

## Thermodynamique Chimique- session 2

- 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,  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et on considèrera que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température.

Quelques données (éventuellement) utiles à 25°C :

constituant	Enthalpie molaire standard de formation $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Entropie molaire standard $S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH <sub>(g)</sub>	-235,1	282,7
H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	-241,8	188,7
C <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>	52,3	219,5

Quelques masses molaires en g.mol<sup>-1</sup>: H : 1,008 ; C : 12,011 ; O : 15,999

### Partie 1 : volumes molaires partiels d'un mélange eau-méthanol (9 pts)

1. a. Donner une définition du volume molaire partiel.

b. Donner l'expression du volume total d'un mélange binaire liquide 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 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 (cm <sup>-3</sup> )
	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 (CH<sub>3</sub>OH) à 25°C.

b. Pour chaque mélange, déterminez le volume molaire de celui-ci à 25°C.

c. De la même façon qu'une enthalpie, une enthalpie libre ou une entropie d'excès peuvent être définies, on définit le volume d'excès comme 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 2, 4 et 6. Que peut-on déduire du signe du volume d'excès ? Quel serait alors le signe de l'enthalpie d'excès ?

## Partie 2 : réduction du dioxyde d'étain (11 pts)

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



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

$$\Delta_r H^\circ (1200\text{ K}) = 76,3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ (1200\text{ K}) = 82,15\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

1. Etablir l'expression de l'enthalpie libre standard 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'oxyde 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.