

Physique II – Thermodynamique

Exercices 12

PROBLÈME I DISTILLATION 1

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur du mélange eau-éthanol est représenté Figure 2.

1. Nommer les 2 courbes
2. Donner les états du mélange dans chacune des 3 zones.
3. Nous chauffons un mélange de fraction molaire 20% en éthanol. A quelle température apparaît la première bulle de vapeur ?
4. Quelle est la composition de cette bulle de vapeur ?
5. Nous chauffons maintenant un autre mélange composé de 60% d'eau. Quelle est la composition de cette nouvelle bulle de vapeur ?

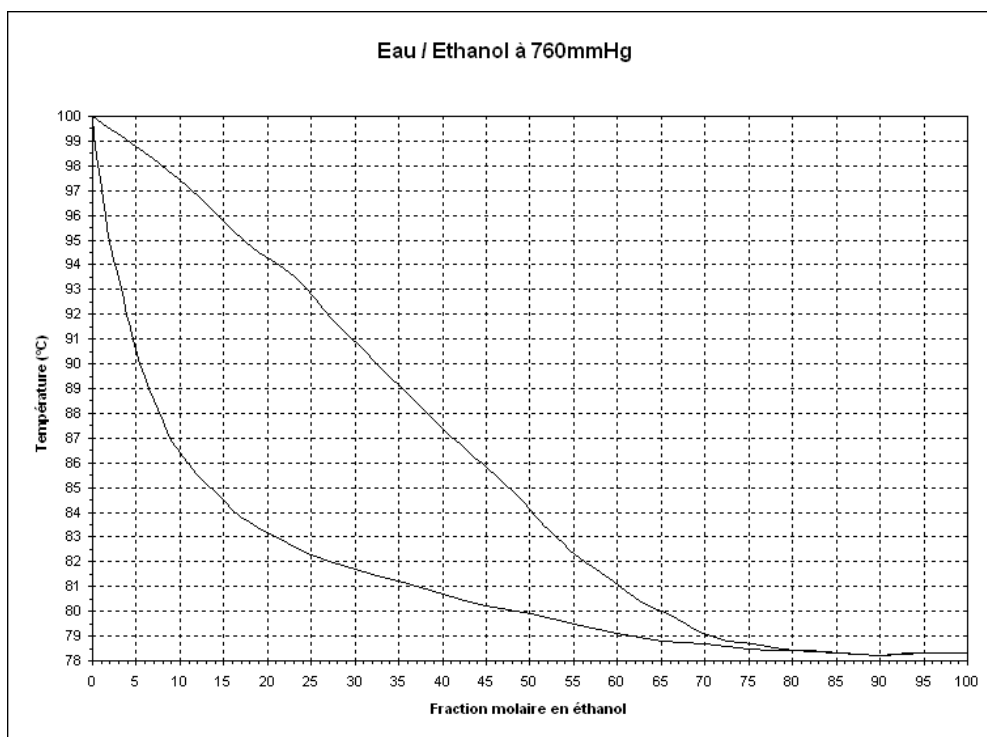
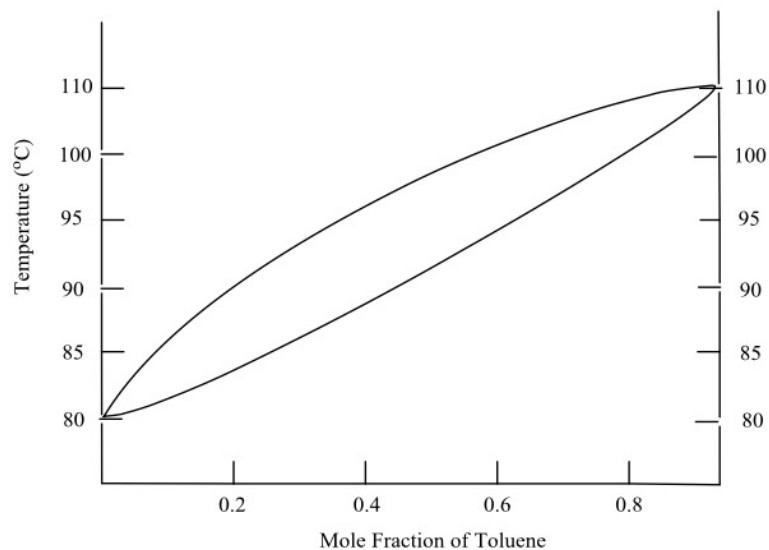


FIG. 1. Diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

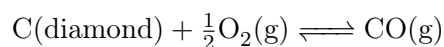
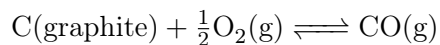
PROBLÈME II DISTILLATION 2

Considérez un mélange idéal de toluène (methylbenzene, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) et de benzène (C_6H_6). En partant d'un mélange composé à 50 % de toluène et 50% de benzène, quelle est la composition de la vapeur au point d'ébullition? Combien d'étapes sont nécessaires afin d'obtenir un enrichissement de $>90\%$ de benzène ? On fait la solution en utilisant le diagramme d'équilibre de liquide-vapeur donné ci-dessous.



PROBLÈME III POLYMORPHE DE CARBONE

L'élément carbone (C) se présente dans la nature sous deux formes polymorphes différentes, selon les conditions extérieures (pression et température). Ces formes sont le graphite, à structure hexagonale, et le diamant, à structure isométrique. Calculer l'enthalpie d'oxydation de ces deux polymorphes à 1000K



Données:

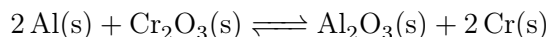
- $\Delta_f H^\ominus(\text{diamond})$ à 25°C : 1.5 kJ.mol^{-1}
- C_p^\ominus en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:
 - $C(\text{graphite})$: $0.11 + 38.94 \cdot 10^{-3} \text{ T} - 1.48 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2} - 17.38 \cdot 10^{-6} \text{ T}^2$
 - $C(\text{diamond})$: $9.12 + 13.22 \cdot 10^{-3} \text{ T} - 6.19 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2}$

PROBLÈME IV ENTHALPIE DE RÉACTION

Un récipient adiabatique contient 1000 g d'aluminium liquide à 700°C . Calculer la masse de Cr_2O_3 à température ambiante, qui, lorsqu'elle est ajoutée à l'aluminium liquide (avec lequel elle réagit pour former du Cr et du Al_2O_3), élève la température du mélange résultant du Al_2O_3 , du Cr_2O_3 et du Cr à 1600 K.

Calculer les valeurs suivantes:

1. l'enthalpie de la réaction chimique suivante à 298K



2. l'enthalpie de la réaction chimique ci-dessus à 973K
3. la chaleur nécessaire pour chauffer 1 mol de Cr_2O_3 de 298 K à 973 K
4. la chaleur nécessaire pour chauffer 1 mol de Cr_2O_3 de 973 K à 1600 K
5. la chaleur nécessaire pour chauffer 1 mol de Al_2O_3 de 973 K à 1600 K
6. la chaleur nécessaire pour chauffer 1 mol de Cr de 973 K à 1600 K
7. la quantité de Cr_2O_3

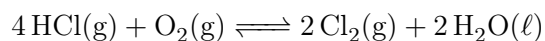
Données:

- $\Delta_f H^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3)$ à 25°C : $-1675.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ à 25°C : $-1134.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- C_p^\ominus en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

- $C(\text{Al(s)}) : 20.67 + 12.38 \cdot 10^{-3} \text{ T}$
- $C(\text{Al(l)}) : 31.76$
- $C(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) : 106.6 + 17.78 \cdot 10^{-3} \text{ T} - 28.53 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2}$
- $C(\text{Cr(s)}) : 24.43 + 9.87 \cdot 10^{-3} \text{ T} - 3.68 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2}$
- $C(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})) : 119.37 + 9.30 \cdot 10^{-3} \text{ T} - 15.65 \cdot 10^5 \text{ T}^{-2}$
- $T_{\text{fusion}}(\text{Al}) : 934 \text{ K}$
- $M_{\text{Cr}_2\text{O}_3} : 151.99 \text{ g.mol}^{-1}$
- $M_{\text{Al}} : 27 \text{ g.mol}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{fusion}}^{\ominus}(\text{Al}) : 10.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

PROBLÈME V ENTHALPIE, ENTROPIE ET ÉNERGIE DE GIBBS

(a) Calculer l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre standard de la réaction suivante à 298 K.



(b) Discuter la dépendance de l'équilibre sur les différents réactifs.

(c) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

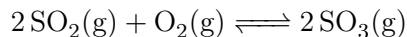
(d) Esquisser le graphique de Van't Hoff pour cette réaction.

Utiliser les valeurs standards suivantes :

	$\Delta_f H^{\ominus} [\text{kJ/mol}]$	$S^{\ominus} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
HCl(g)	−92.3	186.91
O ₂ (g)	0	205.138
Cl ₂ (g)	0	223.07
H ₂ O(l)	−285.83	69.91

PROBLÈME VI PRINCIPE DE LE CHATELIER

12 g de SO_3 , 5 g de O_2 et 8 g de SO_2 sont mélangés dans un récipient de 5 ℓ à 973 K.



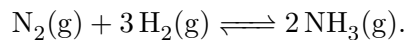
La constante d'équilibre de la réaction, K_C , est 280 ℓ/mol à la température de l'expérience.

- (a) Est-ce que le système est à l'équilibre ? Si non, dans quelle direction évoluera-elle ?
- (b) Une fois l'équilibre atteint, dans quelle direction évoluera la réaction si
 - Le système est chauffé.
 - La pression du système est augmentée.
 - La quantité de SO_2 est augmentée.
- (c) Est-ce que le résultat de la question 2 est identique selon que la pression soit augmentée par une diminution du volume ou par l'ajout d'un gaz inerte dans le récipient ? Si oui, justifiez ; si non, quelles seront les différences ?

Données : $\Delta_f H^\ominus(\text{SO}_3) = -395.7 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta_f H^\ominus(\text{SO}_2) = -296.8 \text{ kJ/mol}$

PROBLÈME VII PROCÉDÉ HABER

Le procédé Haber a été développé en 1910 pour la synthèse de l'ammoniac selon la réaction :



La réaction est effectuée entre 150 et 250 bar à 773 K, où la constante d'équilibre est de $1.45 \cdot 10^{-5}$.

- (a) Quelle est $\Delta_r G^\ominus(773\text{K})$ pour cette réaction ?
- (b) Quelle est $\Delta_r G(773\text{K})$ pour N_2 à 50 bar, H_2 à 150 bar et NH_3 à 30 bar (les pressions données sont des pressions partielles) ?
- (c) Dans quelle sens la réaction se déroule-t-elle spontanément ?