

EXERCICES ENTHALPIE LIBRE . POTENTIEL CHIMIQUE .

Exercice 1 : mélange de gaz

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques . Le premier contient 5 mol de diazote (noté 1 par la suite) sous 2,5 bars à 25 °C , et le second 6 mol d'argon (noté 2 par la suite) sous 3 bars à 25 °C , ces deux gaz étant supposés parfaits . On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir .

- 1- Quelle est la température finale ?
- 2- Exprimer pour chaque gaz , le potentiel chimique avant et après le mélange .
- 3- Pour une fonction d'état X , on appelle grandeur de mélange la différence $\Delta_{mix}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$. Déterminer $\Delta_{mix}H$, $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}S$. Conclure .

Exercice 2 : mélange liquide

Un mélange de toluène ($M = 92 \text{ g.mol}^{-1}$) et de benzène ($M = 78 \text{ g.mol}^{-1}$) peut être considéré comme idéal . On considère la solution obtenue en mélangeant à 25 °C , 234 g de benzène et 184 g de toluène ; on négligera la quantité de ces hydrocarbures en équilibre avec le liquide sous forme vapeur et on admettra que la température reste constante .

- 1- Exprimer le potentiel chimique du benzène et du toluène pur puis dans le mélange sous un bar .
- 2- Déterminer les variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie lors du mélange de ces deux hydrocarbures à 25 °C sous 1 bar . Conclure .

Exercice 3 : étude énergétique d'une réaction

On enferme dans un réacteur maintenu à 320 K , 0,1 mole de Fe et 1 mole de CO . La transformation chimique totale modélisée par l'équation de réaction :



On donne à 320 K : $\Delta_r H^\circ = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\mu^\circ(Fe(CO)_5(l)) - 5(\mu^\circ(CO(g)) - \mu^\circ(Fe(s))) = -5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- 1- Calculer la quantité de chaleur échangée par le système entre l'état initial et l'état final pour un réacteur maintenu à la pression $P=1 \text{ bar}$.
- 2- Calculer le travail échangé par le système entre l'état initial et l'état final pour un réacteur maintenu à la pression $P = 1 \text{ bar}$.
- 3- Calculer les variations des fonctions ΔH , ΔG et ΔS au cours de cette transformation réalisée dans un réacteur maintenu à la pression $P = 2 \text{ bars}$.

Exercice 4 :

Déterminer l'enthalpie libre d'un litre de solution d'acide éthanoïque de concentration c_0 en fonction des potentiels chimiques standards et des concentrations des différentes espèces présentes dans la solution .

Exercice 5 : réduction d'un oxyde de fer

L'hématite $Fe_2O_3(s)$ est réduite en magnétite $Fe_3O_4(s)$ par le monoxyde de carbone .

- 1- Ecrire l'équation de la réaction pour une mole de $CO(g)$ sachant qu'il se forme également du dioxyde de carbone .
- 2- A partir des données thermochimiques , calculer les grandeurs standards de réaction $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ de cette réaction , à 298 K .
- 3- Déterminer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 500 K dans le cadre de l'approximation d'Ellingham .

Données :

	$CO_2(g)$	$CO(g)$	$Fe_2O_3(s)$	$Fe_3O_4(s)$
$\Delta_f H^\circ \text{ kJ.mol}^{-1}$	-394	-111	-823	-1121
$S^\circ \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	214	198	90	146

Exercice 6 : équilibre de l'eau

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide , celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau , à la pression de vapeur saturante P_{sat} qui dépend de la température par la relation $\log P_{sat} = 17,07 - \frac{2768}{T} - 3,75 \log T$ avec P_{sat} en bar et T en K .

- 1- En un point de la courbe $P_{sat}(T)$, donner la relation entre les potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Calculer la différence $\mu_l^\circ - \mu_v^\circ$ à $T = 400\text{ K}$.
- 2- On dispose d'un mélange eau liquide- eau vapeur à $T = 400\text{ K}$, sous $P = 3,0\text{ bar}$. Ce mélange peut-il être en équilibre ?
- 3- Calculer la différence $\mu_l - \mu_v$ et prévoir l'évolution du système.

Exercice 7 : sécheresse et précipitations intenses

Parmi les conséquences du réchauffement climatique figure de manière évidente l'augmentation de la fréquence et de l'intensité des épisodes de sécheresse, qui pourraient durer jusqu'à plusieurs années en France métropolitaine. Le réchauffement climatique entraînera une raréfaction des épisodes pluvieux, mais, plus inattendu, les épisodes de précipitations extrêmes deviendront plus intenses, comme le montre la figure 1. En résumé, il pleuvra (beaucoup) moins souvent mais (beaucoup) plus fortement, la quantité totale de précipitation restant à peu près constante.

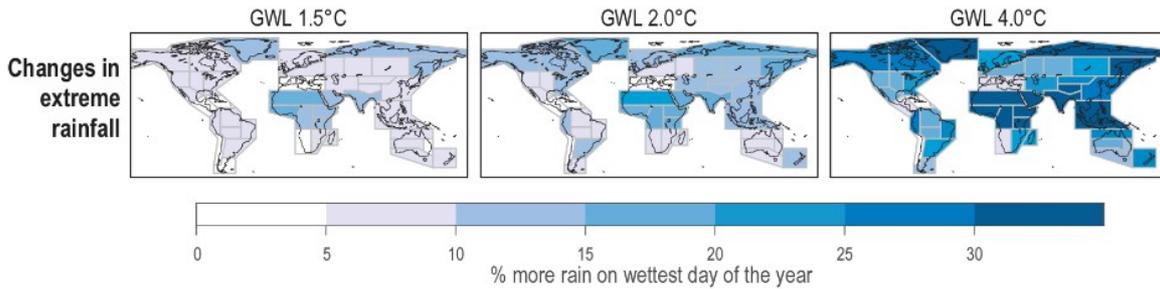


Figure 1 – Intensification des précipitations intenses. La figure représente l'augmentation relative du volume de pluie tombant le jour le plus pluvieux de l'année en fonction de l'élévation de la température globale. Figure extraite du Sixième rapport d'évaluation du GIEC, 2021, tableau TS2.

Cet exercice propose de discuter la physique de ces deux phénomènes : plus la température est élevée, plus l'atmosphère peut contenir de vapeur d'eau, ce qui a pour effet d'une part d'assécher les sols et d'autre part d'augmenter la quantité d'eau mobilisable lors d'un épisode de précipitations. Dans les conditions météorologiques « classiques », la fraction molaire x_{H_2O} de la vapeur d'eau dans l'atmosphère est de l'ordre de 0,03. Le but de l'exercice est d'estimer la variation de x_{H_2O} sous l'effet d'une augmentation de température. On utilisera le modèle de Clausius-Clapeyron, qui suppose que l'équilibre entre eau liquide et vapeur d'eau est constamment atteint. Dans un premier temps, raisonnons sur de l'eau pure en équilibre liquide-vapeur sous une température T et une pression $P = P_{sat}(T)$, sans tenir compte de la présence d'air. On note respectivement μ_L et μ_V le potentiel chimique des phases liquide et vapeur, et $d\mu_L$ et $d\mu_V$ sa variation sous l'effet d'une variation dT de température préservant l'équilibre. On rappelle que le potentiel chimique d'un constituant correspond à son enthalpie libre molaire partielle, ce qui implique ici que $G = G_L + G_V = n_L\mu_L + n_V\mu_V$ et que $dG = -S dT + V dP + \mu dn$.

- 1 - En exprimant de deux façons différentes la différentielle dG_V de l'enthalpie libre de la phase vapeur, montrer que $d\mu_V = V_{m,V} dP_{sat} - S_{m,V} dT$, en notant $V_{m,V}$ et $S_{m,V}$ le volume molaire et l'enthalpie molaire de la vapeur d'eau.
- 2 - Rappeler le lien entre μ_L et μ_V lorsque les deux phases sont en équilibre. En déduire que $d\mu_L = d\mu_V$.
- 3 - En déduire la formule de Clapeyron, $\frac{dP_{sat}}{dT} = \frac{\Delta_{vap} h}{T(v_V - v_L)}$ avec $\Delta_{vap} h$ l'enthalpie massique de vaporisation de l'eau, et v_V et v_L le volume massique de chaque phase.

- 4 - Justifier que dans le cas de l'eau à température et pression ambiante on peut considérer $v_V - v_L = \frac{RT}{M_{H_2O} P_{sat}}$ avec M_{H_2O} la masse molaire de l'eau.

5 - On admet que la formule de Clapeyron s'applique également pour la vapeur d'eau présente dans l'air à condition de considérer la pression partielle en eau au lieu de la pression totale. En déduire la relation de Clausius-Clapeyron, qui donne le taux d'accroissement de la fraction molaire de l'eau dans l'atmosphère,

$$\frac{1}{x_{H_2O}} \frac{dx_{H_2O}}{dT} = \frac{M_{H_2O}}{RT^2} \Delta_{vap} h$$

- 6 - Estimer l'ordre de grandeur et commenter en lien avec la figure 1.

Données : $M_{H_2O} = 18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_{vap} h = 2450\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ sous 1 bar.