



BLAISE PASCAL  
PT 2021-2022

Programme des colles semaine 9 : du 8 au 12 novembre

# 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 !

🔴🔴🔴 **Attention !** Les colles du jeudi 11 novembre (férié) doivent être rattrapées : c'est aux étudiants de prendre contact avec leur colleur.

## Au programme

### Chapitre 6 : Enthalpie de réaction chimique

Questions de cours et exercices.

### Chapitre 7 : Équilibres chimiques

Questions de cours et exercices d'application simples et/ou guidés.

### Chapitre 8 : Statique des fluides

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

### 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 !

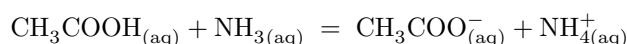
**6.1** - Établir le lien entre le transfert thermique libéré par une transformation chimique et son enthalpie de réaction. Définir les termes endo- et exothermique et donner le lien avec le signe de  $\Delta_r H^\circ$ .

**6.2** - On réalise la combustion isobare de  $n$  mol de monoxyde de carbone CO par  $n$  mol de dioxygène O<sub>2</sub>, 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  $K^\circ$  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

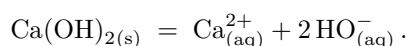
$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i .$$

**7.2** - Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut  $K^\circ = 10^{4.4}$ . À l'état initial, les concentrations en CH<sub>3</sub>COOH et NH<sub>3</sub> 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  $V_0 = 100$  mL de solution.

**a** - Déterminer l'expression littérale de l'avancement  $\xi_{\text{éq}}$  à l'équilibre. Numériquement,  $\xi_{\text{éq}} = 11$  mmol.

**b** - On part d'une quantité de matière initiale de solide  $n_0 = 50$  mmol. Déterminer toutes les quantités de matière dans l'état final.

**c** - Reprendre la question pour  $n'_0 = 5$  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  $n_{\text{tot}}$  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 ?

**8.1** - Établir la relation de la statique des fluides dans le seul champ de pesanteur, en admettant que le champ de pression ne dépend que de la coordonnée verticale  $z$ .

**8.2** - Exprimer la résultante des forces de pression sur une particule fluide de volume  $d\tau = dx dy dz$ . Définir l'opérateur gradient et exprimer la densité volumique de force équivalente.

*Cette démonstration est hors programme. Dans le contexte de la banque PT, la question pourrait éventuellement être posée mais elle serait alors guidée. Je demande néanmoins à tous les étudiants de l'apprendre pour travailler les développements limités, les dérivées partielles et le gradient ... qui sont eux au cœur du programme !*

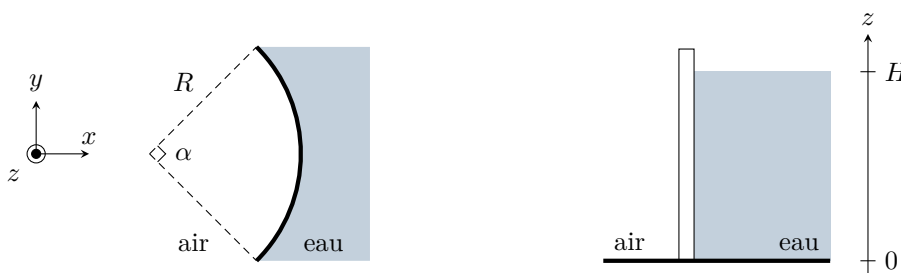
**8.3** - En partant de la relation de la statique des fluides, exprimer le champ de pression dans le modèle de l'atmosphère isotherme.

**8.4** - On considère le barrage voûte schématisé ci-dessous, cylindrique de rayon  $R$  et de hauteur d'eau  $H$ . Déterminer (sans calcul mais en justifiant soigneusement) la direction et le sens de la résultante des forces de pression exercées par l'eau sur le barrage, puis la calculer.

Données :

▷ champ de pression dans l'eau :  $P(z) = P_0 + \rho_0 g(H - z)$  ;

▷ angle d'ouverture  $\alpha = \pi/2$ .



**R3.1** - On mélange  $V = 100$  mL d'une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $C$  et le même volume  $V$  d'une solution de chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  de même concentration  $C$ . On donne le produit de solubilité du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  :  $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$ .

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

$K_s$  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  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{HO}^-$ ). Déterminer le pH auquel l'hydroxyde de zinc  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  commence à précipiter. On donne  $pK_s = 16,4$ .

Équation de dissolution :  $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$ , 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  $[\text{Zn}^{2+}] \simeq C_0$ . 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

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

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

Exemples pour s'entraîner :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}$  ou encore  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

**R3.4** - On considère la réaction  $2\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} = \text{I}_2 + 2\text{SO}_4^{2-}$ . On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $\text{I}^-$  et on suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par  $[\text{I}^-]$ .

**R3.5** - 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  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par  $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ .

**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,

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

Pour le deuxième exemple on doit trouver

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

Posez des questions si besoin !

## Et après ?

- ▷ Chapitre 9 : Description des écoulements ;
- ▷ Chapitre 10 : Bilans d'énergie des écoulements ;
- ▷ Révisions R4 : Mécanique.