



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Programme des colles semaines 8 et 9 : du 4 au 15 novembre

Équilibres chimiques

La colle commence par une application de cours extraite de la liste ci-dessous et se poursuit par un exercice.

Je rappelle que vous trouverez sur mon site la version complétée du poly de cours, les fiches de révision, ainsi que les corrigés des TD et des DM. N'hésitez surtout pas à me signaler s'il en manque !

Au programme

Chapitre 7 : Enthalpie libre, identités thermodynamiques

Applications de cours et exercices.

- ▷ Ce chapitre a surtout pour but d'introduire des outils nécessaires aux démonstrations sur les équilibres chimiques et qui seront réinvestis par la suite, notamment les identités thermodynamiques en lien avec les diagrammes d'état. Je n'ai traité qu'un seul exercice en plus des applications de cours.

Chapitre 8 : Équilibres chimiques

Applications de cours et exercices.

- ▷ Je rappelle que la variance ne fait plus partie du programme.
- ▷ Je n'ai vu passer aucun exercice d'écrit ou d'oral à propos des diagrammes d'Ellingham depuis plusieurs années (étude graphique de $\Delta_r G^\circ = f(T)$ pour l'analyse de réactions compétitives, notamment en pyrométallurgie) : même si toutes les notions nécessaires figurent encore au programme, je ne fais plus aucun exercice de ce type.

Révisions R4 : Équilibres chimiques en solution aqueuse

Applications de cours, exercices possibles en lien avec le programme de PT (détermination d'un état final notamment).

🔥🔥🔥 **Attention !** Ce thème de révisions n'aborde que les équilibres « simples » (application de la loi d'action des masses, acide-base et précipitation). L'oxydoréduction sera révisée ultérieurement.

Applications de cours

Ces applications de cours sont des « briques élémentaires » des raisonnements à mener dans les exercices. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours ou les fiches de révision.

Le travail demandé consiste à se les approprier, afin d'être capable de les réinvestir dans un sujet d'écrit ou d'oral. Je n'attends pas des étudiants une maîtrise parfaite, encore moins un apprentissage par cœur, mais j'attends qu'ils les aient travaillées suffisamment pour les mener à bien en autonomie, c'est-à-dire savoir refaire seul les raisonnements, en réfléchissant mais sans aide de l'interrogateur.

Seuls les étudiants du groupe PT* (trinômes 1 à 6) seront interrogés sur les applications marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

Une impasse notoire sur l'application de cours qui vous sera demandée mettra le colleur de mauvaise humeur et vous vaudra une note inférieure à la moyenne.

7.1 - Définir l'enthalpie libre G . Exprimer la différentielle dG au cours d'une transformation isotherme, monobare, mais irréversible et avec échange de travail. En déduire le critère d'évolution spontanée portant sur le signe de dG .

La question n'est pas particulièrement importante en soi, en revanche la manipulation rigoureuse de l'écriture infinitésimale des principes de la thermodynamique l'est ! En particulier, vous serez très vigilant à l'utilisation des notations d et δ .

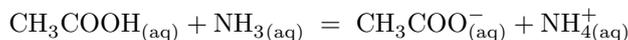
7.2 - Établir l'expression de l'entropie d'une phase condensée.

(★) **7.3** - En partant d'une identité thermodynamique, montrer sur l'exemple de la transition liquide-gaz qu'un changement d'état se fait toujours au profit de la phase de plus petit potentiel chimique.

(★) **8.1** - Écrire l'équation de la réaction entre les ions Zn^{2+} (couple Zn^{2+}/Zn) et l'argent métallique (couple Ag^+/Ag) puis établir l'expression de sa constante d'équilibre K° en fonction des potentiels standard des deux couples.

Le raisonnement attendu s'appuie sur les enthalpies libres associées aux demi-équations d'oxydoréduction $\Delta_{1/2}G^\circ$.

8.2 - Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{4.4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement $C_1 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer toutes les concentrations à l'équilibre, en faisant les approximations qui s'imposent.

8.3 - Considérons la réaction de dissolution de l'hydroxyde de calcium,



Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-5.2}$. On se place dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution.

- Déterminer l'expression littérale de l'avancement $\xi_{\text{éq}}$ à l'équilibre. Le calcul numérique donne $\xi_{\text{éq}} = 11 \text{ mmol}$.
- On part d'une quantité de matière initiale de solide $n_0 = 50 \text{ mmol}$. Déterminer toutes les quantités de matière dans l'état final.
- Reprendre la question pour $n'_0 = 5 \text{ mmol}$.

8.4 - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$. L'enthalpie de réaction vaut $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quel est l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre ? Répondre d'abord qualitativement (principe de modération), puis justifier le résultat avec la loi de van't Hoff.

8.5 - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$. Exprimer le quotient réactionnel en fonction des diverses quantités de matière et de la pression P . Déterminer l'effet sur l'équilibre d'une des modifications suivantes du milieu réactionnel, au choix de l'interrogateur : extraction d'ammoniac ? augmentation de pression ? ajout d'un constituant gazeux inerte sans modification de pression ? Répondre d'abord qualitativement (principe de modération), puis justifier le résultat par le calcul.

Le quotient réactionnel a pour expression

$$Q = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3} \left(\frac{p^\circ}{P} \right)^2 n_{\text{gaz}}^2,$$

où n_{gaz} est la quantité de matière totale de la phase gazeuse.

Attention, le principe de modération ne dit rien pour l'ajout de constituants inertes.

R4.1 - Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóique de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Cette question est corrigée dans la fiche de révisions R4.

(★) **R4.2** - On mélange un même volume d'une solution d'acide éthanóique et d'ammoniac, de concentrations respectives après mélange $c = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $2c$. On donne $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu. Exprimer sa constante d'équilibre K° en fonction de K_{a1} et K_{a2} et la calculer numériquement.
- Déterminer les différentes concentrations à l'équilibre, en faisant les approximations qui s'imposent.
- En déduire le pH de la solution.

Cette question est corrigée dans la fiche de révisions R4.

(★) **R4.3** - Définir et calculer la solubilité (sous-entendu solubilité molaire) du chromate d'argent Ag_2CrO_4 dans l'eau pure. On donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

Cette question est corrigée dans la fiche de révisions R4.

R4.4 - On mélange $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et le même volume V d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . Les ions nitrate NO_3^- et potassium K^+ sont spectateurs, et on donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

- (a) Écrire l'équation de dissolution du chromate d'argent. Définir le produit de solubilité.
(b) Le précipité se forme-t-il si $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?
(c) Même question pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

| Cette question est corrigée dans la fiche de révisions R4.

R4.5 - On dispose d'une solution acidifiée de sulfate de zinc contenant des ions Zn^{2+} en concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On augmente le pH par ajout progressif d'une solution de soude (dont je rappelle qu'elle contient des ions HO^-). Déterminer le pH auquel l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ commence à précipiter. On donne $\text{p}K_s = 16,4$.

| Cette question est corrigée dans la fiche de révisions R4.

À quoi s'attendre pour le programme suivant ?

- ▷ Chapitre 9 : Statique des fluides ;
- ▷ Chapitre 10 : Description des écoulements ;
- ▷ Chapitre 11 : Bilan d'énergie des écoulements en conduite, théorème de Bernoulli ;
- ▷ Révisions R5 : Théorèmes généraux de la mécanique.