

TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique 02 : Application du second principe

Level 1

Exercice 01 : Volume molaire d'un corps pur

Comparer le volume molaire du mercure, liquide de masse volumique $\rho = 13,6 \text{ g/cm}^3$ au volume molaire du diazote, assimilable à un gaz parfait à 298K sous 1 bar.

Données : $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g/mol}$ et $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$

Exercice 02 : Potentiel chimique et pression

1) Rappeler la relation donnant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée.

2) Exprimer $\mu(298\text{K}, P) - \mu^\circ(298\text{K})$ pour le cyclohexane liquide à 298 K en fonction de la pression P, en admettant que le volume molaire du cyclohexane liquide est indépendant de la pression.

3) Faire l'application numérique pour $P = 50,0 \text{ bar}$. Conclure.

Données pour le cyclohexane liquide à 298 K :

- masse volumique (supposée indépendante de la pression) : $\rho = 0,655 \text{ g.cm}^{-3}$

Exercice 03 : Calcul des pressions de vapeur saturantes

Calculer à 298,15 K les pressions de vapeur saturantes du tétrachlorométhane CCl_4 liquide et de l'eau liquide.

Données à 298,15 K :

$$\mu^\circ(\text{CCl}_4, \text{l}) = -68,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\mu^\circ(\text{CCl}_4, \text{g}) = -64,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237,178 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228,589 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Level 2

Exercice 04 : Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés α et β : la température de transition est de $95,5\text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 bar. Dans ces conditions de température et de pression, la différence d'entropie molaire $S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha) = 7,87\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la différence de volume molaire $V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0,8\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces deux différences seront supposées indépendantes de T.

- 1) Donner, pour un corps pur, l'expression de dm en fonction de P et T.
- 2) Préciser la variété stable à $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- 3) Calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression s'accroît de 10 bar.

Exercice 05 : Mélange benzène-toluène

Le benzène et le toluène sont deux hydrocarbures aromatiques, liquides à 25°C , de formules brutes respectives C_6H_6 et C_7H_8 . Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal.

On réalise le mélange, à 25°C , de 234g de benzène et de 184g de toluène.

Données : $M(\text{H}) = 1\text{ g/mol}$ et $M(\text{C}) = 12\text{ g/mol}$.

- 1) Exprimer le potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide purs sous 1 bar.
- 2) Exprimer de même le potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide dans le mélange, toujours sous 1 bar.
- 3) Pour une fonction X, on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{\text{mél}}X = X_{\text{après le mélange}} - X_{\text{avant le mélange}}$. Déterminer $\Delta_{\text{mél}}G$, $\Delta_{\text{mél}}S$ et $\Delta_{\text{mél}}H$ lors du mélange de ces deux hydrocarbures à 25°C sous 1 bar. Conclure.

Level 3

Exercice 06 : Solubilité du diiode

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Masses molaires atomiques: $M(\text{H}) = 1\text{ g/mol}$; $M(\text{C}) = 12\text{ g/mol}$; $M(\text{O}) = 16\text{ g/mol}$

1) On considère une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1). En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

- du potentiel chimique du soluté, en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires ;
- du potentiel chimique du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires ;
- du potentiel chimique du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard défini par référence au corps pur liquide.

2) Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C vaut $s = 1,36\cdot 10^{-3}\text{ mol/L}$, en déduire

les valeurs des deux potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode. Le potentiel chimique standard du diiode solide est égal à 0.

3) On réalise, à 25°C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $c_{2,org} = 7,40 \cdot 10^{-2}$ mol/L.
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre $V_0 = 100$ mL de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration égale à $1,24 \cdot 10^{-2}$ mol/L. L'équivalence de la réaction de dosage $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ est observée à $V_{eq} = 13,7$ mL.

a) Déterminer la concentration $c_{2,aq}$ du diiode dans la phase aqueuse.

b) À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans le tétrachlorométhane.

4) Calculer la solubilité du diiode dans le tétrachlorométhane.

Exercice 07 : Etude thermodynamique du dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

1) Un système fermé est composé d'un corps pur sous deux phases (1) et (2), à température et pression constantes.

a) Exprimer l'enthalpie libre G de ce système en fonction des potentiels chimiques de A dans les deux phases, μ_1 et μ_2 , et des quantités de matière respectives n_1 et n_2 .

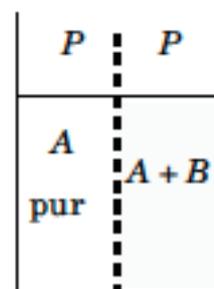
b) Quelle propriété possède G lorsque le système est à l'équilibre ? En déduire une relation entre μ_1 et μ_2 à l'équilibre.

c) Lorsque cette condition n'est pas réalisée, dans quel sens le système évolue-t-il ?

2) On étudie le système suivant à l'état liquide et à la température T constante :

- compartiment (1) : solvant A pur,
- compartiment (2) : mélange idéal de A et de B.

Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi perméable, qui laisse passer uniquement les molécules du solvant A. La même pression P règne au-dessus des deux compartiments.



a) Donner l'expression du potentiel chimique de A en fonction de son potentiel chimique standard μ_A° dont on rappellera la définition et de sa fraction molaire x_A dans le mélange. Cette expression est-elle rigoureuse ?

On montre que, s'il faut tenir compte de la pression P au-dessus du système, cette expression doit être remplacée par : $\mu_A = \mu_A^\circ + V_{mA} (P - P^\circ) + RT \cdot \ln(x_A)$ où V_{mA} désigne le volume molaire de A, considéré comme constant. On adoptera cette expression dans la suite.

b) Montrer que le système ne peut être en équilibre et indiquer son sens d'évolution.

c) On suppose maintenant qu'on crée des conditions de pression différentes : P_1 au-dessus du compartiment (1) et P_2 au-dessus de (2) ; on appelle *pression osmotique* Π la valeur particulière de $\Pi = P_2 - P_1$ qui permet au système de rester à l'équilibre.

Exprimer Π en fonction de x_B , fraction molaire de B dans le mélange (2) et de V_{mA} . En considérant que dans le mélange (2), $x_B \ll 1$, montrer que $\Pi = RTC_B$, où C_B désigne la concentration molaire de B dans le compartiment (2), et généraliser au cas où la solution renferme plusieurs espèces dissoutes.

d) Calculer Π pour une solution aqueuse de chlorure de sodium à 0,6 mol/L à 20°C. On donnera la réponse en pascals puis en bars.

3) Qu'observe-t-on si on impose une pression P_2 telle que $P_2 - P_1$ soit supérieure à Π ?

En déduire le principe du procédé de dessalement de l'eau de mer par *osmose inverse* qui se développe actuellement dans de nombreux pays du Sud parce qu'il est peu coûteux en énergie. Quelles limitations voyez-vous à ce procédé ?

Level 4

Exercice 08 : Potentiel chimique du dioxyde de carbone

On considère un domaine de température et de pression dans lequel le dioxyde de carbone est gazeux.

1) Pour de basses pressions, CO_2 est assimilé à un gaz parfait.

a) Établir l'expression du potentiel chimique $\mu^*(T, P)$ en fonction du potentiel chimique standard, $\mu^0(T)$ et des conditions (P,T).

b) Déterminer l'activité du dioxyde de carbone et la calculer pour $T = 333$ K et $P = 20,0$ bar.

2) Le dioxyde de carbone est en réalité plus compressible que le gaz parfait. Son volume molaire mesuré dans les conditions (P,T) se met sous la forme : $V_m^* = \frac{RT}{P} - \varphi(T, P)$.

a) Montrer que le potentiel chimique de ce gaz réel vérifie dans les conditions (P,T) :

$$\mu_{GR}^* - \mu_{GP}^* = - \int_{p^0}^P \varphi \, dP$$

b) On note $\mu_{GR}^* - \mu_{GP}^* = RT \ln \gamma$ où γ est dit coefficient d'activité. Déterminer le coefficient d'activité du gaz réel.

c) La mesure du volume molaire du dioxyde de carbone à $T = 333$ K donne :

P (bar)	13	35	54
V_m (cm ³ /mol)	2000	667	400

Proposer une méthode graphique pour estimer le coefficient d'activité γ du dioxyde de carbone à $T = 333$ K et $P = 20,0$ bar.