

**Thermochimie**  
**Calculatrice autorisée, sans document**  
**S6CHTHERM 2<sup>ième</sup> semestre 1<sup>ère</sup> session**  
**2011**  
**Durée 2h00**

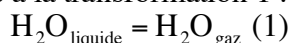
*Dans tout l'exercice, vous vous efforcerez de donner les résultats numériques avec un nombre cohérent de chiffres significatifs*

I L'élevation ébulliométrique

- 1) Sans démonstration, donnez l'expression de la variation du potentiel chimique avec la pression à température constante.
- 2) Exprimez le potentiel chimique de l'eau liquide pure, en fonction de la température T (et éventuellement de la pression P).
- 3) Que devient ce potentiel chimique si on ajoute un soluté, la solution sera considérée comme idéale. Vous définirez le ou les paramètres introduit (s)
- 4) Dans le cas général, en fonction de la notion de potentiel chimique définir la variation d'enthalpie libre standard de réaction.

Dans la suite du problème, la pression sera fixée à un bar, on supposera que 1 bar est égal à une atmosphère, les gaz sont parfaits.

On s'intéresse dans un premier temps à la transformation 1 :



- 5) Montrer en utilisant la notion de variance que la température de l'équilibre est fixée. Donnez sa valeur notée  $T_{\text{eq}1}$ .
- 6) Exprimez l'affinité chimique de la réaction (1), à quelle condition l'équilibre est-il réalisé ?
- 7) En déduire, la variation d'entropie standard  $\Delta_r S^\circ$  de la réaction 1. Discutez son signe.  
On donne l'enthalpie standard de la réaction 1, à toutes températures :  
 $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 41000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Au système  $\text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$  en équilibre on ajoute du chlorure de sodium. Le chlorure de sodium est miscible dans l'eau liquide mais quasiment pas volatil.

- 8) Exprimez le potentiel chimique de l'eau liquide en faisant apparaître la fraction molaire du chlorure de sodium noté  $x_{\text{NaCl}}$ , la solution sera toujours considérée comme idéale.
- 9) Exprimez la température  $T'_{\text{eq}1}$  à équilibre du mélange ainsi réalisé,
- 10) Cette température est elle supérieure, inférieure ou égale à  $T_{\text{eq}1}$  ? justifiez bien sur

Masses molaires :

Cl :  $35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  Na :  $23,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  O :  $16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  C :  $12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  H :  $1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

II Diagramme binaire liquide vapeur Eau Ammoniac

On donne en annexe le diagramme binaire liquide-vapeur eau-ammoniac.

- 1) Indiquez les différentes phases présentes dans les différentes parties du diagramme.
- 2) Nommez les deux courbes du diagramme. Quel le composé le plus volatil ? Justifiez.
- 3) Qu'est ce qu'un mélange azéotrope ? la solution eau-ammoniac vous semble t elle idéale ? Justifiez.

À  $20^\circ\text{C}$ , on dispose d'une bouteille d'un litre de solution d'ammoniac « commerciale ». Elle présente deux phases.

- 4) Quelle est la fraction massique d'ammoniac présent dans la phase liquide de cette bouteille ?  
 5) On ouvre la bouteille, quelle est la fraction massique d'ammoniac des vapeurs qui se dégagent ?

Après quelques semaines d'utilisation, la solution s'est « éventée », un étudiant dose l'ammoniac de cette vieille bouteille et trouve qu'elle contient 150 g d'eau pour 50 g d'ammoniac.

- 6) À quelle température va bouillir cette solution ?  
 7) Quelle sera alors la fraction massique en ammoniac du gaz qu'il recueille dans une bouteille ?

Il sort boire un café, il laisse son matériel sans surveillance quand il revient, il constate que la température dans le local de préparation (à peu près 80 m<sup>3</sup>) est stabilisée à 50°C.

- 8) Calculez la masse de liquide et donnez sa fraction molaire en ammoniac.  
 9) Calculez la masse de vapeur et donnez la masse d'ammoniac contenue dans l'atmosphère de la salle de préparation.

### VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

la fiche toxicologique de l'ammoniac est en partie reproduite ici :

Des VLEP contraignantes dans l'air des locaux de travail ont été établies au niveau français pour l'ammoniac anhydre (art. R. 231.58 du Code du travail) :

- 10 ppm soit 7 mg/m<sup>3</sup> (8 h) ;
- 20 ppm soit 14 mg/m<sup>3</sup> (court terme).

- 10) L'étudiant peut-il rentrer dans la salle sans risque majeur ?

## III Dissociation du pentachlorure de phosphore

On étudie l'équilibre en phase gazeuse:



- 1) Quelle est la variance de cet équilibre dans le cas le plus général.  
 On étudie la dissociation de « a » mol de PCl<sub>5</sub> pur au départ.  
 2) Que devient la variance ?  
 3) La pression du système et la température sont fixées. Que peut-on en déduire en rapport avec l'équilibre chimique ?

À 490 K, sous une pression P = 1 bar, le taux de conversion du pentachlorure pur, est  $\alpha = 0,498$ .

- 4) Écrire l'Affinité chimique du système.  
 5) Établir le tableau d'évolution du système chimique  
 6) En déduire la valeur de la constante K d'équilibre à 490 K.  
 7) À Pression constante 1 bar et température constante 490 K, on introduit un peu de gaz inerte dans le système chimique à équilibre. Dans quel sens la réaction évolue t elle ?  
 8) On reprend l'équilibre obtenu sous la pression 1 bar et la température de 490 K, on ajoute cette fois  $\frac{a}{100}$  mol de dichlore. En calculant la valeur de l'affinité chimique après cet ajout, concluez quant à l'évolution de la réaction.

Données:

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

Nom :

Prénom :

ANNEXE

Diagramme binaire liquide vapeur Eau Ammoniac

