

CHIMIE DES SOLUTIONS
THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Examen session 2 (Durée 2 heures)

Les calculatrices sont interdites.

Les gaz seront considérés comme parfaits.

La pression de référence $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

La constante des gaz parfaits est environ : $R = \frac{25}{3} \text{ J.mol}^{-1}.\text{L}^{-1}$

Exercice 1 : Diagramme d'état du dioxyde de carbone

Dans un diagramme (P, T), on étudie le dioxyde de carbone au voisinage du point triple. Les courbes de sublimation et de vaporisation sont du type : $\ln P = a - \frac{b}{T}$

- 1- Représentez schématiquement le diagramme d'état du dioxyde de carbone présentant un point triple à 217 K sous $P = 5,0 \text{ bar}$. Nommez les trois zones de ce diagramme ainsi que les noms des courbes séparant ces zones.
- 2- A partir de l'expression de la différentielle du potentiel chimique :

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP,$$

retrouvez la relation de Clapeyron valable pour tout changement d'état noté 'trans' en indice

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trans}H}{T \cdot \Delta_{trans}V}$$

- 3- Intégrez cette relation dans le cas de la vaporisation ou de la sublimation et en déduire la relation de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P = a - \frac{\Delta_{trans}H}{RT}$$

- 4- On donne pour le dioxyde carbone l'équation des courbes de sublimation et vaporisation :

$$\ln P_{subl} = b - \frac{3164}{T} \quad \ln P_{vap} = c - \frac{1961}{T}$$

les pressions étant exprimées en bar et les températures en Kelvin.

Retrouver les valeurs de $\Delta_{vap}H^\circ(\text{CO}_2)$, $\Delta_{subl}H^\circ(\text{CO}_2)$ puis en déduire $\Delta_{fus}H^\circ(\text{CO}_2)$.

Exercice 2 : Enthalpies de réaction

La question 4 est indépendante des 3 premières questions.

Les alcools (liquide à température ambiante) ont pour formule brute $C_nH_{2n+1}OH$.

- 1- Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion complète de l'éthanol ($n=2$) en précisant les états physiques à 300 K.
- 2- En utilisant les enthalpies de formation données ci-dessous, exprimer puis calculer, à 300 K, l'enthalpie standard de combustion $\Delta_c H^\circ$. En déduire, à 300 K, l'énergie interne de combustion de l'éthanol $\Delta_c U^\circ$.
- 3- Déterminer la quantité de chaleur libérée lors de la combustion complète de 80 g d'éthanol, cette combustion étant réalisée à pression constante. Déterminer la quantité nécessaire de dioxygène pour réaliser cette combustion complète.
- 4- L'éthanol subit une réaction de déshydratation (perte d'une molécule d'eau) et donne de l'éthène C_2H_4 (à l'état gazeux).
 - a- Ecrire l'équation bilan de la réaction de déshydratation à 400 K.
 - b- Ecrire les formules développées de l'éthanol et de l'éthène.
 - c- A partir des enthalpies standard de dissociation des liaisons données ci-dessous, calculer l'enthalpie standard de déshydratation de l'éthanol à 400 K. On écrira un cycle pour justifier l'expression littérale.

Données :

Masse molaire de l'éthanol : $M = 80 \text{ g.mol}^{-1}$

$T_{eb.}(\text{Ethanol}) = 77 \text{ }^\circ\text{C}$

$\Delta_{vap}H^\circ(C_2H_5OH) = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpies de formation :

A 300 K :	Ethanol (l)	CO₂ (g)	H₂O (l)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-235	-395	-285

Données à 400 K : Enthalpies standard de dissociation de liaison :

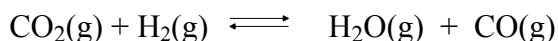
$\Delta_{diss}H^\circ(C-H) = 413 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_{diss}H^\circ(C-C) = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{diss}H^\circ(C-O) = 358 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_{diss}H^\circ(C=C) = 610 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_{diss}H^\circ(O-H) = 463 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 3 : Equilibre chimique

Dans une enceinte indilatable de volume total $V = 10 \text{ L}$, on considère la réaction :



dans laquelle tous les constituants sont à l'état gazeux à 300 K.

- 1- Définir, puis calculer la variance du système dans les 2 cas suivants :
 - a. réactifs seuls initialement introduits en proportions quelconques.
 - b. réactifs seuls initialement introduits en proportions stoechiométriques.
- 2- Calculer, à 300 K, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. Commenter leurs signes.
- 3- En déduire l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction à 300 K.
- 4- Déterminer la constante d'équilibre de ce système à 300 K
- 5- On place dans cette enceinte 1,0 mole de CO_2 et 1,0 mole de H_2 et on laisse l'équilibre s'établir.
 - a- Faire un tableau d'avancement.
 - b- Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles, puis en fonction de l'avancement.
 - c- Calculer l'avancement à l'équilibre ξ_{eq} .
 - d- Comparez la pression totale à l'état initial et à l'état d'équilibre.
- 6- Déterminer, en la justifiant, l'influence sur cet équilibre :
 - a. d'une élévation isobare de la température.
 - b. d'une augmentation isotherme de la pression.
 - c. de l'introduction de H_2 à T et V constants.
 - d. de l'introduction d'un gaz inactif à T et P constants.

Dans les 2 derniers cas, justifier en utilisant le quotient de réaction Q.

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard à 300 K :

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-380	210
$\text{H}_2(\text{g})$		130
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-250	190
$\text{CO}(\text{g})$	-110	200

Données numériques :

x	-2	-1	0	1	2
e^x	0,15	0,40	1	2,7	7,4

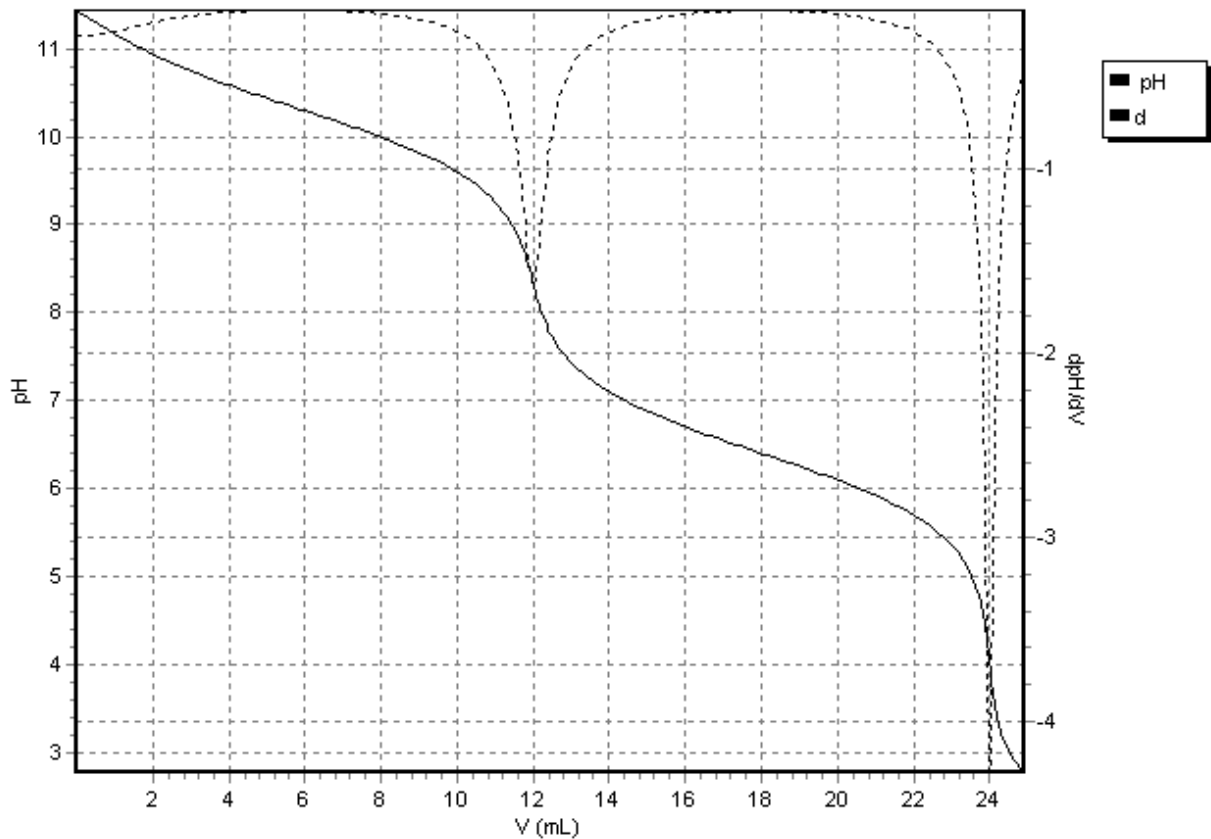
$$\sqrt{0,15} = 0,4$$

Exercice 4 : Titrage pH métrique d'une solution d'ions carbonate

On se propose de doser une solution de carbonate disodique ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) par l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$).

On dose 10 mL d'une solution de carbonate disodique additionné de 20 mL d'eau distillée, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On obtient la courbe ci-dessous :



- 1- On observe en fin de dosage un dégagement gazeux. Interpréter ce phénomène.
- 2- Ecrire les équation-bilans des réactions de titrage. Donner leur constante d'équilibre.
- 3- Commenter l'allure de la courbe de titrage.
- 4- Déterminer graphiquement les valeurs V_{e1} et V_{e2} des volumes équivalents. Calculer le rapport V_{e2}/V_{e1} . Commenter.
- 5- Déterminer la concentration C_B de la solution en carbonate disodique.
- 6- Est-il possible de déterminer graphiquement les valeurs des pK_{a1} et pK_{a2} ? Pour quels volumes? Justifier votre réponse.
- 7- Quel(s) indicateur(s) colorés peut-on utiliser pour suivre ce dosage? Justifier. Peut-on utiliser plusieurs indicateurs ensemble?

Données :

Constantes d'acidités à 25°C :

$$pK_{a1} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$$

$$pK_{a2} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,4$$

Zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Bleu de bromothymol

(jaune) $6,0 < \text{pH} < 7,6$ (bleu)

Phénolphthaléine

(incolore) $8,2 < \text{pH} < 10$ (violet)

Vert de bromocrésol

(jaune) $3,8 < \text{pH} < 5,4$ (bleu)

Hélianthine

(rouge) $3,1 < \text{pH} < 4,4$ (jaune)