

Second et troisième Principe de la thermodynamique

- Exprimer le potentiel chimique :
 - du propane gazeux dans un mélange de gaz parfaits propane-méthane à T et P ;
 - de l'eau liquide dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à T et P ;
 - de l'argent solide dans un mélange idéal solide argent-or à T et P.
- Un récipient de volume $V_0 = 1,0$ L et à la température $T = 25$ °C contient 10 mmol de monoxyde de carbone CO(g) et 20 mmol de dioxyde de carbone CO₂(g). Calculer l'enthalpie libre G du système en considérant les gaz comme étant parfaits.
Données à 298 K :

	CO(g)	CO ₂ (g).
μ°	-137 kJ · mol ⁻¹	-394 kJ · mol ⁻¹
- Un récipient calorifugé est séparé en deux compartiments de volumes V_1 et V_2 . Le premier contient un gaz A à la température T sous la pression P_1 ; le second un gaz B à T sous P_2 . On enlève la paroi de séparation. Quelles sont les variations de G, S et H de ce mélange réalisé à T constante ?
A et B sont considérés comme deux gaz parfaits.
A.N. $V_1 = V_2 = 10$ L ; $T = 300$ K, $P_1 = 2$ $P_2 = 1$ bar.
- Limite programme
Un gaz réel a pour équation d'état réduite : $P(v - b) = RT$, b étant une constante et v le volume molaire du gaz réel.
Par définition pour un gaz réel : $\mu_{GR}^*(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln[f/P^\circ]$.
f est la fugacité du gaz ; c'est une pression "corrigée" telle que $f = \Phi \cdot P$ où Φ est le coefficient de fugacité.
 - Établir l'expression du potentiel chimique de ce gaz et celle du coefficient de fugacité.
 - Pour NH₃, $b = -261$ mL.mol⁻¹. Calculer le coefficient de fugacité à 298 K quand $P = 1,00$ puis 100 bars.
 - Pour N₂, $b = -9,16 \cdot 10^{-6}$ m³.mol⁻¹. Calculer le coefficient de fugacité à 273 K et 50,0 bars.
 - Commenter les résultats de b) et c).
- On considère le système constitué par une mole d'eau liquide et une mole d'eau vapeur à $T = 298$ K et $P = P^\circ = 1$ bar.
 - Ce système est-il à l'équilibre ?
 - Prévoir son sens d'évolution.*Données à 298 K :*

	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)
μ°	-228,6 kJ · mol ⁻¹	-237,2 kJ · mol ⁻¹
- On se propose d'établir la loi de Henry pour la dissolution de Cl₂.
 - Le dichlore étant considéré comme un gaz parfait, exprimer son potentiel chimique en phase gaz.
 - La solution contenant le dichlore dissout étant considérée comme idéale, exprimer le potentiel chimique de Cl₂, l'état de référence étant la solution infiniment diluée extrapolée à $C^\circ = 1$ mol.L⁻¹.
 - En déduire une relation reliant $C(\text{Cl}_2)$ et $P(\text{Cl}_2)$. Exprimer $k(T)$.
 - À température constante, quelle est l'influence de la pression sur la solubilité du gaz.
 - Sachant que de $[\text{Cl}_2] = 0,1$ mol.L⁻¹ à 25 °C si $P(\text{Cl}_2) = 1$ bar, calculer la valeur de k.

7. Exercice à faire à la suite de du précédent !
- Calculer la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau sous 1 bar, connaissant sa constante de Henry à 25 °C : $K_H = 1,67 \cdot 10^8$ Pa.
 - L'air contient en moyenne 0,033 % de ce gaz en volume. En déduire la concentration moyenne du dioxyde de carbone dans 1 kg d'eau en équilibre avec l'atmosphère.

8. Propriétés colligatives

Expériences

Par refroidissement, les cristaux de glace se forment à

L'ébullition se produit à

eau pure

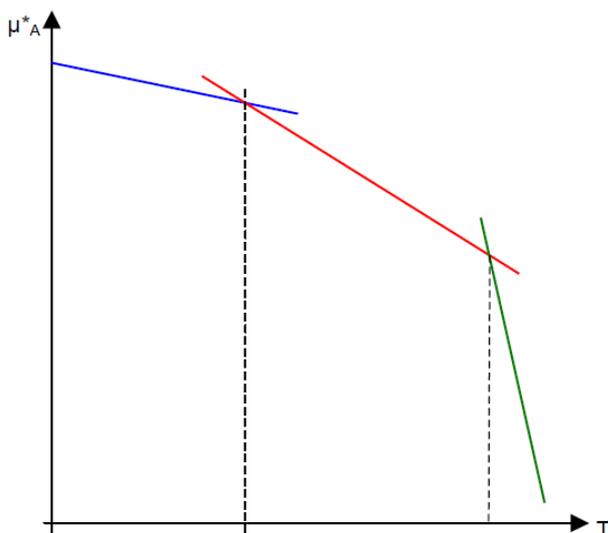
0°C

100°C

eau salée

< 0°C

> 100°C



Selon la quantité de sel introduite, on peut ne pas obtenir la formation de glace avant -16°C . Si on isole les cristaux de glace, on constate qu'ils sont constitués d'eau douce, et donc de H_2O pure.

De même lors de l'ébullition, la température peut s'élever jusqu'à 104°C et si on recueille la vapeur produite par condensation, c'est de l'eau douce, soit H_2O pure.

Interpréter à l'aide du graphe ci-dessous où A représente H_2O pure.

Aide au raisonnement :

- Pourquoi les courbes ont-elles été assimilées à des portions de droite ? Quelles sont les hypothèses faites pour ce tracé ?
 - Que valent les températures relevées par les pointillés ? Justifier.
 - Tracer le potentiel chimique du solvant H_2O liquide lorsqu'on y a dissous un soluté B, en justifiant l'allure donnée.
 - En déduire la température d'ébullition de la solution mélange, si l'ébullition fournit du A pur ? En déduire pour la température de fusion de la solution mélange, si les cristaux formés sont du A pur ? Donnez des exemples concrets dans la vie courante de l'intérêt de ces deux phénomènes.
 - Les effets sur les températures de fusion et d'ébullition sont-ils symétriques ? Pourquoi ?
9. Considérons un mélange liquide idéal à la température T formé de n_1 moles de constituant A_1 et n_2 moles de constituant A_2 .
- Établir l'expression de l'enthalpie libre G_m du mélange en fonction des quantités de matière n_i et des potentiels chimiques standard μ_i° . Montrer que G_m s'écrit sous la forme suivante ou le terme $G_{1,2}$ est qualifié d'enthalpie libre de mélange :

$$G_m = n_1 \cdot \mu_1^\circ + n_2 \cdot \mu_2^\circ + G_{1,2}$$
 - Donner l'expression de l'entropie S_m du mélange idéal. En procédant comme à la question 1. et en notant S_1° et S_2° les entropies molaires standard des constituants 1 et 2, identifier $S_{1,2}$ l'entropie de mélange telle que :

$$S_m = n_1 \cdot S_1^\circ + n_2 \cdot S_2^\circ + S_{1,2}$$
 - Montrer que le mélange idéal de deux liquides s'effectue sans enthalpie de mélange c'est-à-dire que $H_{1,2} = 0$.