

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 ! Le barème indiqué est provisoire. Pour l'ensemble du sujet, on prendra : $p^\circ = 10^5$ Pa, 273 K = 0°C et $R = 8,31$ J.K⁻¹.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 g.mol⁻¹ ; C : 12,0 g.mol⁻¹ ; N : 14,0 g.mol⁻¹ ; O : 16,0 g.mol⁻¹

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

Une masse volumique approchée : entre 20 et 30°C, $\rho_{\text{acétone}} = 0,784$ g.cm⁻³

Quelques enthalpies de formation : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{g}, 298 \text{ K}) = -393,13$ kJ.mol⁻¹
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298 \text{ K}) = -285,58$ kJ.mol⁻¹
 $\Delta_f H^\circ(\text{acétone}, \text{g}, 298 \text{ K}) = -216,48$ kJ.mol⁻¹

Partie 1 : réduction du dioxyde d'étain (12 pts)

La réduction du dioxyde d'étain est réalisée à la température $T = 1200$ K suivant la réaction (1) :



A cette température, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction ont les valeurs respectives suivantes :

$$\Delta_r H^\circ (1200 \text{ K}) = 76,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S^\circ (1200 \text{ K}) = 82,15 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On supposera, dans ce problème, que ces valeurs sont indépendantes de la température.

1. Etablir l'expression de l'enthalpie libre de réaction ; calculer sa valeur à 1200 K.
2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre à 1200 K.
3. On met en présence, à 1200 K, dans un réacteur aux parois indéformables de 100 litres, 1 mole d'étain et 2 moles d'hydrogène.
 - a. Quelle est la pression initiale dans le réacteur ?
 - b. On laisse l'équilibre s'établir, quel est lors la variance du système ? Interpréter le résultat.
 - c. Calculer les quantités de chaque constituant à l'équilibre.
 - d. Calculer le rendement de la réaction.
4. A l'équilibre, l'équilibre est-il déplacé et, si oui, dans quel sens lorsque :
 - a. on introduit dans le réacteur 1 mole supplémentaire de dioxyde d'étain ?
 - b. par un dispositif de pistons, on double la pression dans l'enceinte ?

5. On souhaite améliorer le rendement de la réaction (1) en changeant la température.

- a. Dans quel sens doit-on opérer le changement de température ?
- b. Déterminer la température pour laquelle on augmente de 10 % le rendement.

Partie 2 : bombe calorimétrique (6 pts)

On réalise, avec un excès d'oxygène, la combustion d'un échantillon d'acétone (C_3H_6O) liquide pesant 0,5680 g dans une bombe calorimétrique dont la capacité calorifique est 5640 J.K^{-1} (réactifs ou produits de la réaction inclus). La température évolue de $25,00$ à $28,11^\circ\text{C}$.

1. Quelle est la quantité de chaleur libérée dans cette expérience :

- a. par gramme d'acétone,
- b. par mole d'acétone ; à quelle grandeur thermodynamique correspond cette valeur ?

2. En déduire les valeurs de :

- a. l'enthalpie standard de combustion d'une mole d'acétone liquide à 298 K,
- b. l'enthalpie standard de formation d'une mole d'acétone liquide à 298 K,

3. Déterminer l'enthalpie standard d'évaporation d'une mole d'acétone liquide à 298 K.

4. Quelle est la valeur en eau du calorimètre ?

Partie 3 : enthalpie libre de mélange (4 pts)

L'éther ($C_4H_{10}O$) et le benzène (C_6H_6) forment à l'état liquide des solutions idéales.

1. Donner une définition de l'enthalpie libre de mélange.

2. Etablir l'expression de l'enthalpie libre de mélange et en dédire celles de l'entropie de mélange et de l'enthalpie de mélange.

3. Quels doivent être ici les signes respectifs de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange ?

4. Quel est le volume final d'un mélange réalisé à partir de 8 cm^3 de benzène pur et 2 cm^3 d'éther pur ?