

## 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 ! Le barème indiqué (sur 26 pts : vous n'êtes donc pas obligé de répondre à toutes les questions pour obtenir la note de 20/20) est provisoire. Pour l'ensemble du sujet, on prendra :  $p^\circ = 10^5$  Pa,  $273\text{ K} = 0^\circ\text{C}$  et  $R = 8,31\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . On considèrera, en outre, que les enthalpies de formation et les entropies molaires standard sont indépendantes de la température et que les gaz sont parfaits.

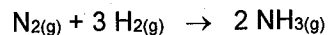
**Quelques masses molaires** : H :  $1,00\text{ g.mol}^{-1}$  ; C :  $12,0\text{ g.mol}^{-1}$  ; N :  $14,0\text{ g.mol}^{-1}$  ; O :  $16,0\text{ g.mol}^{-1}$

**Une capacité calorifique** :  $C_{p(\text{H}_2\text{O})} = 4,18\text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

**Une masse volumique approchée** : entre 273 et 310 K,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{ g.cm}^{-3}$

### Partie 1 : synthèse de l'ammoniac (13 pts)

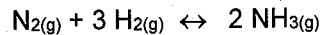
L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est un des plus grands produits de l'industrie chimique et sert notamment à la fabrication d'engrais. Sa synthèse est réalisée à partir d'hydrogène et d'azote gazeux suivant la réaction :



dont l'enthalpie standard de réaction à  $25^\circ\text{C}$  est  $\Delta_r H^\circ = -108,8\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1. Donner les différentes expressions de l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac. (1 pt)

2. On considère à présent l'équilibre de la réaction de synthèse :



Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé (votre réponse doit être justifiée) :

- lors d'une augmentation de pression à température constante ?
- lors d'une augmentation de température à pression constante ? (1pt)

3. On réalise la synthèse de l'ammoniac à  $450^\circ\text{C}$  sous une pression constante de 0,1 GPa et avec des quantités stœchiométriques d'azote et d'hydrogène (1 mole de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  pour 3 moles de  $\text{H}_2$ ). A l'équilibre, la fraction molaire de l'ammoniac dans le mélange est égale à 0,40.

a. Calculer la valeur de la constante  $K_{p/p^\circ}$  de cet équilibre à  $450^\circ\text{C}$ . (4 pts)

b. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac à  $450^\circ\text{C}$ . (1 pt)

c. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse de l'ammoniac à  $25^\circ\text{C}$ . (2 pts)

4. La synthèse de l'ammoniac est effectuée à  $450^\circ\text{C}$ , sous une pression de 0,1 GPa, dans un réacteur en continu. A l'entrée, le mélange est dans les proportions stœchiométriques (1  $\text{N}_{2(\text{g})}$  pour 3  $\text{H}_2$ ) et à la sortie, le mélange a la composition de l'équilibre.

a. Sachant que le réacteur fournit 17 kg d'ammoniac par heure, quelle quantité de chaleur le réacteur doit-il échanger avec l'extérieur pendant ce laps de temps pour maintenir sa température constante ? Préciser dans quel sens doit se faire le transfert de chaleur. (2 pts)

b. L'échange de chaleur se fait par un circuit d'eau. Entre l'entrée et la sortie de l'échangeur, la température de l'eau varie au maximum de 10 K. Quel est alors le débit minimum de l'eau dans le circuit d'échange de chaleur (exprimé, au choix, en  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  ou en  $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ ). (2 pts)

## Partie 2 : mélange eau-méthanol (13 pts)

1. a. Donner une définition du volume molaire partiel. Quelle est la différence entre le volume molaire partiel et le volume molaire ? (2 pts)

b. Donner l'expression du volume total d'un mélange binaire en fonction des volumes molaires partiels des deux constituants du mélange ainsi que de la fraction molaire d'un des deux constituants. (1 pt)

2. On réalise un certain nombre de mélanges eau + méthanol à 25°C à partir de masses connues d'eau et de méthanol. On mesure ensuite le volume du mélange. L'ensemble des résultats est compilé dans le tableau ci-dessous.

Numéro de mélange	Masse d'eau (g)	Masse de méthanol (g)	Volume du mélange ( $\text{cm}^3$ )
	35,02	0	35,12
1	32,086	2,849	35,48
2	27,733	5,936	34,80
3	25,888	8,217	35,64
4	21,288	10,574	33,85
5	13,26	17,638	34,50
6	9,768	21,145	35,57
7	6,348	23,651	35,64
8	3,91	25,267	35,56
	0	32,045	40,79

a. A partir des données du tableau, déterminez les volumes molaires respectifs de l'eau et du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) à 25°C. (1 pt)

b. Déterminez les volumes molaires à 25°C des mélanges 3, 5 et 7. (3 pts)

c. Démontrer, par exemple en utilisant les résultats précédents, que les mélanges eau-méthanol ne constituent pas des solutions idéales à 25°C. (1 pt)

d. De la même façon qu'il peut être définies des enthalpie, enthalpie libre ou entropie d'excès, il est possible de définir un volume d'excès ; celui-ci correspond à la différence entre le volume molaire réel d'un mélange et le volume molaire de celui-ci si l'on considère la solution résultant du mélange comme étant idéale. Déterminez le volume d'excès pour les mélanges 3, 5 et 7. Quel est le signe du volume d'excès et que peut-on déduire de ce signe ? Quel serait, notamment, le signe de l'enthalpie d'excès et que pourrait-on dire de la valeur des coefficients d'activité de l'eau et du méthanol ? (3 pts)

e. A partir des valeurs du volume molaire déterminées au b., comment pourrait-on déterminer la valeur des volumes molaires partiels respectifs de l'eau et du méthanol pour un mélange quelconque ? Il ne s'agit ici pas de le faire mais d'expliquer comment il faudrait s'y prendre (2 pts)