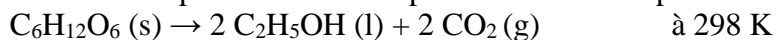


TD 2 : ENTHALPIE LIBRE – POTENTIEL CHIMIQUE**Exercice 1**

Calculer la variation d'enthalpie libre standard pour la réaction en phase hétérogène :



Quelle conclusion peut-on tirer de la valeur du $\Delta_r G^\circ$?

Données (à 298K) :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}$	-277,7	160,7
CO_2, g	-393,5	213,7
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}$	-126,6	211,0

Exercice 2

Trois pressions de vapeur saturante au-dessus du benzène solide et liquide sont regroupées dans le tableau suivant. Le point triple du benzène est à 278,68 K.

T (K)	260,93	278,68	349,82
P (bar)	0,0127	0,0478	0,911

- Calculer l'enthalpie de vaporisation du benzène.
- Calculer l'enthalpie de sublimation du benzène.
- Quelle est la température d'ébullition du benzène sous 1 bar ?

Exercice 3

A 25°C et 1 bar, les entropies du C_{diam} et du C_{graph} valent respectivement 2,51 et 5,72 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, et les masses volumiques : 3,5 et 2,26 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L'enthalpie standard de la réaction de transformation du diamant en graphite à 25°C est de -1,89 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Quelle est l'enthalpie libre standard de la réaction de transformation de carbone graphite en carbone diamant à 25°C ? Laquelle des deux formes est stable dans ces conditions ?
- Peut-on trouver une température pour laquelle les 2 formes seraient en équilibre sous 1 bar ?
- De combien faut-il augmenter la pression pour que l'autre forme devienne stable à 25°C ?

Exercice 4

Au voisinage du point triple, la pression de vapeur saturante de l'eau liquide est donnée par $\ln P = 14,72 - 5418/T$; celle de l'eau solide (glace) est donnée par $\ln P = 17,366 - 6141/T$, où P est exprimée en atmosphères.

- Déterminer les coordonnées du point triple, ainsi que l'enthalpie de fusion en ce point.
- On donne $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{glace}} = 0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Tracer qualitativement le diagramme de phase au voisinage du point triple.
- Calculer la température de fusion de la glace sous 500 atm, en supposant $\Delta_{\text{fus}} H$ et les masses volumiques constantes.

Exercice 5

On considère la réaction en phase homogène $A_{\text{gaz}} \xrightleftharpoons[2]{1} B_{\text{gaz}}$ effectuée sous une pression totale constante égale à 1 bar et à température constante. On note μ_A° et μ_B° les potentiels chimiques standard de A et de B. On suppose que l'on a $\mu_A^\circ > \mu_B^\circ$ (sauf dans la question f).

a. On suppose en outre que l'on part de 2 moles de A pur sous une pression P_A° (égale à la pression totale)

- Comment définit-on μ_A° ?

- Comment varie le potentiel chimique μ_A avec (P_A/P°) , où P_A = pression partielle de A lorsque la réaction s'effectue et P° = pression standard égale à 1 bar ?

- Quelle relation existe-t-il entre P_A et ξ , l'avancement de la réaction dans le sens 1 ? En déduire l'expression de μ_A en fonction de ξ .

- Donner l'expression de G_A , l'enthalpie libre de A au cours de la réaction, en fonction de ξ et de μ_A° . Représenter sur un diagramme la variation de G_A avec ξ .

b. Reprendre les questions précédentes pour le composé B.

c. Donner l'expression de G , l'enthalpie libre totale du mélange réactionnel (A,B) pour un avancement ξ quelconque de la réaction, et l'expression de $\Delta_r G$, enthalpie libre instantanée de réaction. Représenter qualitativement la variation de G avec ξ sur le diagramme. Existe-t-il un minimum pour G ? A quoi correspond la valeur de ξ en ce point ? A quoi correspond le $\Delta_r G$ de la réaction ? L'indiquer sur le graphe.

d. Quelle est la définition de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction dans le sens 1 ? Peut-on lire directement sa valeur sur le diagramme tracé précédemment ?

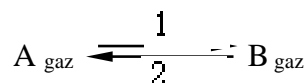
e. Comment peut-on connaître, pour une valeur donnée de ξ le sens (1 ou 2) d'évolution spontanée de la réaction ?

f. Qu'y aurait-il de changé dans ce qui précède si l'on suppose $\mu_A^\circ < \mu_B^\circ$?

g. Qu'y aurait-il de changé dans ce qui précède si l'on partait de B pur au lieu de A pur, par exemple dans le cas $\mu_A^\circ > \mu_B^\circ$?

h. Application à une réaction en phase homogène gazeuse.

On considère l'équilibre d'isomérisation de l'isobutane C_4H_{10} (ramifié) (noté A) en butane C_4H_{10} (linéaire) (noté B) sous la pression $P = 1$ bar et à $T = 298$ K. On part de $n_0 = 2$ moles d'isobutane.



- Calculer la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ associée à cette réaction.
- Que vaut l'enthalpie libre instantanée initiale $\Delta_r G$ ($\xi = 0$) ?
- Que vaut l'avancement maximum ? L'avancement à l'équilibre ?
- Tracer l'allure de la courbe $G(\xi)$.
- Définir et calculer le ΔG de cette réaction.

Données (question h) : à 298 K, $\mu_A^\circ = -17,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\mu_B^\circ = -15,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Exercice 6

On considère cette fois la réaction en phase hétérogène $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{2} C_{\text{solide}}$, effectuée à température constante et une pression P_B constante (par exemple à l'air libre s'il s'agit d'une oxydation). A et C sont considérés comme purs et non miscibles entre eux.

- Reprendre les mêmes questions a- d-) que précédemment (par exemple si l'on part d'un mélange d'une mole de A_{solide} et d'une mole de B_{gaz} sous la pression P_B).
- Peut-on atteindre en général un état d'équilibre ? Comment une modification de la température peut-elle affecter le système réactionnel précédent ?
- On considère à titre d'illustration le cas de l'oxydation de l'argent ou de l'or par l'oxygène de l'air. Ces deux métaux s'oxydent-ils spontanément à l'air à 298 K ?

On utilisera les données ci-dessous (à 298 K) :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ag	0	42,7
Ag ₂ O	-29,1	124,3
O ₂	0	205,0
Au	0	47,4
Au ₂ O ₃	+80,8	125,5

Exercice 7 – Potentiel chimique du benzène pur et équilibre de vaporisation

- Rappeler la définition du potentiel chimique du benzène pur à l'état liquide, noté μ_{liq}^* , à partir de la fonction d'état G.
- Exprimer la variation du potentiel chimique du benzène liquide pur, μ_{liq}^* , par rapport à la température T, à pression P fixée. En déduire la variation du rapport $\frac{\mu_{liq}^*}{T}$ avec la température T, à pression P fixée. Justifier les réponses à partir des variations de G.
- Comment varie la valeur du potentiel chimique du benzène liquide pur, μ_{liq}^* , lorsque l'on augmente la température ? Justifier.
- Exprimer la variation du potentiel chimique du benzène liquide pur, μ_{liq}^* , par rapport à la pression P, à température T fixée. Justifier la réponse à partir des variations de G.
- Exprimer le potentiel chimique du benzène pur à l'état liquide, noté μ_{liq}^* , à la température T et sous la pression totale P. On conviendra de noter $\mu_{liq}^o(T)$, le potentiel chimique standard du benzène à l'état liquide.
- Exprimer le potentiel chimique du benzène pur à l'état gazeux, noté μ_g^* , à la température T et pour une pression partielle du benzène gazeux, notée $P_{C_6H_6}$. On conviendra de noter $\mu_g^o(T)$, le potentiel chimique standard du benzène à l'état gazeux.
- A la température T, et sous la pression totale P supposée égale à 1 bar, écrire la condition d'équilibre entre le benzène liquide et le benzène gazeux. On définit alors, dans ces conditions, la pression de vapeur du benzène à l'équilibre, notée $P_{C_6H_6}^*$. Des valeurs de cette grandeur sont fournies dans les données.
- Montrer alors que l'évolution de la pression de vapeur à l'équilibre, $P_{C_6H_6}^*$, en fonction de la température T du système benzène liquide / benzène gaz, suit la loi différentielle :

$$\frac{dP_{C_6H_6}^*}{P_{C_6H_6}^*} = \frac{\Delta_{vap} H^o}{RT^2} dT$$

avec $\Delta_{vap} H^o$ enthalpie molaire standard de vaporisation du benzène.

Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, $P^*_{\text{C}_6\text{H}_6}$, lorsqu'on augmente la température ?

9. A partir des données fournies, déduire la valeur de l'enthalpie molaire standard de vaporisation du benzène, supposée indépendante de la température T .

Données :

Pression de vapeur du benzène à l'équilibre liquide-vapeur

$P^*_{\text{C}_6\text{H}_6}$ en bar	0,133	0,533	1,013	2,027
T en °C	26,1	60,6	80,1	103,8

Exercice 8 - Approche thermodynamique des solutions solides

Le plus souvent les procédés d'élaboration pyro-métallurgiques conduisent à des métaux contenant des impuretés avec lesquelles ils forment des solutions solides. Une solution solide est constituée d'un mélange de solides miscibles qui constitue ainsi une phase solide homogène. On propose ici une approche thermodynamique des propriétés des solutions solides.

On considère le cas d'une mole d'un alliage ($A_{n_A}B_{n_B}$) formé par la solution solide entre n_A moles d'un solide A et n_B moles d'un solide B ; soit $n_A + n_B = 1$ mol.

Enthalpie libre d'un mélange binaire

1. L'enthalpie libre est-elle une grandeur intensive ou extensive ? Donner trois autres exemples de fonctions et/ou variables d'état du même type.

2. Rappeler la définition du potentiel chimique μ_A de l'espèce A en fonction de l'enthalpie libre G du système fermé constitué de n_A moles de A et n_B moles de B.

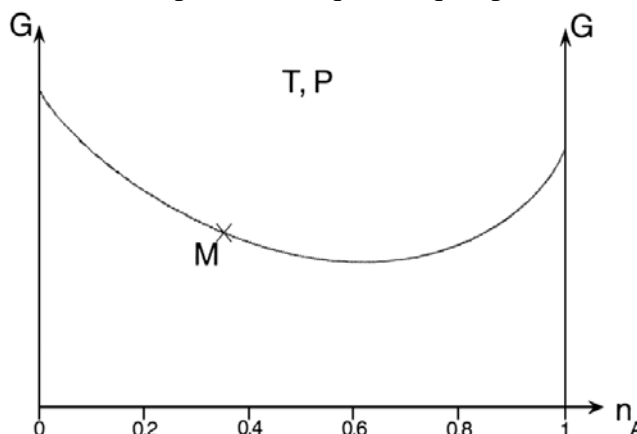
Comment s'exprime G en fonction des potentiels chimiques μ_A et μ_B des deux espèces ?

Donner l'expression de l'identité thermodynamique donnant la différentielle de G , notée dG , pour ce système binaire fermé en fonction des variables P , T , et des quantités de matière n_A et n_B .

3. Dans le cas du système fermé décrit ci-dessus et à T et P constantes, démontrer que :

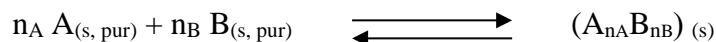
$$\mu_A = G + (1 - n_A) \frac{dG}{dn_A} \quad \text{et} \quad \mu_B = G - n_A \frac{dG}{dn_A}$$

4. Reproduire sur votre feuille l'allure de $G = f(n_A)$ (à T et P constants) donnée ci-après. Proposer une méthode de détermination graphique de μ_A et μ_B : l'illustrer sur la courbe $G = f(n_A)$ pour un paramètre de composition n_A quelconque (point M).



Grandeur de mélange et solutions solides idéales

On appelle grandeur de mélange ΔX_m , la variation de la grandeur X lors de la formation isobare et isotherme d'une solution à partir de ses constituants pris purs. Dans le cas d'une mole de solution solide où A et B sont solides dans leur état pur standard, ΔX_m s'identifie à la variation de X pour la réaction suivante :



5. Soit μ_A^* et μ_B^* les potentiels chimiques des corps purs A et B. Exprimer ΔG_m en fonction de l'enthalpie libre de la solution solide G , μ_A^* , μ_B^* et n_A .

6. Donner l'expression du potentiel chimique μ_A de l'espèce A dans la solution solide en fonction de la température T , μ_A^* et de son activité a_A .

En déduire l'expression de l'enthalpie libre de la solution solide G , puis celle de ΔG_m en fonction de la température T , de n_A et des activités a_A et a_B des espèces A et B dans la solution solide.

7. Que devient l'expression précédente de ΔG_m dans le cas d'une solution solide idéale ?

Quelle est la valeur de ΔG_m pour $n_A = 0$ et $n_A = 1$?

Déterminer l'expression de la pente de la tangente à la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$ au point M d'abscisse n_A .

Quelle est la valeur de n_A pour laquelle ΔG_m est extremum ?

8. En déduire l'allure de la courbe $\Delta G_m = f(n_A)$ dans le cas d'une solution idéale et justifier pourquoi il est difficile d'obtenir des matériaux de très haute pureté.

9. L'enthalpie ΔH_m et l'entropie ΔS_m de mélange sont reliées à l'enthalpie libre de mélange par la relation : $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$.

Déterminer les expressions de ΔS_m et ΔH_m dans le cas d'une solution idéale.

Quelle est la valeur de n_A pour laquelle ΔS_m est extremum ? S'agit-il d'un minimum ou d'un maximum ? Commenter.

10. Calculer le volume de mélange ΔV_m associé à la formation de la solution solide supposée idéale, sachant que $\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P} \right)_{T, n_A}$. Expliquer le résultat obtenu.

Exercice 9

On considère un très grand volume du mélange eau éthanol à 298 K sous 1 bar de fraction molaire en eau $x_{\text{eau}} = 0,6$. Lorsqu'on ajoute une mole d'eau à ce mélange initial, le volume total s'accroît de 17,6 mL. De façon analogue, lors de l'ajout d'une mole d'éthanol à ce mélange initial, le volume total s'accroît de 56,9 mL.

- Déduire des données les volumes molaires partiels de l'eau et de l'éthanol dans les conditions considérées. Quel pourcentage d'erreur commet-on sur ces volumes si on les considère égaux à ceux des corps purs ?
- A partir de ces valeurs, calculer le volume molaire du mélange.
- Comparer cette valeur à la celle qu'aurait le volume molaire s'il n'y avait aucun effet de mélange. Interpréter cette différence.
- Quels volumes d'eau et d'éthanol purs doit-on mélanger pour obtenir un volume final de 1L de mélange eau éthanol de fraction molaire en eau $x_{\text{eau}} = 0,6$?

Données :

	ρ (kg/m ³)	M (g/mol)
eau	1000	18,02
éthanol	789	46,07

Exercice 10

Raoult trouvait que lorsque 4,94 grammes de benzoate d'éthyle sont dissous dans 200 grammes de benzène la pression de vapeur du benzène est abaissée de 751,9 mmHg à 742,6 mmHg à 80°C.

On admettra que le benzoate d'éthyle n'est pas volatil. La masse molaire du benzène sera prise égale à 78 g/mol.

Déduire de l'expérience de Raoult la masse molaire du benzoate d'éthyle et comparer à sa valeur « réelle » : 150 g/mol.

Exercice 11

Par des mesures préalables à température constante T, l'activité de l'eau (constituant 1) notée a_1 dans des solutions aqueuses de glucose (constituant 2) en fonction de la fraction molaire en eau, x_1 , peut s'écrire :

$$\ln(a_1) = 3,4(1 - x_1) + 4,4 \ln(x_1)$$

où l'état standard de l'eau est l'eau pure à la température T.

- a. Partant de la relation de Gibbs-Duhem à P et T constantes, exprimer $\ln(a_2)$ en fonction de x_2 , à une constante près.
- b. Quelle précision supplémentaire faudrait-il fournir pour déterminer la constante d'intégration précédente ?