

Correction de la série N°2

Exercice N°1

$dU = m c_v dT + P(\beta T - 1) dV$ et $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
 Ex Viriel : $P(V_m - b) = RT \Rightarrow \beta = \frac{1}{T}$
 on aura donc $dU = m c_v dT$
 Transformation isotherme $\Rightarrow dT = 0 \Rightarrow \boxed{dU = 0}$

b) $dH = c_p dT + V(1 - \alpha T) dP$
 on a $V_m = \frac{RT + Pb}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{R}{RT + bP} \right)$
 $\Rightarrow dH = c_p dT + V \left(1 - \frac{RT}{RT + bP} \right) dP$
 $\Rightarrow dH = c_p dT + \frac{RT + bP}{P} \left(1 - \frac{RT}{RT + bP} \right) dP$
 on aura $dH = c_p dT + b dP$ à T cste : $dH = b dP$
 $\Rightarrow \Delta H = b \Delta P$
 AN: $b = 4,267 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, $\Delta P = -9 \text{ atm} = -9,1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
 $\Rightarrow \boxed{\Delta H = b \Delta P = -38,9 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mole} = -38,9 \text{ Joule/mole}}$

c) $dS = c_p \frac{dT}{T} - V \alpha dP = -V \left(\frac{R}{RT + bP} \right) dP = -\frac{R}{P} dP$
 $\Delta S = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = -R \ln \frac{P_2}{P_1} = R \ln \frac{P_1}{P_2}$
 AN $\boxed{\Delta S = 8,32 \ln 10 = 19,5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}$

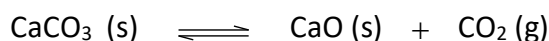
d) $W = - \int P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V - b} \right) dV = -RT \ln \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b} \right)$
 $W = RT \ln \frac{V_1 - b}{V_2 - b}$ | $V_2 = \frac{RT + P_2 b}{P_2}$
 $V_1 = \frac{RT + P_1 b}{P_1}$
 $\Rightarrow W = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$: AN $\boxed{W = -8,32 \cdot 298 \ln 10 = -5708,9 \text{ J/mole}}$

e) $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W \Rightarrow \boxed{Q = 5708,9 \text{ J/mole}}$

f) $G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$
 AN: $\Delta G = -38,9 - 5708,9 = -5747,8 \text{ J/mole}$ soit $\Delta G = -5747,8 \text{ J/mole}$

Exercice N°2

Le carbonate de calcium se décompose selon la réaction suivante :



1/ Cette réaction est-elle thermodynamiquement possible dans les conditions standard ?

Calcul de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta G^\circ_r (298\text{K})$:

$$\Delta G^\circ_r (298\text{K}) = \Delta H^\circ_r (298\text{K}) - T \Delta S^\circ_r (298\text{K})$$

$$\Delta H^\circ_r (298\text{K}) = \Delta H^\circ_f (298\text{K}) (\text{CaO, s}) + \Delta H^\circ_f (298\text{K}) (\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H^\circ_f (298\text{K}) (\text{CaCO}_3, \text{s})$$

$$\Delta S^\circ_r (298\text{K}) = S^\circ (298\text{K}) (\text{CaO, s}) + S^\circ (298\text{K}) (\text{CO}_2, \text{g}) - S^\circ (298\text{K}) (\text{CaCO}_3, \text{s})$$

A.N. :

$$\Delta H^\circ_r (298\text{K}) = -393,14 - 634,11 + 1210,11 \Rightarrow \Delta H^\circ_r (298\text{K}) = 182,86 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_r (298\text{K}) = 213,60 + 39,71 - 92,80 \Rightarrow \Delta S^\circ_r (298\text{K}) = 160,51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_r (298\text{K}) = 182,86.103 - 298 * 160,51$$

$$\Delta G^\circ_r (298\text{K}) = 135,03 \text{ KJ mol}^{-1}$$

La décomposition de CaCO_3 est impossible, car l'enthalpie libre standard de la réaction est positive.

2/ On suppose que l'enthalpie et l'entropie de la réaction sont indépendantes de la température. A partir de quelle température devient-elle possible ?

Pour que la décomposition de CaCO_3 devienne possible, il faut que $\Delta G \leq 0$.

$$\Delta G^\circ_r (298\text{K}) = \Delta H^\circ_r (298\text{K}) - T \Delta S^\circ_r (298\text{K}) = 0$$

$$\Rightarrow T = \Delta H^\circ_r / \Delta S^\circ_r$$

A.N. :

$$T = 182,86 / 160,51$$

$$T = 1139,24 \text{ K} = 866,24 \text{ }^\circ\text{C}$$

A pression atmosphérique, le composé CaCO_3 se décompose à partir de $866,24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Exercice N°3

1. L'expression différentielle du potentiel chimique μ^* conduit à la relation :

$$d\mu^* = -S_m dT + V_m dp.$$

À l'occasion d'une détente isotherme nous avons :

$$d\mu^* = V_m dp = RT \frac{dp}{p}.$$

Par intégration entre la pression initiale p_i et la pression finale p_f il vient :

$$\Delta\mu^* = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) = RT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = RT \ln 0,5 = -1716 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

2. Une détente adiabatique réversible est une détente isentropique ; pour le gaz parfait la relation (de LAPLACE) $pV_m^\gamma = A$ (constante) est vérifiée. Nous avons dans ces conditions :

$$d\mu^* = -S_m dT + V_m dp = -S_m dT - \gamma A V_m^{-\gamma} dV_m.$$

Par intégration entre l'état initial et l'état final il vient :

$$\Delta\mu^* = -S_m (T_f - T_i) - A \frac{\gamma}{1-\gamma} \left(V_{m,f}^{-\gamma+1} - V_{m,i}^{-\gamma+1} \right)$$

d'où :

$$\Delta\mu^* = -S_m (T_f - T_i) + \frac{\gamma}{1-\gamma} (p_f V_{m,f} - p_i V_{m,i}) = \left(\frac{R\gamma}{\gamma-1} - S_m \right) (T_f - T_i).$$

Par ailleurs nous pouvons calculer la température T_f par la relation $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$ et donc $T_f = T_i (0,5)^{\gamma-1}$. Une *application numérique* conduit au résultat final $\Delta\mu^* = 11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exercice N°4

Partie A

1) L'effet de la température sur le potentiel chimique est contenu dans la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_p = - S_m.$$

Dans le cas où l'entropie molaire absolue S_m est supposée constante, l'intégration (à pression constante) est immédiate :

$$\Delta \mu^* = - S_m \cdot \Delta T.$$

Si l'entropie molaire absolue sur l'intervalle de température ΔT n'est pas constante et si l'on suppose constante la capacité thermique molaire à pression constante, l'intégration de la dérivée de l'entropie molaire absolue par rapport à la température conduit à :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p = \frac{C_{p,m}}{T} \quad \text{et} \quad S_m(p, T) = S_m(p, T_0) + C_{p,m} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right).$$

En intégrant $- S_m$ entre deux températures $T_0 = 298 \text{ K}$ et T , nous obtenons la variation correspondante du potentiel chimique :

$$\Delta \mu^* = - S_m(p, T_0) \cdot (T - T_0) - C_{p,m} \cdot \left[T \cdot \ln(T) - T - T_0 \cdot \ln(T_0) + T_0 \right]$$

On trouve $S_m^\circ(p, T) = S_m^\circ(p, 298) + C_{p,m} \ln T/T_0 = - 471 + 111 \ln T$

$$\mu^\circ(T) - \mu^\circ(298) = \Delta \mu^* = 582 T + 15 \cdot 10^3 - 111 T \ln T$$

AN : Pour $T = 373,15 \text{ K}$

$$\mu^\circ(T) - \mu^\circ(298) = - 4,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Partie B

Dans le cas d'un volume molaire constant, une variation Δp de la pression à température constante entraîne une variation $\Delta \mu^*$ du potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T = V_m$$

s'intègre de façon évidente en :

$$\Delta \mu^* = V_m \cdot \Delta p.$$

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$\text{AN : } V_m = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu^\circ(298, P) - \mu^\circ(298, P^\circ) = \Delta \mu^* = 1,28 \cdot 10^{-4} (P - P^\circ) = 1,28 \cdot 10^{-4} (P - 10^5) = 755 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Soit } \mu^\circ(298, P) - \mu^\circ(298, P^\circ) = 0,755 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$$

Approximation courante : On admet souvent et à juste titre que le potentiel chimique d'un corps pur condensé est indépendant de la pression.

Exercice N°5

1) Pour chaque constituant B_i a lieu l'équilibre représenté par l'équation $B_i(l) = B_i(g)$. Lors d'un tel équilibre à la température T , le potentiel chimique du constituant B_i est le même dans les deux phases en équilibre :

$$\mu_i(T, l) = \mu_i(T, g)$$

En considérant que la vapeur de B_i se comporte comme un gaz parfait en mélange idéal, son potentiel chimique a pour expression :

$$\mu_i(T, g) = \mu_i^o(T, g) + RT \cdot \ln \frac{P_i}{P^o}$$

En considérant que le liquide est un mélange idéal, le potentiel chimique du constituant B_i a pour expression :

$$\mu_i(T, l) = \mu_i^o(T, l) + RT \cdot \ln x_i$$

$\mu_i^o(T, l)$ et $\mu_i^o(T, g)$ sont les potentiels standard du constituant B_i respectivement liquide et gazeux. Ces valeurs diffèrent à la température T considérée (ces valeurs ne sont égales qu'à la température d'équilibre liquide-vapeur du constituant pur sous pression $P^o = 1$ bar).

L'égalité des potentiels chimiques $\mu_i(T, l) = \mu_i(T, g)$ conduit à :

$$\frac{P_i}{x_i \cdot P^o} = \exp \left[\frac{\mu_i^o(T, l) - \mu_i^o(T, g)}{RT} \right] = K_i^o(T) = \frac{P_i^*}{P^o}$$

Puisque cette valeur constante $K_i^o(T)$ à une température donnée s'applique aussi à l'équilibre entre le constituant liquide pur ($x_i=1$) et sa vapeur pure ($p_i=P_i^*$).

on aura donc l'égalité :

$$\frac{P_i}{x_i P^o} = \frac{P_i^*}{P^o}$$

D'où

$$p_i = P_i^* \cdot x_i$$

2) Pour H_2O : $m_1 = 900g$ et $P_1^* = 18 \text{ mm Hg}$

Pour CH_3OH : $m_2 = 80g$ et $P_2^* = 94 \text{ mm Hg}$

a) Calcul de la pression totale du mélange gazeux

$$P_{\text{tot}} = x_1 P_1^* + x_2 P_2^*$$

$$x_1 = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{900}{18}}{\frac{900}{18} + \frac{80}{32}} = 0,952 \text{ d'où } x_2(CH_3OH) = 0,048$$

$$P_{\text{tot}} = 0,952 \cdot 18 + 0,048 \cdot 94 = 21,554 \text{ mmHg}$$

b) $P_i = y_i P_{\text{tot}}$ (Loi de Dalton) et $p_i = P_i^* \cdot x_i$

On aura donc

$$y_i = \frac{P_i^* x_i}{p_{\text{tot}}}$$

$$\text{AN : } y_1 = \frac{P_1^* x_1}{p_{\text{tot}}} = \frac{17,136}{21,554} = 0,795$$

$$y_2(CH_3OH) = 1 - y_1 = 1 - 0,795 = 0,205$$

$$y_1 \approx 4 y_2$$

Exercice N°6

1) Quantité de matière en mol : *utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.*

Exprimer les pressions en pascal : $1\text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Exprimer les volumes en m^3 : $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$.

$$n_1 = p_1 V_1 / (RT_1) = 0,3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 2,25 \cdot 10^{-3} / (8,314 \cdot 298) = 0,0276 \text{ mol}$$

De même : $n_2 = 0,0498 \text{ mol}$ et $n_3 = 0,0739 \text{ mol}$

Multiplier par la masse molaire (g mol^{-1})

$$m_1 = 0,0276 \cdot 2 = 0,0554 \text{ g H}_2;$$

$$m_2 = 0,0498 \cdot 28 = 1,39 \text{ g de N}_2 ;$$

$$m_3 = 0,0739 \cdot 4 = 0,265 \text{ g He.}$$

2) * La variation globale d'énergie interne est nulle

$$n_1 C_{1v}(T-T_1) + n_2 C_{2v}(T-T_2) + n_3 C_{3v}(T-T_3) = 0$$

$C_{1v} = C_{2v} = 2,5 R$ (gaz diatomique) et $C_{3v} = 1,5 R$ (gaz monoatomique)

$$(2,5 n_1 + 2,5 n_2 + 1,5 n_3)RT = (2,5 n_1 T_1 + 2,5 n_2 T_2 + 1,5 n_3 T_3)R$$

$$T = 284,78 \text{ K}$$

* La quantité de matière en moles se conserve :

$$pV / T = p_1 V_1 / T_1 + p_2 V_2 / T_2 + p_3 V_3 / T_3$$

$$p = T/V (p_1 V_1 / T_1 + p_2 V_2 / T_2 + p_3 V_3 / T_3)$$

$$p = 0,598 \text{ bar}$$

3) * fraction molaire : $x_i = n_i / n$

$$\mathbf{x_1 = 0,0276 / (0,0276 + 0,0498 + 0,0739) = 0,18}$$

$$\mathbf{x_2 = 0,33 \text{ et } x_3 = 0,49.}$$

On vérifie que $x_1 + x_2 + x_3$ est bien égale à 1.

*** Pression partielle d'un gaz dans le mélange : $p_i = x_i p$**

$$\mathbf{p_1 = 0,18 * 0,597 = 0,107 \text{ bar}}$$

$$\mathbf{p_2 = 0,197 \text{ bar et } p_3 = 0,293 \text{ bar .}}$$

4) La capacité thermique à volume constant du mélange est égale à la somme des capacités thermiques à volume constant des constituants du mélange :

$$\mathbf{nC_v = R(2,5 n_1 + 2,5 n_2 + 1,5 n_3)}$$

$$\mathbf{nC_v = 2,53 \text{ J K}^{-1}.$$