

## 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. La feuille de papier millimétré peut être rendue avec la copie.

### Quelques données (éventuellement) utiles :

composé	$\text{C}_{(\text{graphite})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
$S^\circ (298 \text{ K}) \text{ en } \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	5,7	197,6	205,0		
$\Delta H_f^\circ \text{ en } \text{kJ.mol}^{-1}$		-105,5		-393,1	-285,6

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

**Développement limité** :  $\ln(1+x) \rightarrow x$  quand  $x \rightarrow 0$

**Masse volumique du benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )** :  $0,876 \text{ g.cm}^{-3}$  à 298 K.

### Partie 1 : calorimétrie (6 ± 1 pts)

On introduit 0,727 g de D-ribose ( $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO}$ ) solide dans un calorimètre (bombe calorimétrique) et on l'enflamme en présence d'un excès d'oxygène. La température du calorimètre s'élève de 0,910 K à 298 K. Dans une autre expérience, on enflamme dans le même appareil 0,825 g d'acide benzoïque solide ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), dont l'énergie interne de combustion est connue avec une très grande précision et vaut  $-3251 \text{ kJ mol}^{-1}$ . L'élévation de température est cette fois de 1,940 K. Calculer :

1. La capacité calorifique du dispositif expérimental (le calorimètre).
2. La variation d'énergie interne accompagnant la combustion d'une mole de D-ribose à 298 K.
3. L'enthalpie standard à 298 K de cette combustion.
4. L'enthalpie standard de formation à 298 K d'une mole de D-ribose.

### Partie 2 : pression osmotique (7 ± 1 pts)

1.
  - a. Etablir l'expression de l'évolution infinitésimal de l'enthalpie libre ( $dG$ ) d'un système isotherme fermé pour une transformation sans réaction chimique.
  - b. En déduire la variation du potentiel chimique ( $\Delta\mu$ ) d'un système isotherme fermé dont on modifie la pression d'une valeur  $P_{os}$ . Pour cela, on supposera que le volume molaire d'un système n'est fonction que de la température.
2. Soit, à pression et température constantes, une solution idéale constitué d'un solvant et d'un soluté.
  - a. Avec la convention « du solvant pur », donnez l'expression du potentiel chimique du solvant de cette solution en fonction de la fraction molaire  $x$  du soluté. Faites une approximation dans le cas d'une solution très diluée. La valeur du potentiel chimique du solvant de cette solution est-elle supérieure ou inférieure à celle du potentiel chimique du solvant pur ?
  - b. La solution (solvant + soluté) est maintenant séparée du solvant pur par une membrane semi perméable (voir figure 1) qui possède des pores suffisamment larges pour laisser passer les molécules de solvant et suffisamment étroits pour ne pas laisser passer les molécules du soluté. Au bout d'un certain temps, une certaine quantité de solvant passe à travers la membrane depuis la partie où le solvant est pur vers la solution. Montrer que cette observation est en accord avec le résultat de la question précédente.
3. En fait, la diffusion d'une partie du solvant à travers la membrane depuis la partie où le solvant est pur vers la solution a pour effet d'augmenter la pression de la solution. Cette variation de pression peut être mesurée précisément à partir du niveau de la solution dans un capillaire (figure 1). Quand l'équilibre

thermodynamique est atteint, l'écart entre la pression initiale, à laquelle est maintenue le solvant pur, et la pression atteinte dans la solution est appelé « pression osmotique » ( $P_{os}$ ).

a. En s'aidant de la question 1.b. que devient l'expression du potentiel chimique du solvant de la solution ?

b. On se place dans le cas d'une solution très diluée, c'est-à-dire lorsque le nombre de moles de soluté est négligeable devant celui du solvant. A l'équilibre, quelle relation doit lier le potentiel chimique du solvant de la solution et celui du solvant pur ?

c. Quelle expression relie alors la pression osmotique ( $P_{os}$ ) et le nombre de moles de soluté ( $n_s$ ) ?

d. La mesure d'une pression osmotique peut être extrêmement précise avec un dispositif où celle-ci se traduit par le déplacement d'un liquide (en l'occurrence, la solution) dans une colonne (voir le schéma d'un osmomètre figure 1).

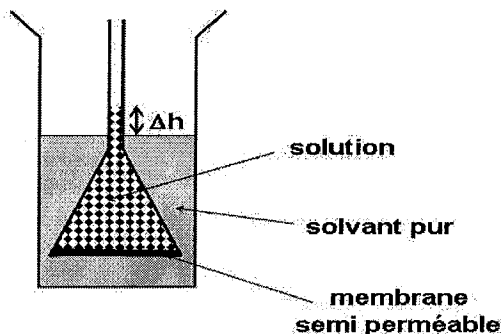
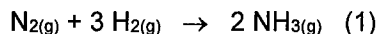


Figure 1 : schéma d'un osmomètre.  
La pression osmotique est déduite de la hauteur du liquide dans le capillaire

Un échantillon de polypropylène pesant 0,500 g est dissous dans 100 cm<sup>3</sup> de benzène et placé dans un osmomètre. Lorsque la solution arrive à l'équilibre avec le solvant pur, la pression osmotique mesurée est de 327 Pa à 298 K. Quelle est la masse molaire du polypropylène ?

### Partie 3 : réaction chimique entre l'azote et l'hydrogène (7 ± 1 pts)

L'ammoniac NH<sub>3</sub> 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 est  $\Delta_r H^\circ = -108,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

1. On considère 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 en principe, les meilleures conditions de synthèse de l'ammoniac ? Pourquoi la synthèse industrielle est-elle faite par exemple à 450°C sous une pression égale à 1000 fois  $p^\circ$  ? N'y a-t-il là qu'un problème thermodynamique ?

2. On réalise la synthèse de l'ammoniac à 450°C sous une pression de 0,1 GPa et avec des quantités stœchiométriques d'azote et d'hydrogène (1 N<sub>2(g)</sub> pour 3 H<sub>2</sub>).

a. Calculez la variance du système lorsque celui-ci est à l'équilibre.

b. A l'équilibre, la fraction molaire de l'ammoniac est égale à 0,40. Donner l'expression de la constante  $K_{p/p^\circ}$  de cet équilibre et calculer sa valeur à 450°C.

c. Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard à 450°C de la réaction de synthèse de l'ammoniac.

3. La synthèse est effectuée à 450°C, sous la pression de 0,1 GPa, dans un réacteur en continu. A l'entrée, le mélange est dans les proportions stœchiométriques (1 N<sub>2(g)</sub> pour 3 H<sub>2</sub>). A la sortie, le mélange a la composition de l'équilibre. 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.