

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 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 20 et 30°C, $\rho_{\text{acétone}} = 0,784 \text{ g.cm}^{-3}$

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

Partie A : équilibre d'estérification en phase vapeur (9 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 : $\Delta_r G^{\circ}(398 \text{ K}) = -14,14 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- Déterminer la constante d'équilibre relatif à cette réaction à 125°C (prise dans le sens direct).
- On place une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanoïque dans une enceinte indéformable de 100 L maintenue à 125°C.
 - Etablir un tableau d'avancement de la réaction où l'on indiquera les expressions des pressions partielles des différents constituants.
 - Déterminer la variance du système en détaillant le calcul, notamment en explicitant clairement les éventuelles relations restrictives.
 - Quelle est la pression totale dans l'enceinte ?
 - 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 ?

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

Partie 2 : bombe calorimétrique (6 pts)

On réalise, avec un excès d'oxygène, la combustion d'un échantillon d'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 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 la valeur en eau du calorimètre.

Partie 3 : enthalpie libre de mélange (5 pts)

L'éther ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) et le benzène (C_6H_6) forment à l'état liquide des solutions idéales en toutes proportions.

1. Rappeler la définition d'une solution idéale.
2. Donner une définition de l'enthalpie libre de mélange.
3. Etablir l'expression de l'enthalpie libre de mélange d'une solution idéale et en déduire celles de l'entropie de mélange et de l'enthalpie de mélange de cette même solution idéale.
4. Quels doivent être ici les signes respectifs de l'enthalpie libre et de l'entropie de mélange ? Justifiez votre réponse.
5. 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 ?