

## Thermodynamique Chimique – seconde session

- 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 :  $p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ ,  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . L'énoncé peut être rendu avec la copie.

### Quelques données (éventuellement) utiles :

**Volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol pour quelques mélanges eau/éthanol à 25 °C**  
 (donnés en fonction de la valeur de la fraction molaire de l'éthanol).

Le cas échéant, entre ces valeurs, il est possible de faire une interpolation.

X <sub>éthanol</sub>	0	0,1	0,13	0,17	0,25	1
V <sub>eau,m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	18,00	17,97	17,95	17,80	17,56	
V <sub>éthanol,m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)		52,52	54,00	54,83	55,76	58,00

Masse volumique de l'eau :  $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg}.\text{dm}^{-3}$

Masse volumique de l'éthanol :  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,7852 \text{ kg}.\text{dm}^{-3}$

$$\partial[(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2 \quad S = -(\partial G / \partial T)_p$$

Masse molaire de l'hydrogène :  $M_H = 1 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire du carbone :  $M_C = 12 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$

Masse molaire de l'oxygène :  $M_O = 16 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$

### Quelques données à 25°C :

constituant	Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Entropie molaire standard $S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <sub>(g)</sub>	-235,1	282,7
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241,8	188,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sub>(g)</sub>	52,3	219,5
C <sub>(graphite)</sub>		5,7
CO <sub>(g)</sub>	-105,5	197,6

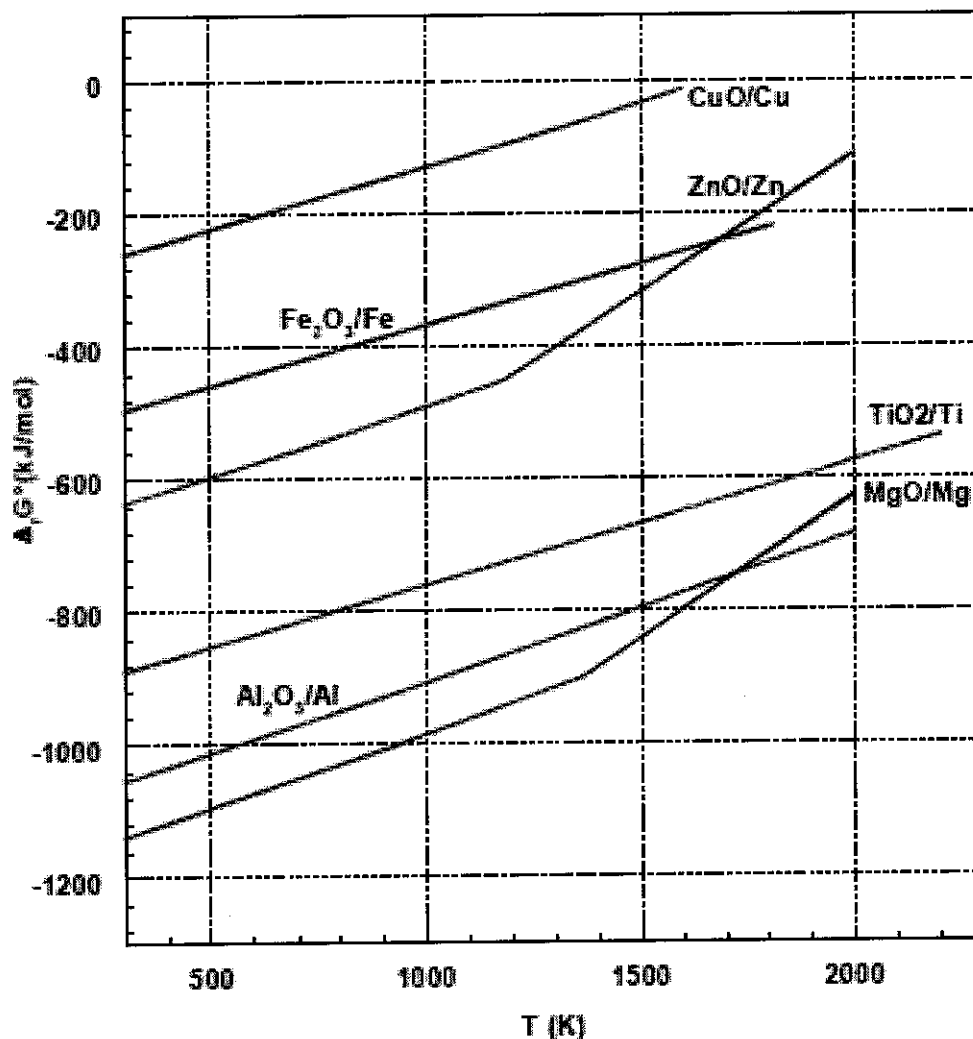
### Partie 1 : mélange eau/éthanol (6 pts ± 1)

1. Rappeler la définition d'une grandeur molaire partielle. Quelle est la différence entre une grandeur molaire partielle et une grandeur molaire ?
2. On souhaite préparer 1 L d'une solution eau/éthanol à 40% en volume d'éthanol. Montrer, par le calcul, qu'on ne peut pas y arriver en mélangeant 0,6 L d'eau et 0,4 L d'éthanol.
3. Quels sont les mécanismes qui apparaissent au sein de la solution eau/éthanol ? Justifier votre réponse à partir des résultats de la question 2.. Quelles sont les conséquences de ces mécanismes sur, par exemple, l'enthalpie de mélange de la solution et les coefficients d'activité des constituants du mélange ?
4. Quels volumes d'eau et d'éthanol faudrait-il mélanger pour obtenir 1 L de solution ayant la même composition que celle obtenue avec le mélange de la question 2.

### Partie 2 : utilisation des diagramme d'Ellingham (5 pts ± 1)

La figure ci-après donne le diagramme d'Ellingham de quelques composés.

1. Rappeler le principe de construction du diagramme d'Ellingham. Rappelez notamment à quoi correspondent les ruptures de pente ?
2. A l'aide des diagrammes d'Ellingham proposés sur la figure, déterminez si (et, dans l'affirmative, dans quelles conditions) des réactions chimiques sont possibles entre les composés ou éléments proposés dans les quatre cas suivants : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al ; Fe et ZnO ; Fe et CuO.

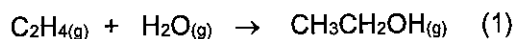


3. Certains oxydes de métaux peuvent être réduits directement par le carbone en mettant en jeu le couple CO/C. Sur la figure précédente, tracez la courbe d'Ellingham pour ce couple dans le domaine de température 500-2000 K.

4. Dans quelle gamme de température,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  peut-il être réduit directement par C ?

### Partie 3 : synthèse de l'éthanol (9 pts $\pm$ 1)

L'éthanol peut être obtenu peut aussi être synthétisé par l'hydratation de l'éthène en phase gazeuse selon la réaction (1) en présence d'un catalyseur acide comme l'acide phosphorique.



1. Calculez la valeur de l'enthalpie molaire standard, de l'entropie molaire standard et de l'enthalpie libre molaire standard de cette réaction à 25°C.

2. Calculez la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 300°C. Quelle approximation doit-on faire pour pouvoir calculer cette valeur avec les données de l'exercice ?

3. a. On se place à 300°C et sous une pression de 7 MPa. Dans les conditions industrielles, on introduit dans le réacteur 2 moles d'eau et 2 moles d'éthène. Quelle est alors la variance du système ? Calculer l'avancement de la réaction et déterminer les nombres de moles de chaque constituant à l'équilibre.

b. Définir le rendement de la réaction en faisant apparaître l'avancement de la réaction. Calculer ce rendement dans les conditions de la question 3.a.