Programme de colle

Semaine 6 (du 13/10 au 17/10)

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

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 $\Delta_\mathrm{r}H^\circ$ et $\Delta_\mathrm{r}S^\circ$ (relations de Kirchoff). En déduire les dérivées par rapport à la température de $\Delta_\mathrm{r}G^\circ$ et $\dfrac{\Delta_\mathrm{r}G^\circ}{T}$. Faire les commentaires qui s'imposent.

Évolution et équilibre chimique

- Établir le lien entre la création d'entropie et l'enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à P et T fixées
- Donner la relation entre la constante thermodynamique d'équilibre K° et l'enthalpie libre standard de réaction, combinaison de réactions
- Énoncer la condition d'évolution d'un système physico-chimique à P et T fixées à l'aide de $\Delta_r G$ ou de Q_r et K^0
- Énoncer la relation de Van't Hoff, application à la détermination de la valeur de K° à une température quelconque
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final (équilibre $\neq$ transformation totale)
- Paramètres d'influence d'un équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé chimique

Partie 2 – Exercices imposés

Exercice 1 Pyrométallurgie du nickel

La réaction de corrosion (ou d'oxydation) du nickel est donnée par l'équation suivante :

$$2\,\mathrm{Ni(s)} + \mathrm{O_2(g)} = 2\,\mathrm{NiO(s)}$$

avec $\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -490 + 0{,}19T$ (en $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$).

1. Donner l'expression de la pression partielle en oxygène $P_{\mathrm{O_2},eq}$ à l'équilibre chimique de la réaction en fonction de T et de $\Delta_\mathrm{r}G^\circ$.
2. Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_\mathrm{r}G$ du système chimique. En déduire le sens d'évolution de la réaction.
3. À 300 K, l'application numérique donne $P_{\mathrm{O_2},eq} = 4 \times 10^{-76}$ bar. Quelle est l'évolution attendue pour un barreau de nickel exposé dans ces conditions à l'air ?
4. Ce phénomène n'est pas observé : proposer une explication.

Exercice 2 Synthèse de l'éthanethiol

L'éthanethiol peut être obtenu par réaction entre le sulfure de dihydrogène et d'éthène en phase gazeuse, selon :

$$CH_2CH_{2(g)} + H_2S_{(g)} = C_2H_5SH_{(g)}$$

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction à 298 K. Commenter.
2. En déduire l'enthalpie libre standard de réaction pour toute température. Quelle hypothèse est nécessaire ?
3. Calculer la constante d'équilibre standard de la réaction à 473 K.
4. Le mélange initial contient $n(C_2H_4) = n(H_2S) = n_0$. Déterminer le taux de conversion de l'éthène en éthanethiol à 473 K et pression standard (le taux de conversion est le rapport de la quantité formée de thiol par la quantité initiale d'alcène).

Données (à 298 K) :

	$C_2H_{4(g)}$	$H_2S_{(g)}$	$C_2H_5SH_{(g)}$
$\Delta_f H^0$ $(kJ \cdot mol^{-1})$	$52,4$	$-20,6$	$-37,4$
S_m^0 $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$219,3$	$205,8$	$286,0$

Exercice 3 Bromation du méthane

Le bromométhane est utilisé comme nématocide et pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est :

$$CH_4(g) + Br_2(g) = CH_3Br(g) + HBr(g)$$

1. Calculer l'enthalpie standard et l'entropie standard de cette réaction à 298 K.
2. Calculer la constante de cet équilibre à 527 °C.
3. Quelle est l'influence sur cet équilibre :
   a) d'une diminution isotherme de pression
   b) d'une augmentation isobare de température
   c) de l'ajout de diazote (gaz inerte) en opérant à température et pression constantes
   d) de l'ajout de diazote (gaz inerte) en opérant à température et volume constant d'autre part ?

Données (à 298 K) :

	$Br_2(g)$	$CH_4(g)$	$CH_3Br(g)$	$HBr(g)$
$\Delta_f H^\circ$ $(kJ \cdot mol^{-1})$	30,9	-74,8	-37,5	-36,4
S_m^0 $(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	245,4	186,2	245,9	198,6

Partie 3 – Exercices supplémentaires

Tout exercice de chimie de MPSI (réactions acido-basiques ou de précipitation, cinétique chimique, cristallographie) ou tout exercice de thermochimie (cf TD 5 et 6).