

Thermodynamique Chimique

- durée : 2h -

N.B. : le sujet proposé ne justifie pas l'utilisation de documents (quelle qu'en soit leur forme !) : leur utilisation est interdite. L'emploi d'une calculatrice non programmable est autorisé, celui d'une calculatrice programmable est toléré dans la mesure où elle ne contient aucun programme préenregistré. Les téléphones portables sont rigoureusement interdits et doivent donc être éteints (et non pas en veille !). Le barème est provisoire. Les trois parties sont indépendantes. Pour l'ensemble du sujet, on prendra : $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et on considèrera que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température.

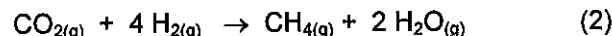
Quelques données (éventuellement) utiles :

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g}), 298\text{K}) &= -105,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}), 298\text{K}) &= -241,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 298\text{K}) &= -285,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298\text{K}) &= -291,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g}), 298\text{K}) &= -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4(\text{g}), 298\text{K}) &= -74,9 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) &= 205,0 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ S^\circ(\text{CO}(\text{g})) &= 197,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) &= 5,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \\ c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{s})) \approx c_p^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) &= 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1} \\ \text{A l'équilibre : } \Delta_r S &= \Delta_r H/T\end{aligned}$$

Partie 1 : équilibre d'un système chimique (10 pts)

Soit la réaction :



- On considère l'équilibre correspondant à la réaction (2) réalisé à 1000 K. Pour cela, dans une enceinte indéformable de volume $V = 100 \text{ L}$, initialement vide, on a introduit 1 mole de CO_2 et 4 moles de H_2 . La pression totale atteinte par le système à l'équilibre est égale à $3,19 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Déterminer la quantité de chacun des constituants présents dans l'enceinte à l'équilibre. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement de la réaction.
- A partir de la question précédente, déterminer la valeur de la constante d'équilibre, K_{p/p° de la réaction (2). En déduire l'enthalpie libre standard de la réaction à 1000 K.
- A partir des données de l'énoncé, déterminer l'enthalpie standard de cette réaction à 298 K.
- Expliquer, de façon qualitative, l'influence d'une hausse de la température et d'une hausse de la pression totale sur l'équilibre (2).
- En considérant que les entropies et enthalpies standards de réaction sont indépendantes de la température, déterminer l'entropie standard de la réaction à 298 K. Discuter le signe de $\Delta_r S^\circ$.

Partie 2 (6 pts)

On étudie l'équilibre liquide-vapeur du mélange isopropanol-benzène à 45°C . On note x_i et x_b les fractions molaires de l'isopropanol (constituant i) et du benzène (constituant b) dans la phase liquide et y_i et y_b dans la phase gazeuse. p_i et p_b sont les pressions partielles des constituants alors que γ_i et γ_b sont les facteurs d'activité de ces constituants dans la phase liquide qui n'est pas considéré comme un mélange idéal. $(p_i)_0$ et $(p_b)_0$ sont les pressions de vapeur saturante, c'est à dire à l'équilibre, des constituants purs à 45°C . On note aussi $\mu_{i,l}$ et $\mu_{i,g}$ les potentiels chimiques de l'isopropanol dans le mélange, en phase liquide et en phase gazeuse respectivement et $\mu_{i,l}^\circ$ et $\mu_{i,g}^\circ$ ceux de l'isopropanol pur dans l'état standard, liquide et gazeux respectivement.

- En assimilant la vapeur à un gaz parfait, écrire les expressions de $\mu_{i,g}$ et de $\mu_{i,l}$.

2. Quelle condition doit être réalisée sur le constituant i (isopropanol) quand l'équilibre est établi entre les deux phases ? Comment s'écrit cette expression pour de l'isopropanol pur en équilibre liquide/gaz ? En déduire alors la relation qui existe entre p_i et x_i .

3. Le tableau suivant donne les valeurs des pressions partielles p_i et p_b en fonction de la composition de la phase liquide (x_i).

| x_i | p_i | p_b |
|-------|-------|-------|
| 0 | 0 | 29,80 |
| 0,05 | 4,93 | 28,66 |
| 0,1 | 7,29 | 27,91 |
| 0,25 | 9,66 | 26,64 |
| 0,3 | 10,75 | 25,70 |
| 0,4 | 11,65 | 24,65 |
| 0,45 | 12,42 | 23,48 |
| 0,55 | 13,03 | 22,27 |
| 0,6 | 13,67 | 20,93 |
| 0,7 | 14,45 | 18,55 |
| 0,8 | 15,45 | 14,85 |
| 0,9 | 16,85 | 8,45 |
| 0,95 | 17,52 | 3,73 |
| 1 | 18,10 | 0 |

Tracer le diagramme d'ébullition isotherme (c'est-à-dire les courbes d'ébullition et de rosée du mélange) à $T = 45^\circ\text{C}$. Préciser les phases en présence dans les différents domaines délimités par les courbes.

4. Déterminer la composition de l'azéotrope. Quelles propriétés particulières présente le mélange ?

Partie 3 (6 pts)

L'éther ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) et le benzène (C_6H_6) forment à l'état liquide une solution idéale.

1. Etablir les expressions donnant l'enthalpie libre de mélange, l'entropie de mélange et l'enthalpie de mélange pour une solution d'éther mélangé à du benzène.

2. Calculer leurs valeurs respectives pour le mélange suivant à 298 K : 8 cm^3 de benzène et 2 cm^3 d'éther.

3. Commenter les signes des valeurs de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange.

4. Déterminer le volume final de ce mélange.