

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° en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | 11,6 | 23,2 |
| $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en kJ.mol^{-1} | -291,6 | -285,6 |

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

Quelques données à 25°C :

| constituant | Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol^{-1}) | Entropie molaire standard S° ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) |
|---|--|--|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g})$ | -235,1 | 282,7 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -241,8 | 188,7 |
| $\text{CO}(\text{g})$ | -105,5 | 197,6 |

Quelques masses volumiques à 298 K : $\rho_{\text{benzène}} = 0,878 \text{ g.cm}^{-3}$ $\rho_{\text{ether}} = 0,713 \text{ g.cm}^{-3}$

Partie 1 : Fusion de la glace par compression (7 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).

b. En considérant que l'équilibre est réalisé à 273 K, en déduire l'entropie de fusion de l'eau à cette température.

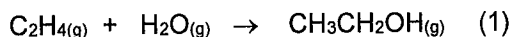
2. a. Rappeler l'expression de $d\mu_i(T, p)$ la variation du potentiel chimique d'un constituant i en fonction de T et p. A partir de cette expression, comment peut-on alors exprimer l'équilibre correspondant à la fusion de l'eau ?

b. A 272 K (-1°C), la masse volumique de la glace solide est $\rho^{(\text{s})} = 0,917 \text{ g.cm}^{-3}$ tandis que celle de l'eau liquide est $\rho^{(\text{l})} = 0,998 \text{ g.cm}^{-3}$. 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 2 : synthèse de l'éthanol (8 pts)

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.

Partie 3 (5 pts)

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

1. Etablir les expressions donnant l'enthalpie libre de mélange, l'entropie de mélange et l'enthalpie de mélange.
2. Calculer leurs valeurs respectives pour le mélange suivant à 298 K : 8 cm³ de benzène et 2 cm³ 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.