

Thermodynamique infinitésimale et thermochimie

*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 5 : Transformations infinitésimales en thermodynamique

Questions de cours et exercices.

- ▷ J'ai introduit en cours la loi d'Ohm thermique, les étudiants doivent donc être capables de prendre en compte un transfert thermique modélisé par une résistance thermique dans un bilan enthalpique ou énergétique. En revanche, le calcul de ces résistances thermiques et les associations série/parallèle ne seront abordées que bien plus tard dans l'année, lors du cours sur la conduction thermique. Pour le moment, les valeurs ou expressions des résistances thermiques sont donc des données de l'énoncé.
- ▷ Les applications trop formelles et/ou calculatoires de la thermodynamique différentielle ne font (à mon sens) pas partie des objectifs du programme.

Chapitre 6 : Enthalpie de réaction chimique

Questions de cours et exercices.

Chapitre 7 : Équilibres chimiques

Questions de cours uniquement. **Aucun exercice cette semaine.**

Révisions R2 : Thermodynamique de PTSI

Les notions de PTSI (notamment les changements d'état) ne feront pas l'objet d'exercices spécifiques mais interviendront naturellement dans les exercices autour des thèmes de PT. Ainsi, même si elles ne sont plus au programme de la semaine, je recommande aux étudiants de retravailler les questions de cours R2 pour préparer leur colle.

Révisions R3 : Chimie des solutions

Questions de cours uniquement. **Aucun exercice cette semaine.**

Questions et applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT (trinômes 1 à 8) 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!*

5.1 - Établir l'expression des capacités thermiques d'un gaz parfait en fonction de R et γ .

5.2 - Considérons une casserole contenant une masse m d'eau à la température T . La plaque de cuisson lui transmet une puissance thermique constante \mathcal{P}_0 , et elle est refroidie par contact avec l'air. On note R_{th} la résistance thermique décrivant ce refroidissement. Établir l'équation différentielle vérifiée par la température T de l'eau dans la casserole.

5.3 - Définir l'enthalpie libre G . Exprimer la différentielle dG au cours d'une transformation quelconque (c'est-à-dire irréversible et avec échange de travail), puis en déduire le critère d'évolution spontanée portant sur le signe de dG .

| Vous serez particulièrement vigilant à l'utilisation des notations d et δ .

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

(★) 5.5 - 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.

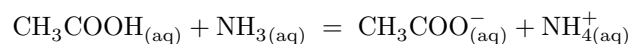
6.1 - Établir le lien entre le transfert thermique libéré par une transformation chimique et son enthalpie de réaction. Définir les termes endo- et exothermique et donner le lien avec le signe de $\Delta_r H^\circ$.

6.2 - On réalise la combustion isobare de n mol de monoxyde de carbone CO par n mol de dioxygène O₂, obtenu par apport d'air dans le réacteur. Écrire l'équation de réaction et déterminer la température de flamme T_F en fonction de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et des différentes capacités thermiques isobares molaires $C_{P,m}^\circ$. Quelle est la signification physique de T_F ?

7.1 - Établir la loi d'action des masses et définir K° à partir de $\Delta_r G^\circ$. On partira de l'expression de $\Delta_r G$ en termes des potentiels chimiques. On admet que le potentiel chimique du constituant physico-chimique i a pour expression

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i.$$

7.2 - Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH₃COOH et NH₃ 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.

7.3 - 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 ξ_{eq} à l'équilibre. Numériquement, $\xi_{\text{eq}} = 11 \text{ mmol}$.
- ▷ 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 $n'_0 = 5 \text{ mmol}$.

7.4 - 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 $\Delta_r H^\circ = -92,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Énoncer la loi de van't Hoff et en déduire l'effet d'une augmentation de température sur l'équilibre.

7.5 - On considère de nouveau la synthèse de l'ammoniac. 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 ?

R3.1 - On mélange $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent AgNO₃ de concentration C et le même volume V d'une solution de chromate de potassium K₂CrO₄ de même concentration C . On donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag₂CrO₄ : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

- ▷ 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 $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

K_s est défini comme la constante d'équilibre de la réaction de dissolution



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 : $V_{\text{tot}} = 2V$!):

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

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

(★) **R3.2** - On dispose d'une solution acide de sulfate de zinc contenant des ions Zn^{2+} en concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On augmente progressivement le pH par ajout d'une solution de soude (dont je rappelle qu'elle contient des ions HO^-). Déterminer le pH auquel l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ commence à précipiter. On donne $pK_s = 16,4$.

Équation de dissolution : $Zn(OH)_2 = Zn^{2+} + 2 HO^-$, de constante d'équilibre K_s .

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 $[Zn^{2+}] \simeq C_0$. Ainsi,

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

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

$$[HO^-] [H_3O^+] = K_e,$$

si bien que

$$\frac{C_0 K_e^2}{[H_3O^+]^2} = K_s \quad \text{d'où} \quad \boxed{pH = pK_e - \frac{1}{2}pK_s - \frac{1}{2} \log C_0 = 6,8.}$$

R3.3 - Écrire la loi de Nernst relative à un couple redox donné par l'interrogateur.

Exemples pour s'entraîner : MnO_4^-/Mn^{2+} , $Fe(OH)_3/Fe$ ou encore $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$.

R3.4 - On considère la réaction $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$. On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à I^- et on suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à $S_2O_8^{2-}$. Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[I^-]$.

R3.5 - On considère la réaction $CH_3CHO = CH_4 + CO$. On admet que la réaction est d'ordre 2 par rapport à CH_3CHO . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par $[CH_3CHO]$.

Méthode : Exprimer la vitesse de réaction à partir 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,

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

Pour le deuxième exemple on doit trouver

$$\frac{1}{[CH_3CHO](t)} = \frac{1}{[CH_3CHO]_0} + kt.$$

Posez des questions si besoin !

Et après ?

- ▷ Chapitre 8 : Statique des fluides ;
- ▷ Chapitre 9 : Description des écoulements ;
- ▷ Révisions R4 : Mécanique.