Programme de colle

Semaine 5 (du 06/10 au 10/10)

Les colles se déroulent en trois parties : une (au moins, il peut y en avoir plusieures) question de cours tirée de la liste ci–dessous, puis un exercice imposé parmi ceux listés et enfin, si le temps le permet, un exercice au choix du colleur.

Partie 1 – Questions de cours

Transferts thermiques

- Définir le vecteur densité de courant thermique, lien avec le flux thermique
- Loi de Fourier (énoncé, interprétation, limites, ordre de grandeur de conductivités thermiques)
- Loi de Newton à l'interface solide-fluide (énoncé, schéma, ordre de grandeur de coefficients conducto–convectifs)
- Effectuer un bilan local d'énergie interne pour un solide dans le cas d'une situation à une variable d'espace en géométrie cartésienne, cylindrique ou sphérique
- Retrouver l'équation de la diffusion thermique dans le cas d'une situation à une variable d'espace en géométrie cartésienne, cylindrique ou sphérique (avec ou sans terme source, généralisation avec le laplacien)
- Définir le coefficient de diffusion (expression dans le cas d'un solide, ordre de grandeur, analyse en terme de temps et de longueur caractéristique de diffusion)
- Régime stationnaire, résistance thermique (définition, analogie éléctrocinétique, loi d'association)

Thermodynamique de la transformation chimique

- Définir l'état standard puis l'état standard de référence, donner des exemples
- Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté pour les transformations spontanées isothermes et isobares, donner l'expression de sa différentielle
- Définir les grandeurs molaires partielles, énoncer la relation d'Euler
- Définir le potentiel chimique à l'aide de l'enthalpie libre, l'exprimer en fonction du potentiel chimique standard et de l'activité
- Définir les grandeurs de réaction puis les grandeurs standard de réaction, énoncer la loi de Hess
- Retrouver la relation entre les transferts thermiques et l'enthalpie standard de réaction dans le cas d'une transformation isobare et isotherme, commentaire.
- Enthalpie et entropie standard de réaction : cas de la formation d'un composé, lien entre les deux lors d'un changement d'état, prévision du signe
- Manipulation des grandeurs de réaction : lois de Kirchoff, approximation d'Ellingham
- Énoncer les relations donnant les dérivées par rapport à la température de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ (relations de Kirchoff). En déduire les dérivées par rapport à la température de $\Delta_r G^\circ$ et $\dfrac{\Delta_r G^\circ}{T}$. Faire les commentaires qui s'imposent.

Partie 2 – Exercices imposés

Exercice 1 Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac NH_3 est obtenu industriellement par synthèse directe entre le diazote et le dihydrogène selon l'équation bilan :

$$N_{2(g)} + 3\,H_{2(g)} = 2\,NH_{3(g)}$$

Cet équilibre est réalisé dans les proportions stœchiométriques à 450 °C sous 250 bar. On se place dans l'approximation d'Ellingham : on considère que les enthalpies standards de réaction ne dépendent pas de la température.

1. Pourquoi les enthalpies standard de formation du diazote et du dihydrogène ne figurent-elles pas dans les données ?
2. Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 450 °C.
3. Calculer l'énergie thermique libérée lors de la synthèse de 1 kg d'ammoniac à 450 °C sous 250 bar.

Donnée : masse molaire de l'ammoniac : $M = 17\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, enthalpie standard de formation de l'ammoniac à 298 K : $\Delta_f H^\circ = -46{,}1\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.

Exercice 2 Équilibre liquide–gaz du dibrome

À 25 °C, le dibrome est en équilibre sous deux phases, l'une liquide, l'autre gazeuse.

1. Déterminer la pression du gaz à l'équilibre à cette température.
2. Quelle est la température d'ébullition du dibrome sous une pression de 1 bar ?

On supposera toutes les entropies et enthalpies molaires indépendantes de la température.

	$Br_{2(\ell)}$	$Br_{2(g)}$
S°_m ($\mathrm{kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$)	152,3	245,3
à 298 K $\mu^\circ(Br_{2(g)}) - \mu^\circ(Br_{2(\ell)}) = 2{,}986\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$		

Exercice 3 Fabrication de l'éthanol

Il est possible de fabriquer industriellement de l'éthanol par hydratation de l'éthylène issu du vapocraquage d'hydrocarbures en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à l'équilibre suivant :

$$H_2C{=}CH_2\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons H_3C{-}CH_2OH\,(g)$$

Le réacteur est supposé parfaitement calorifugé et la pression totale est maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée totale.

1. Calculer la variation de température maximale ΔT_{max}, pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur.

Données :

- Capacité thermique totale à pression constante du réacteur : $500\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$
- Capacité thermique molaire de l'éthanol : $65\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$
- Enthalpie standard de la réaction : $-45{,}2\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

Exercice 4 Combustion du zinc

On étudie la combustion du zinc dans l'air, qu'on suppose réalisée en réacteur fermé dans les proportions stœchiométreiques à partir de n moles de zinc. La transformations est supposée totale.

1. Écrire l'équation modélisant la combustion.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à $T_0 = 300\,\mathrm{K}$.
3. En supposant la réaction réalisée dans un réacteur isobare fermé, déterminer la température maximale atteinte par le système partant d'une température de T_0.
4. On souhaite modérer cette température en ajoutant une quantité de matière x_n de diazote dans le réacteur. Déterminer la valeur minimale de x_n pour atteindre une température finale ne dépassant pas 3000 K.

Données thermodynamiques à 300 K :

Espèce	Zn(s)	O_2(g)	ZnO(s)	N_2(g)
$\Delta_f H^0$ ($\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)	–	–	−348,1	–
$C^\circ_{p,m}$ ($\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$)	25,4	29,4	40,3	29,3

Partie 3 – Exercices supplémentaires

Transferts thermiques

- Les exercies imposés de la semaine dernière
- Détermination de profils de température avec ou sans terme source (opérateurs vectoriels fournis si géométrie non cartésienne)
- Calcul de résistances thermiques
- Résolution de l'équation de la diffusion thermique 1D non stationnaire

Thermodynamique de la transformation chimique

- Utilisation du potentiel chimique
- Manipulation des grandeurs standard de réaction
- Calorimétie
- Température de fin de réaction

Rappels de Chimie de MPSI

Tout exercice portant sur les réactions acido-basique ou de précipitation, la cinétique chimique, la cristallographie.