

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE

Chapitre 2 : Application du second principe à la transformation chimique

Exercice 1 : Vrai ou faux ?

→ L'enthalpie libre G d'un système en évolution spontanée à T, P fixées ne peut qu'augmenter.

→ La différentielle de l'enthalpie libre d'un système de composition fixée s'écrit :

$$dG = -S dT + P dV$$

→ Le potentiel chimique d'un constituant A_i en mélange est défini comme :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

→ Le potentiel chimique d'un gaz parfait au sein d'un mélange de gaz parfait a pour expression :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

→ Le potentiel chimique d'un constituant liquide pur à T et P est plus élevé que celui de ce même constituant liquide dans un mélange idéal à T et P .

Exercice 2 : Applications directes du cours

1) Exprimer le potentiel chimique :

a) Du propane gazeux dans un mélange parfait propane-méthane à T et P

b) De l'eau liquide dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à T et P

c) De l'argent solide dans un mélange idéal solide argent-or à T et P

2) On considère un système à T, P au sein duquel l'eau liquide pure est en équilibre avec l'eau vapeur pure. Écrire la relation existant entre les potentiels chimiques de ces deux espèces à l'équilibre.

3) Un récipient contient 10 mmol de monoxyde de carbone $CO(g)$ et 20 mmol de dioxyde de carbone $CO_2(g)$. Le volume de l'enceinte vaut $V_0 = 1,0 \text{ L}$ et la température est de 25°C .

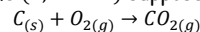
On donne $\mu_{CO(g)}^0 = -137 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu_{CO_2(g)}^0 = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C .

Calculer l'enthalpie libre G du système en considérant les gaz parfaits.

Exercice 3 : Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange

On considère le système constitué par une mole de dioxygène gazeux sous $T, P = P^0$ et de x moles de carbone solide.

Il se produit la réaction isobare, isotherme ($T, P = P^0$) supposée totale (on suppose $x < 1$) :



1) Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état initial.

2) Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état final, puis la variation d'enthalpie libre ΔG en fonction des $\mu_i^0(T), T$ et x .

3) En déduire la variation d'entropie du système ΔS .

Exercice 4 : Etude de la surfusion

On se propose d'interpréter la manipulation suivante : « A la fin d'une réaction organique, on veut isoler un produit solide dans les conditions usuelles de température et de pression. On conseille alors de refroidir le système, mais souvent le produit ne cristallise pas. Il reste métastable à l'état liquide, c'est

le phénomène de surfusion. Pour le faire cesser, il est conseillé de frotter avec un agitateur en verre sur les parois. Le produit cristallise alors. »

1) On considère un système fermé en contact avec une atmosphère de pression P_e et de température T_e . On envisage une évolution infinitésimale quelconque (réversible ou non) au cours de laquelle le système échange l'énergie thermique δQ et le travail mécanique δW avec l'atmosphère.

a) En écrivant les deux principes, exprimer dU et dS .

b) On pose $G^* = U + P_e V - T_e S$. Montrer que $dG^* \leq 0$. Commenter.

2) Dans le site, le système est en équilibre mécanique ($P = P_e$) et thermique ($T = T_e$) avec le milieu extérieur. On peut donc confondre G^* avec l'enthalpie libre G . On étudie l'équilibre solide-liquide d'un corps pur : $A_{(l)} \rightarrow A_{(s)}$. On suppose la même masse volumique dans les deux états.

a) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un état condensé pur.

b) Quelle est la condition de transformation spontanée de A liquide en solide ?

3) On s'intéresse à l'équilibre d'un système fermé de symétrie sphérique de rayon R constitué par :

→ de 0 à r : un cœur sphérique de cristal $A_{(s)}$,

→ de r à R : une enveloppe sphérique de liquide $A_{(l)}$.

Le rayon r peut varier de 0 (tout est liquide) à R (tout est solide).

On donne l'enthalpie libre du mélange sous la forme : $G = g_{(l)} \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3) + g_{(s)} \frac{4}{3} \pi r^3$.

On suppose $g_{(l)} > g_{(s)} > 0$ constants à température et pression fixées.

a) Quel est le sens physique de $g_{(l)}$ et $g_{(s)}$?

b) Quel est le sens d'évolution de r et l'état final du système ?

4) En réalité, pour le système précédent, on doit tenir compte d'une énergie de surface au contact liquide-solide.

$$G = g_{(l)} \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3) + g_{(s)} \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 A$$

où A est la constante de tension superficielle (positive).

Montrer que la fonction $G(r)$ passe par un extremum pour une valeur de $r = r_0$ à une certaine condition.

5) On construit la courbe $G(r)$ pour $0 < r < R$ avec l'hypothèse : $G(r_0) > G(r=0) > G(r=R)$.

a) Donner rapidement son allure.

b) Justifier alors que l'état initial soit dit état métastable ou liquide surfondu.

c) Pourquoi la surfusion cesse-t-elle avec l'agitation sur la paroi.

Exercice 5 :

Le dichlore Cl_2 est légèrement soluble dans l'eau. On prépare au laboratoire une solution aqueuse de dichlore de concentration c_{Cl_2} . On la laisse à l'air libre à 25°C sous une pression de 1 bar. On donne à 25°C : $\mu_{Cl_2,g}^0 - \mu_{Cl_2,\infty}^0 = -6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (différence entre les potentiels standard en solution aqueuse et à l'état gazeux). La solution aqueuse diluée est idéale et la phase gazeuse est un mélange de gaz parfaits.

1) Quels sont les états de référence du dichlore dans cet exercice ?

2) Relier la pression partielle d'équilibre du dichlore avec la concentration d'équilibre du dichlore de la solution et la calculer pour une concentration $c_{Cl_2} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3) Quelle est alors la fraction molaire de dichlore dans l'atmosphère ?