

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 calculette non programmable est autorisé, celui d'une calculette 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 :

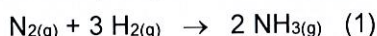
Quelques masses molaires : H : $1,00 \text{ g.mol}^{-1}$; C : $12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; N : $14,0 \text{ g.mol}^{-1}$; O : $16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

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 (10 ± 1 pts)

L'ammoniac 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 chimique :



dont l'enthalpie de réaction, considérée ici comme indépendante de la température, est :

$$\Delta_r H^\circ = -108,8 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

1. On considère tout d'abord l'équilibre relatif à la réaction de synthèse (1).

a. Dans quel sens l'équilibre est-il déplacé :

- lors d'une augmentation de pression à température constante ?
- lors d'une augmentation de température à pression constante ?

b. Quelles seraient donc, en principe, les meilleures conditions de synthèse de l'ammoniac ?

c. La synthèse industrielle est faite généralement entre 300 et 550°C sous une pression égale à au moins 150 fois la pression atmosphérique ? Commenter ces conditions ; sont-elles notamment en accord avec la question b. ?

2. Supposons que l'on réalise la synthèse de l'ammoniac à 450°C sous une pression de 25 MPa et avec des quantités stœchiométriques d'azote et d'hydrogène (1 $\text{N}_{2(\text{g})}$ pour 3 $\text{H}_{2(\text{g})}$).

a. Déterminer la variance du système lorsque celui-ci est à l'équilibre. Un tableau d'avancement peut aider à répondre à cette question.

b. A l'équilibre, la fraction molaire de l'ammoniac est égale à 0,40. Donner l'expression de la constante K_{p/p° de l'équilibre relatif à la réaction (1) et calculer sa valeur à 450°C. Un tableau d'avancement peut également aider à répondre à cette question.

c. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard à 450°C de la réaction de synthèse de l'ammoniac. En déduire la valeur de l'entropie standard de cette réaction à cette même température.

3. La synthèse est effectuée à 450°C, sous la pression de 25 MPa, dans un réacteur en continu. A l'entrée, le mélange est dans les proportions stœchiométriques (1 $\text{N}_{2(\text{g})}$ pour 3 H_2). A 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 le milieu extérieur pendant ce laps de temps pour maintenir sa température constante ?

b. L'échange de chaleur entre le réacteur et le milieu extérieur est réalisé à l'aide d'un fluide caloporteur que l'on supposera être de l'eau. Lors du passage de l'eau au niveau du réacteur, la température de celle-ci augmente de 15°C. Quel est le débit de l'eau (en m³.h⁻¹) qui permet de réaliser le transfert de chaleur ? On supposera que le transfert de chaleur se fait à pression constante pour l'eau.

Partie 2 : mélange eau-méthanol (10 ± 1 pts)

1. a. Donner une définition du volume molaire partiel d'un constituant « i ». Quelle est alors la différence entre le volume molaire partiel et le volume molaire ?

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

2. On réalise un certain nombre de mélanges eau + méthanol (CH₃OH) à 25°C à partir de masses connues d'eau et de méthanol. On mesure ensuite le volume total 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 (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	32,000	40,79

A partir des données du tableau, déterminez les volumes molaires respectifs de l'eau et du méthanol à 25°C.

3. a. Rappeler la définition d'une solution idéale. Quelle doit être la valeur de l'enthalpie de mélange d'un mélange constituant une solution idéale ? Comment doit s'exprimer le volume d'une solution idéale ?

b. Montrer, à partir du mélange 5), que le mélange eau-méthanol ne constitue pas une solution idéale à 25°C.

3. 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.

a. Déterminez le volume d'excès pour le mélange 5. Quel est le signe de ce volume d'excès et que peut-on déduire de ce signe ? Quel serait, notamment, le signe de l'enthalpie d'excès et que peut-on alors dire des valeurs des coefficients d'activité de l'eau et du méthanol ?

b. A partir des valeurs du volume du mélange données dans le tableau ci-dessus, comment pourrait-on déterminer la valeur des volumes molaires partiels respectifs de l'eau et du méthanol pour un mélange quelconque ? Il s'agit ici de simplement expliquer la méthode et non pas de l'appliquer.