

## 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 calculatrice non programmable est autorisé, celui d'une calculatrice 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 : mélange eau-méthanol en phase liquide (10 pts)

1. a. Donner une définition du volume molaire partiel. Quelle est la différence entre le volume molaire partiel et le volume molaire ?

b. Donner l'expression du volume total d'un mélange binaire 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  $25^\circ\text{C}$  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 ( $\text{cm}^3$ ) |
|-------------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------------|
|                   | 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               | 32,045                | 40,79                               |

a. A partir des données du tableau, déterminez les volumes molaires respectifs de l'eau et du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ .

b. Déterminez les volumes molaires à  $25^\circ\text{C}$  des mélanges 3 et 5.

c. Démontrer, par exemple en utilisant les résultats précédents, que les mélanges eau-méthanol ne constituent pas des solutions idéales à  $25^\circ\text{C}$ .

d. 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. Déterminez le volume d'excès pour les mélanges 3 et 5. Quel est le signe du volume d'excès et que peut-on déduire de ce signe ? Quel serait, notamment, le signe de l'enthalpie d'excès et que pourrait-on dire de la valeur des coefficients d'activité de l'eau et du méthanol ?

e. A partir des valeurs du volume molaire déterminées au b., comment pourrait-on déterminer la valeur des volumes molaires partiels respectifs de l'eau et du méthanol pour un mélange quelconque ? Il ne s'agit ici pas de le faire mais d'expliquer comment il faudrait s'y prendre.

## Partie 2 : équilibre d'estérification en phase vapeur (10 pts)

Soit la réaction d'estérification (2) observée lorsque l'on met en présence de l'éthanol avec de l'acide éthanoïque :



Cette réaction est souvent effectuée en phase liquide mais peut aussi être observée en phase gazeuse dès lors que la température est suffisamment élevée. Il est important de noter que la réaction d'estérification est athermique (son enthalpie de réaction est nulle). A 125°C, l'enthalpie libre de cette réaction est :  $\Delta_r G^\circ(398 \text{ K}) = -14,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

1. Déterminer la constante d'équilibre relatif à cette réaction à 125°C (prise dans le sens direct).

2. On place une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanoïque dans une enceinte indéformable de 100 L maintenue à 125°C.

a. Etablir un tableau d'avancement de la réaction où l'on indiquera les expressions des pressions partielles des différents constituants.

b. Déterminer la variance du système en détaillant le calcul, notamment en explicitant clairement les éventuelles relations restrictives.

c. Quelle est la pression totale dans l'enceinte ?

d. Déterminer la quantité de chacun des constituants à l'équilibre. En déduire le rendement de la réaction. Pourra-t-on augmenter le rendement en modifiant la température de la réaction ? Dans l'affirmative, faudra-t-il augmenter ou diminuer la température ?

3. La réaction d'estérification est une des rares réaction athermique (l'enthalpie de réaction est nulle, du moins à 25°C).

a. Dans quel sens se déplacera l'équilibre lors d'une augmentation de la pression dans l'enceinte ?

b. Dans quel sens se déplacera l'équilibre lors d'une augmentation de la température dans l'enceinte ?