

## 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 :

corps	$\text{HO}_2(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$C_p^\circ$ en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	11,6	23,2
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{kJ.mol}^{-1}$	-291,6	-285,6

**Masses molaires :** H : 1,00  $\text{g.mol}^{-1}$  ; C : 12,0  $\text{g.mol}^{-1}$  ; N : 14,0  $\text{g.mol}^{-1}$  ; O : 16,0  $\text{g.mol}^{-1}$

### 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 simple interpolation.

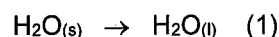
$X_{\text{éthanol}}$	0	0,1	0,13	0,17	0,25	1
$V_{\text{eau,m}} (\text{cm}^3/\text{mol})$	18,00	17,97	17,95	17,80	17,56	
$V_{\text{éthanol,m}} (\text{cm}^3/\text{mol})$		52,52	54,00	54,83	55,76	58,00

Masse volumique de l'eau à 25 °C :  $\rho_{\text{eau}} = 0,997 \text{ g.cm}^{-3}$

Masse volumique de l'éthanol à 25 °C :  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,785 \text{ g.cm}^{-3}$

### Partie A : Fusion de la glace par compression (8 ± 1 pts)

1. a. Soit la réaction de fusion de l'eau (1) considérée à une pression  $p = p^\circ$  :



Déterminer l'enthalpie de fusion de l'eau à 298 K (25°C) puis à 273 K (0 °C). Peut-on s'attendre au signe de l'enthalpie de fusion ?

b. En considérant que l'équilibre est réalisé à 273 K, en déduire l'entropie de fusion de l'eau à cette température. Peut-on s'attendre au signe de l'entropie de fusion de l'eau ?

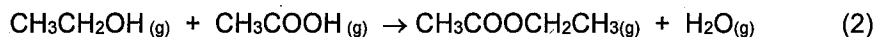
2. a. Rappeler l'expression de  $d\mu_i(T, p)$  la variation du potentiel chimique d'un constituant  $i$  en fonction de  $T$  et  $p$ . A partir de cette expression, comment peut-on alors exprimer l'équilibre correspondant à la fusion de l'eau ?

b. A 272 K (-1°C), la masse volumique de la glace solide est  $\rho^{(s)} = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}$  tandis que celle de l'eau liquide est  $\rho^{(l)} = 0,998 \text{ g.cm}^{-3}$ . En déduire les volumes molaire de l'eau liquide et de l'eau sous forme de glace solide à cette température.

c. En supposant que l'entropie de fusion de l'eau à 272 K est très peu différente de celle à 273 K, quelle pression minimale doit-on exercer sur de la glace maintenue à 272 K (-1 °C) pour que celle-ci se transforme en eau liquide ?

## Partie B : équilibre d'estérification en phase vapeur (10 ± 1 pts)

1. Soit la réaction d'estérification (2) observée lorsque l'on met en présence de l'éthanol avec de l'acide éthanóique. Cette réaction est souvent effectuée en phase liquide mais peut aussi être observée en phase gazeuse dès lors que la température est suffisamment élevée :



A 125°C, l'enthalpie libre de cette réaction est :  $\Delta_r G^\circ(398 \text{ K}) = -14,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Déterminer la constante à 125°C de l'équilibre relatif à cette réaction (prise dans le sens direct).

2. On place une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanóique dans une enceinte indéformable de 100 L maintenue à 125°C.

a. Etablir un tableau d'avancement de la réaction où l'on indiquera les expressions des pressions partielles des différents constituants.

b. Déterminer la variance du système en détaillant le calcul, notamment en explicitant clairement les éventuelles relations restrictives.

c. Quelle est la pression totale dans l'enceinte ?

d. Déterminer la quantité de chacun des constituants à l'équilibre. En déduire le rendement de la réaction.

3. La réaction d'estérification est une des rares réaction athermique (l'enthalpie de réaction est nulle, du moins à 25°C).

a. Dans quel sens se déplacera l'équilibre lors d'une augmentation de la pression dans l'enceinte ?

b. Dans quel sens se déplacera l'équilibre lors d'une augmentation de la pression dans l'enceinte ?

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

1. On souhaite préparer 1 L d'une solution eau/éthanol à 40% en volume d'éthanol. Montrer, qu'on ne peut pas y arriver en mélangeant 0,6 L d'eau et 0,4 L d'éthanol.

2. A votre avis, 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 ?

3. 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 1. ?