Université de Bourgogne - UFR Sciences et Techniques **7 janvier 2019**
Licences de Chimie et Physique, option physique/chimie

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 : **$p^\circ = 10^5$ Pa, R = 8,31 J.K^{-1}.mol^{-1}** et on considèrera que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température. La feuille de papier millimétré peut être rendue 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.

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

Masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1$ kg.dm^{-3}
Masse volumique de l'éthanol : $\rho_{éthanol} = 0{,}7852$kg.dm^{-3}
$\partial[(G/T)/\partial T]_p = -H/T^2$ $\quad S = -(\partial G/\partial T)_p$
Capacité calorifique massique : $c_p^\circ(eau) = 4{,}18$ J.K^{-1}.g^{-1}
Cap. calorifique massique : $c_p^\circ(méthanol) = 2{,}53$ J.K^{-1}.g^{-1}
$\Delta_f H^\circ(CO_2(g), 298K) = -393{,}5$ kJ.mol^{-1}
$\Delta_f H^\circ(CH_4(g), 298K) = -74{,}9$ kJ.mol^{-1}
$\Delta_f H^\circ(H_2O(g), 298K) = -241{,}8$ kJ.mol^{-1}
$S^\circ(H_2(g), 298K) = 131$ J.K^{-1}.mol^{-1}
$S^\circ(CO_2(g), 298K) = 213{,}6$ J.K^{-1}.mol^{-1}
$S^\circ(CH_4(g), 298K) = 186{,}2$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Masse molaire de l'hydrogène : $M_H = 1$ g.mol^{-1}
Masse molaire du carbone : $M_C = 12$ g.mol^{-1}
Masse molaire de l'oxygène : $M_O = 16$ g.mol^{-1}
A l'équilibre : $\Delta_r S = \Delta_r H/T$
éthanol : C_2H_5OH ; méthanol : CH_3OH
$C_p^\circ(H_2(g)) = 29$ J.K^{-1}.mol^{-1}
$C_p^\circ(H_2O(g)) = 75{,}3$ J.K^{-1}.mol^{-1}
$C_p^\circ(CH_4(g)) = 61$ J.K^{-1}.mol^{-1}
$C_p^\circ(CO_2(g)) = 61$ J.K^{-1}.mol^{-1}
$S^\circ(H_2O(g), 298K) = 188{,}7$ J.K^{-1}.mol^{-1}

Expression de l'enthalpie de mélange d'une solution réelle : $\Delta_{mel}H = -nRT^2 \sum x_i (\partial \ln \gamma_i / \partial T)_p$

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. 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 ?

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 : équilibre d'un système chimique (6 pts ± 1)

1 - Soit la réaction (A) :

$$CO_{2(g)} + 4\,H_{2(g)} \rightarrow CH_{4(g)} + 2\,H_2O_{(g)} \quad (A)$$

réalisée à 298 K sous 10^5 Pa.

a. Déterminer le $\Delta rH°$ et le de $\Delta rS°$ de la réaction (A) à 298 K. La réaction est-elle endo ou exothermique ? Pouvait-on s'attendre au signe de $\Delta rS°$? Pourquoi ?

b. Déterminer le $\Delta rG°$ de la réaction (A) à 1000 K.

2 - On considère maintenant l'équilibre correspondant à la réaction (A).

a. Expliquer de façon qualitative l'influence d'une hausse de la température et d'une hausse de la pression totale sur l'équilibre.

b. Calculer, à 1000 K, la constante K de l'équilibre (A) pris dans le sens direct.

3. A 1000 K, dans une enceinte indéformable de volume V = 100 L et avec un dispositif permettant de maintenir constante et égale à $0{,}831.10^5$ Pa la pression partielle d'H_2, on introduit 1 mole de CO_2 dans l'enceinte. Déterminer la variance du système lorsqu'il atteint l'équilibre. Que peut-on conclure de ce résultat ?

Partie 3 : Partie 3 : calorimétrie et enthalpies de mélanges (8 pts ± 1)

Un expérimentateur cherche à étudier les propriétés des mélanges eau/méthanol à 25°C et sous p = p°. Pour cela, dans un calorimètre dont la capacité calorifique est égale à 104,5 $J.K^{-1}$, il réalise une série de mélanges eau/méthanol et mesure à chaque fois les élévations de températures ΔT relatives à ces expériences (tableau 1).

n° d'expérience	x_{eau}	$x_{méthanol}$	m_{eau}	$m_{méthanol}$	ΔT
1	0,15	0,85	5,46 g	55 g	3,09 K
2	0,25	0,75	10,31 g	55 g	4,68 K
3	0,5	0,5	25 g	44,45 g	7,31 K
4	0,7	0,3	26 g	19,81 g	6,78 K
5	0,85	0,15	50 g	15,69 g	6,74 K
6	0,95	0,05	85 g	7,95 g	3,45 K

Tableau 1 : résultats des expériences de mélanges eau/méthanol

1. Comment détermine-t-on la capacité calorifique du calorimètre ? Cette grandeur est parfois exprimée sous la forme d'une "valeur en eau" w du calorimètre. Déterminer la valeur de w.

2. Rappeler la définition de l'enthalpie molaire de mélange et, pour chaque expérience, en calculer la valeur.

3. Rappeler la définition d'une solution régulière.

4. La solution eau-méthanol est une solution régulière dont les coefficients d'activité γ_i obéissent à la l'expression suivante :

$$T \ln\gamma_i = B_i$$

où B_i est une fonction de la pression et de la composition mais est indépendante de la température. Que devient alors l'expression générale de l'enthalpie de mélange ? Dans ces conditions, comment peut-on déterminer les coefficients d'activité d'une solution eau-méthanol à partir des résultats du tableau 1 ?