



BLAISE PASCAL
PT 2023-2024

Programme des colles semaine 8 : du 6 au 10 novembre

Équilibres chimiques

La colle commence par une question 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, ainsi que les corrigés des TD et des DM. N'hésitez surtout pas à me signaler s'il en manque !

Au programme

Chapitre 4 : Enthalpie de réaction chimique

Ce chapitre ne fera l'objet ni de questions de cours ni d'exercices spécifiques, mais sa bonne maîtrise est nécessaire pour traiter correctement d'équilibres chimiques.

Chapitre 7 : Enthalpie libre ; identités thermodynamiques

Questions 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.
- ▷ En particulier, bien que pouvant être conformes au strict texte du programme, les développements autour du potentiel chimique (phénomènes d'osmose, formule de Clapeyron, comportement des mélanges, etc.) ne sont pas du tout dans l'esprit des sujets donnés à la banque PT.

Chapitre 8 : Équilibres chimiques

Questions 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 de PTSI : Chimie en solution aqueuse

Questions de cours. Des questions portant sur le programme de PTSI pourront être posées dans des exercices en lien avec le programme de PT.

- ▷ **Attention !** On se limite pour le moment à la cinétique et aux équilibres chimiques « simples ». Les aspects électrochimiques de l'oxydoréduction (loi de Nernst, etc.) ainsi que les diagrammes E-pH seront retravaillés en fin d'année.

Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT (trinômes 7 à 12) seront interrogés sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !*

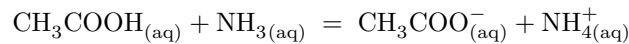
7.1 - Définir l'enthalpie libre G . Exprimer la différentielle dG au cours d'une transformation isotherme, monobare, mais irréversible et avec échange de travail. En déduire le critère d'évolution spontanée portant sur le signe de dG .

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 - 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.

8.2 - 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. Numériquement, $\xi_{\text{éq}} = 11 \text{ mmol}$.
- 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 $n'_0 = 5 \text{ mmol}$.

8.3 - 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.

8.4 - La synthèse de l'ammoniac s'effectue selon l'équilibre $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$. Quelques lignes de calcul permettent de montrer que le quotient de réaction peut s'écrire en fonction des quantités de matière et de la pression P

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

où n_{tot} est la quantité de matière totale de la phase gazeuse. Déterminer l'effet sur l'équilibre d'une des modifications suivantes du milieu réactionnel : 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.

R3.1 - On considère la réaction $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$. On suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$: expliquer ce que cela signifie. On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I^- : établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[\text{I}^-]$. Quel tracé faut-il réaliser pour vérifier expérimentalement l'hypothèse sur l'ordre ?

R3.2 - On considère la réaction $\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$. On admet que la réaction est d'ordre 2 par rapport à CH_3CHO . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[\text{CH}_3\text{CHO}]$. Quel tracé faut-il réaliser pour vérifier expérimentalement l'hypothèse sur l'ordre ?

Méthode : Établir une équation différentielle en identifiant les deux expressions de la vitesse de réaction issues du bilan de matière (sans oublier le nombre stœchiométrique) et de la loi de vitesse, puis résoudre en utilisant une séparation de variables si l'équation est non-linéaire. Par exemple,

$$v \underset{\substack{\uparrow \\ \text{BM}}}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LV}}}{=} k_{\text{app}}[\text{I}^-] \quad \text{d'où} \quad [\text{I}^-](t) = [\text{I}^-]_0 e^{-2k_{\text{app}}t}.$$

Pour le deuxième exemple on obtient

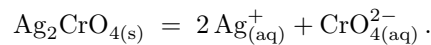
$$\frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}](t)} = \frac{1}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_0} + kt.$$

R3.3 - 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 . On donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

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

Éléments de réponse : Par définition, K_s est la constante d'équilibre de la réaction de dissolution

du précipité en ses ions constitutifs, soit ici



Pour savoir s'il y a précipitation, on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution après mélange et avant toute réaction, sans oublier la dilution (qui explique les facteurs 2 ci-dessous ... $V_{\text{tot}} = 2V$!), et on le compare à la constante d'équilibre pour savoir dans quel sens le système cherche à évoluer. Ici,

$$Q_r = [\text{CrO}_4^{2-}]_i \times [\text{Ag}^+]_i^2 = \frac{CV}{2V} \times \left(\frac{CV}{2V}\right)^2 = \frac{C^3}{8}$$

- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_r > K_s$ donc évolution en sens inverse donc précipitation ;
- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_r < K_s$ donc évolution en sens direct donc pas de précipitation ;

(★) **R3.4** - 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 $pK_s = 16,4$.

Éléments de réponse : Équation de dissolution : $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$

Au tout début de la précipitation, le solide est présent donc la loi d'action des masses s'applique mais très peu de solide a été formé donc $[\text{Zn}^{2+}] \simeq C_0$. Ainsi,

$$C_0 \times [\text{HO}^-]^2 = K_s$$

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est atteint également, donc

$$[\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e,$$

si bien que

$$\frac{C_0 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_s \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}\text{p}K_s - \frac{1}{2}\log C_0 = 6,8.}$$

Et après ?

- ▷ Chapitre 9 : Statique des fluides ;
- ▷ Chapitre 10 : Description des écoulements ;
- ▷ Chapitre 11 : Bilans d'énergie des écoulements en conduite.