnF}_2$  ( $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_1 = 1 \text{ mol}$ ) et  $\text{N}_2$  en fonction de la température et de la quantité de diazote.

Les questions 7 à 9 s'attachent à déterminer, par le calcul, la valeur finale de l'avancement. Avant l'introduction des réactifs, le réacteur est initialement vide.

7. Premier exemple : le système est maintenu à une température constante  $T = 873 \text{ K}$  et à une pression constante  $P = P^\circ$ . Les quantités de matière des réactifs introduits sont  $n_0 = 0,5 \text{ mol}$  et  $n_1 = 1 \text{ mol}$ . Aucun produit n'est présent à l'état initial.
  - a. Déterminer l'état final d'évolution du système : valeurs des quantités de matières et des pressions partielles des gaz.
  - b. Calculer la valeur de l'enthalpie libre de réaction dans l'état final.
  - c. Calculer la variation d'enthalpie libre au cours de la transformation.
8. Deuxième exemple : le système est maintenu à une température constante  $T = 873 \text{ K}$  et à une pression constante  $P = P^\circ$ . Les quantités de matière des réactifs introduits sont  $n_0 = 0,3 \text{ mol}$  et  $n_1 = 1 \text{ mol}$ . Aucun produit n'est présent à l'état initial. Répondre aux mêmes questions que dans la question précédente.
9. À partir du travail mené aux questions 7 et 8 pour un système soumis à une température constante  $T = 873 \text{ K}$  et à une pression constante  $P = P^\circ$ , établir la courbe donnant la valeur de l'avancement à l'état final en fonction de la quantité de matière  $n_0$  (variable) pour une quantité de matière  $n_1 = 1 \text{ mol}$ .
10. Troisième exemple : la transformation est désormais isotherme et isochore. Le volume du réacteur est  $V = 10 \text{ L}$  et la température  $T = 873 \text{ K}$ . Les quantités de matière des réactifs introduits sont  $n_0 = 0,3 \text{ mol}$  et  $n_1 = 1 \text{ mol}$ . Aucun produit n'est présent à l'état initial.
  - a. Déterminer la valeur de l'avancement dans l'état final.
  - b. Reprendre la question précédente en considérant que du diazote gazeux (quantité de matière  $n_4 = 1 \text{ mol}$ ) est initialement introduit dans l'enceinte.
  - c. Comparer le résultat obtenu avec celui obtenu à la question 5c.

On souhaite désormais automatiser la recherche de la composition à l'état final en s'aidant d'un script python<sup>1</sup>, le système étant maintenu à température et pression constantes. À cet effet, la fonction `newton` de la bibliothèque `scipy.optimize` peut s'avérer utile.

Trois arguments sont donnés à la fonction `newton` comme dans l'exemple `newton(func, x0, tol=1e-6)` :

- func** nom de la fonction à une seule variable dont on recherche la racine
- x0** valeur de la variable à partir de laquelle l'algorithme démarre ses recherches (dans l'idéal, **x0** est proche de la racine recherchée)
- tol** écart entre **func(x)** et zéro déclenchant l'arrêt de la recherche de racine.

11. Compléter le fichier informatique mis à votre disposition et dont le script est reproduit à la page suivante afin qu'il permette la détermination de la valeur finale de l'avancement en fonction de la température pour une transformation isotherme et isobare (température imposée  $T$  (variable) et pression  $P = P^\circ$  constante. Les quantités de matière des réactifs introduits sont  $n_0 = 0,5 \text{ mol}$  et  $n_1 = 1 \text{ mol}$ . Aucun produit n'est présent à l'état initial.

---

<sup>1</sup> Le programme de chimie de PC mentionne des capacités numériques exigibles. En l'espèce, la proposition de sujet est en lien avec la capacité numérique suivante : « Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement à l'équilibre en fonction de la température pour un système siège d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction. »

```

1  #IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
2  import matplotlib.pyplot as plt
3  import numpy as np
4  from scipy.optimize import newton
5
6
7  #SAISIE DES DONNEES
8  DrHo = 115.7e3          #Enthalpie std de réaction à 298 K en J/mol
9  DrSo = 128.5           #Entropie std de réaction à 298 K en J/K/mol
10 R = 8.31               #Cte d'état du gaz parfait en J/mol/K
11 P_std = 1              #Pression std en bar
12 P = 1                  #Pression imposée en bar
13 ni = [.5 , 1 , 0 , 0]  #Qt de matière initiales [n0,n1,n2,n3]
14
15
16 #CREATION DE LISTES
17 #Liste des températures à tester
18 Temp = np.linspace(600,950,100)
19
20 #Liste des valeurs finales de l'avancement
21 Ksi = []
22
23 #RECHERCHE DE L'ETAT FINAL
24 #A COMPLETER
25
26
27 #PROCEDURE DE TRACE
28 plt.figure(1,figsize=(8,5), dpi=100)
29 plt.plot(Temp , Ksi)
30 plt.xlabel('Température (K)')
31 plt.ylabel('Avancement final (mol)')
32 plt.grid(color='r', linestyle='--', linewidth=0.75)
33 plt.title(f"Avancement final en fonction de T pour ni = {ni} mol
34 et P = {P} bar")
35 plt.show()
36

```

### Partie facultative du problème 1

On souhaite désormais déterminer la valeur de l'avancement à l'état final en considérant la transformation isobare et adiabatique. Dans un tel cas, la température évolue au fur et à mesure que l'avancement varie.

Disposant de la puissance de calcul d'un ordinateur, il n'est plus indispensable de considérer l'approximation d'Ellingham pour faciliter la résolution du problème. Dans ce cadre, l'évolution des grandeurs standard de réaction avec la température est modélisée au moyen des lois suivantes (relations de Kirchhoff) :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ}{dT} = \Delta_r C_p^\circ = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ \qquad \frac{d\Delta_r S^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} = \frac{1}{T} \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^\circ$$

La démarche proposée ici pour déterminer la valeur de l'avancement à l'état final consiste à intégrer un jeu d'équations différentielles au moyen de la méthode itérative d'Euler.

12. Établir les expressions littérales intégrées de l'enthalpie et de l'entropie standard de réaction en fonction de la température.
13. Établir l'expression de la variation élémentaire  $dT$  de température pour une variation infinitésimale  $d\xi$  de l'avancement dans l'hypothèse d'une évolution isobare adiabatique.
14. Compléter le fichier informatique mis à votre disposition et dont le second script est reproduit à la page suivante afin qu'il permette la détermination des valeurs finales de l'avancement et de la température pour une évolution isobare adiabatique avec des quantités de matière introduites de réactifs  $n_0 = 0,5$  mol et  $n_1 = 1$  mol.

```

1  #IMPORTATION DES BIBLIOTHEQUES
2  import numpy as np
3
4  #SAISIE DES DONNEES
5  DrHo_298 = 115.7e3           #Enthalpie std de réaction à 298 K en J/mol
6  DrSo_298 = 128.5           #Entropie std de réaction à 298 K en J/K/mol
7  R = 8.31                   #Cte gaz parfait en J/mol/K
8  P_std = 1                   #Pression std en bar
9  P = 1                       #Pression imposée en bar
10 ni = [.5 , 1 , 0 , 0]      #Qt de matière introduites (mol)
11 T_init = 873                #Température initiale en K
12 dksi = 1e-4                 #Incrément d'avancement méthode Euler en mol
13 Cpm = [65.6 , 33.6 , 29.1 , 40.3] #Capa. therm. mol. en J/K/mol
14
15
16 #CALCUL DE GRANDEURS
17 DrCpo = -Cpm[0]-Cpm[1]+2*Cpm[2]+Cpm[3]   #Capa. Therm. de réaction
18 ksi_max = min(ni[0] , ni[1])             #Avancement maximal en mol
19
20
21 #DEFINITION DE FONCTIONS
22 def DrHo(T) :
23     "Calcule l'enthalpie standard de réaction à la température T"
24     return #A COMPLETER
25
26 def DrSo(T) :
27     "Calcule l'entropie standard de réaction à la température T"
28     return #A COMPLETER
29
30 def Cp(ksi) :
31     "Calcule la capacité thermique du système selon la composition"
32     return #A COMPLETER
33
34 def GW(ksi,T) :
35     "Compare Qr(ksi) et K°(T)"
36     return #A COMPLETER
37
38
39 #PROCEDURE D'INTEGRATION
40 Ksi = [0]           #Liste des valeurs successives d'avancement
41 Temp = [T_init]    #Liste des valeurs successives de température
42
43 while Ksi[-1] < ksi_max :
44     ksi = Ksi[-1]
45     T = Temp[-1]
46
47     if GW(ksi,T) < 0 :
48         new_ksi = ksi + dksi
49         new_T = #A COMPLETER
50         Ksi.append(new_ksi)
51         Temp.append(new_T)
52
53     else :
54         break
55         Ksi.append(ksi)
56         Temp.append(T)
57
58
59 #AFFICHAGE FINAL
60 print(f"Avancement final : ksi_final = {Ksi[-1]} mol")
61 print(f"Température finale : T_finale = {Temp[-1]} K")
62

```

Les courbes ci-dessous ont été construites en répétant la recherche, au moyen du script précédent, de l'état final (avancement et température) en évolution adiabatique isobare, pour de nombreuses valeurs de la température initiale du mélange de réactifs. Les courbes obtenues dans le cadre d'une évolution isotherme ont été également affichées.

15. Proposer une analyse physique de ces courbes et des différences entre les caractéristiques de l'état final en évolution adiabatique et en évolution isotherme.

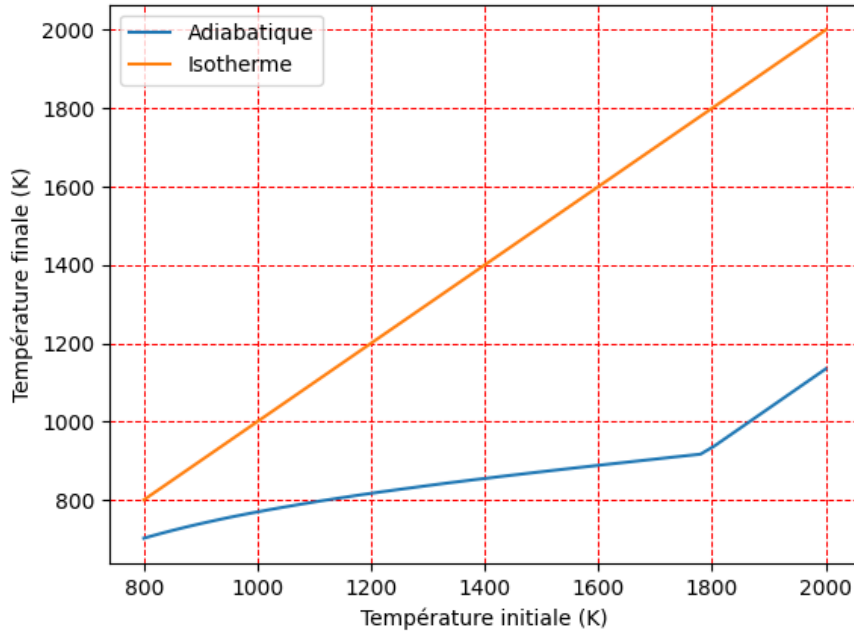


Figure 3 – Température à l'état final dans le cas d'un système calorifugé maintenu à la pression  $P^\circ$  et contenant initialement  $\text{ZnF}_2$  ( $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_1 = 1 \text{ mol}$ ) en fonction de la température initiale.

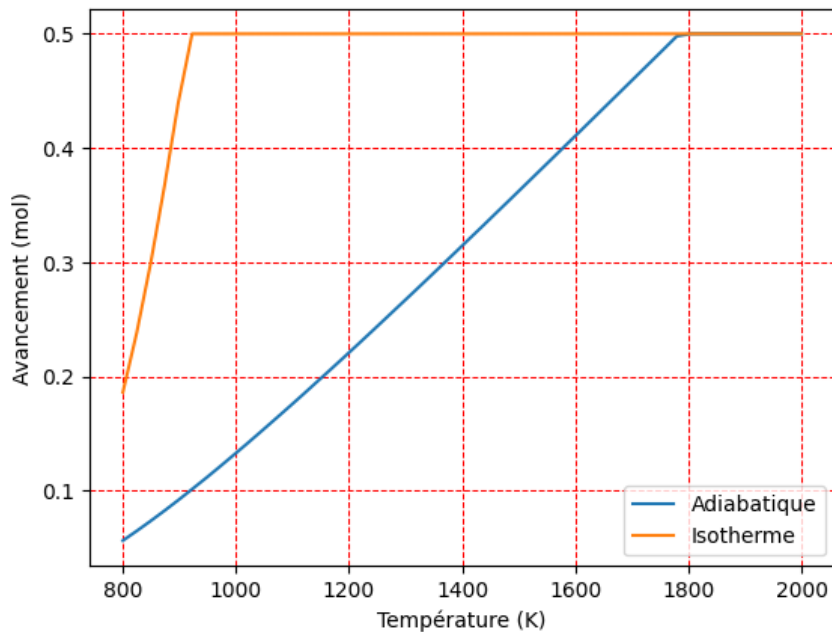
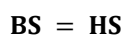


Figure 4 – Avancement à l'état final dans le cas d'un système calorifugé maintenu à la pression  $P^\circ$  et contenant initialement  $\text{ZnF}_2$  ( $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ ) et  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n_1 = 1 \text{ mol}$ ) en fonction de la température initiale.

## 2 – Approche thermodynamique d’une transition de spin (facultatif : type ENS)

Certains complexes octaédriques de métaux de transition peuvent présenter à l’état fondamental deux configurations électroniques différentes associées à des états de spin différents.

La configuration majoritaire dépend des conditions extérieures appliquées au système : le passage d’un état de spin à l’autre (bas spin BS, haut spin HS) est possible sous l’action d’une variation de température, de pression ou par irradiation. Ce phénomène est nommé « transition de spin ». Cette transformation, qui peut être traitée comme un changement d’état physique ou comme une transformation chimique, est modélisée par « l’équation de réaction » :

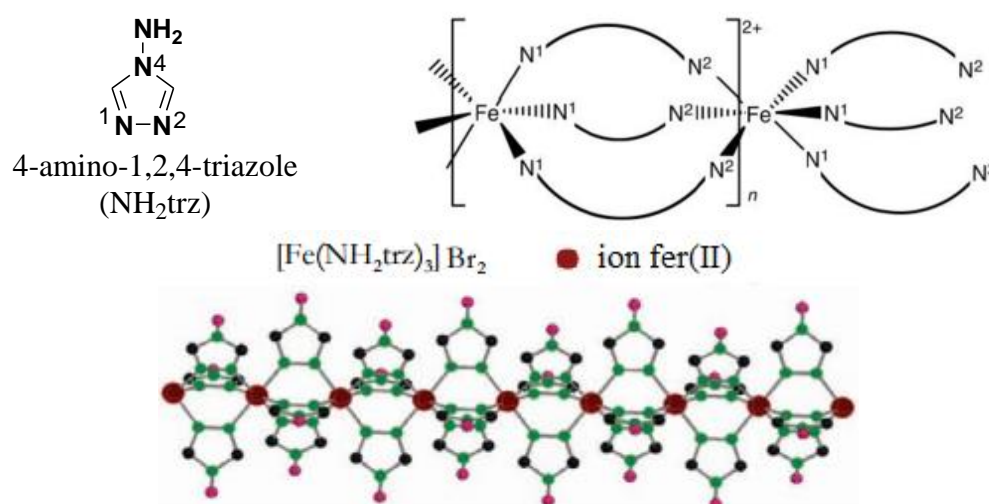


Hypothèses : L’enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  et l’entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$  sont positives. Ces deux grandeurs seront considérées indépendantes de la température.

Soit un système formé d’une quantité de matière  $n$  de complexe. Lorsque les interactions entre complexes sont faibles, le mélange HS + BS peut être considéré comme idéal. La fraction molaire de HS est notée  $x$ . La pression  $P$  est constante et égale à la pression standard  $P^\circ$ .

1. Donner l’expression du potentiel chimique  $\mu_i^{\text{idéal}}$  d’un constituant  $i$  au sein d’un mélange idéal en phase condensée à une température  $T$  en fonction de son potentiel chimique standard  $\mu_i^\circ(T)$  et de sa fraction molaire  $x_i$ .
2. Exprimer la condition d’équilibre entre les deux formes BS et HS à la température  $T$ . En déduire une relation entre l’enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$ , l’entropie standard de réaction  $\Delta_r S^\circ$ , la fraction molaire  $x$  du complexe HS et la température  $T$ .
3. Soit  $T_{1/2}$  la température pour laquelle les deux formes coexistent avec la même fraction molaire. Exprimer  $T_{1/2}$  en fonction de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$ . Calculer sa valeur pour  $\Delta_r H^\circ = 24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
4. Déduire la forme majoritaire HS ou BS à basse température.

Lorsque les interactions entre complexes sont plus importantes, le modèle du mélange idéal n’est plus valable. C’est le cas par exemple du solide de formule  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$  dans lequel les ligands  $\text{NH}_2\text{trz}$  sont liés à deux centre métalliques  $\text{Fe}^{2+}$  par les atomes d’azote identifiés par les indices 1 et 2. Ceci entraîne la formation d’une chaîne macromoléculaire monodimensionnelle représentée **figure 5**.



**Figure 5** : Formule du ligand  $\text{NH}_2\text{trz}$  et structure du solide  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3]\text{Br}_2$

5. Afin de tenir compte des interactions entre HS et BS, les expressions suivantes des potentiels chimiques ont été proposées  $\mu_{\text{HS}} = \mu_{\text{HS}}^{\text{idéal}} + \gamma(1-x)^2$  et  $\mu_{\text{BS}} = \mu_{\text{BS}}^{\text{idéal}} + \gamma x^2$ ,  $\gamma$  étant un terme positif indépendant de la température. En déduire la nouvelle condition d’équilibre à la température  $T$ . Établir la relation à l’équilibre entre la température  $T$  et les grandeurs  $x$ ,  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\gamma$ .

À partir de ce point, le sujet est difficile : soit la grandeur  $C = \frac{\gamma}{2RT_{1/2}}$ ,  $T_{1/2}$  étant la température d'équilibre à laquelle les deux formes coexistent avec la même fraction molaire. L'influence de  $\gamma$  sur les transitions de spin est représentée à la figure 6 pour des valeurs de  $\Delta_r H^\circ$  et de  $\Delta_r S^\circ$  égales à celles de l'étude précédente.

6. En analysant l'effet d'une augmentation progressive de la température de 250 K à 350 K, représenter la courbe  $x = f(T)$  dans le cas où  $C > 1$  (on notera qu'à partir d'une certaine température, le point représentatif du système ne peut plus suivre la courbe de la figure 6 car cela supposerait une baisse de température alors que celle-ci est augmentée).

Compléter le graphique en considérant ensuite que la température est progressivement abaissée de 350 K à 250 K.

7. (5/2) Nommer le phénomène particulier qui est ici mis en évidence. De tels matériaux sont dits « à effet mémoire ». Proposer une application possible de ce phénomène.

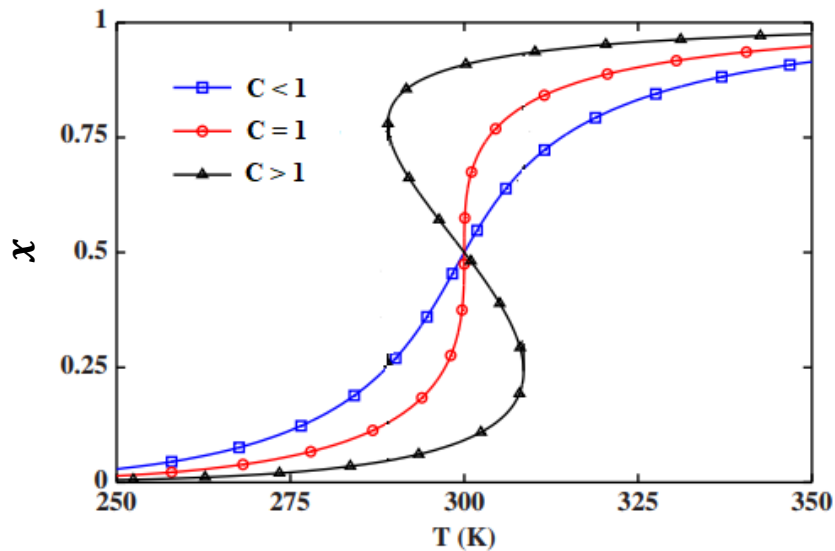


Figure 6 : Courbes  $x = f(T)$  pour différentes valeurs de C

8. (Difficile) Exprimer l'enthalpie libre molaire  $G_m$  du système constitué d'un mélange HS + BS de fraction molaire  $x$  en HS à la température  $T$ . Rappeler la propriété vérifiée par cette grandeur à l'équilibre.

9. (Difficile) En déduire, pour  $C > 1$ , l'allure des courbes  $G_m = f(x)$  à une température choisie dans les 5 domaines définis sur la figure 7 (le domaine 5 est restreint à une seule valeur de température).

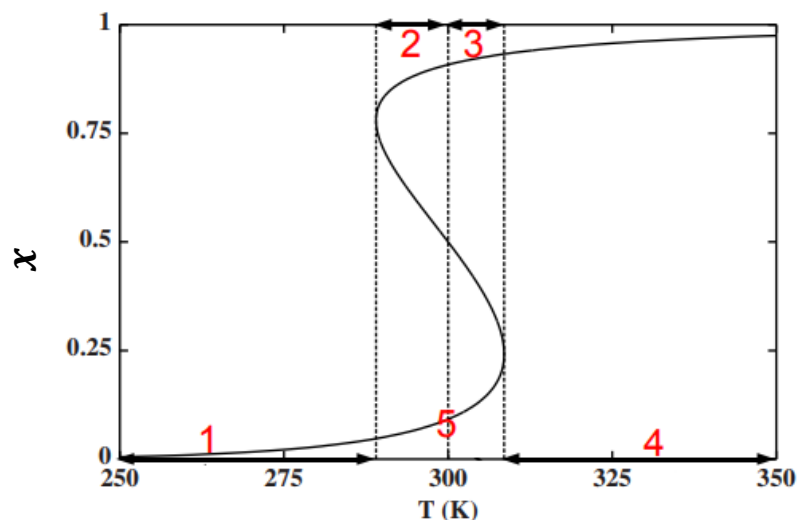


Figure 7 : Domaines de températures 1 à 5