

# 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  $\text{CCl}_4$  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  $\alpha$  et  $\beta$  : 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  $25^\circ\text{C}$ , de formules brutes respectives  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_7\text{H}_8$ . Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal.

On réalise le mélange, à  $25^\circ\text{C}$ , 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  $25^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$  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,  $\mu_1$  et  $\mu_2$ , et des quantités de matière respectives  $n_1$  et  $n_2$ .

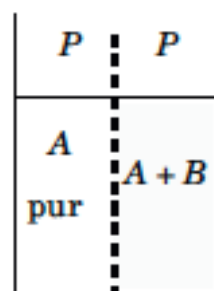
b ) Quelle propriété possède  $G$  lorsque le système est à l'équilibre ? En déduire une relation entre  $\mu_1$  et  $\mu_2$  à l'équilibre.

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  $\mu_A^\circ$  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*  $\Pi$  la valeur particulière de  $\Pi = P_2 - P_1$  qui permet au système de rester à l'équilibre.

Exprimer  $\Pi$  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  $\Pi$  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  $\Pi$  ?

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  $\gamma$  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 <sup>3</sup> /mol) | 2000 | 667 | 400 |

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