Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}

****

Potentiel chimique

****

1 Mélange de liquides

Le benzène et le toluène sont deux corps purs liquides parfaitement miscibles. On considère une masse $m_B = 234$ g de benzène $\mathrm{B}_{(l)}$ pur à la température T et sous la pression P et une masse $m_T = 184$ g de toluène $\mathrm{T}_{(l)}$ à la même température T et sous la même pression P.

On mélange ces deux corps et on obtient un mélange liquide parfaitement homogène à la température T et sous la pression P (le benzène et le toluène ne réagissent chimiquement pas l'un sur l'autre).

Pour une fonction d'état extensive X, on pose $\Delta_{\text{mix}}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$.

Déterminer successivement $\Delta_{\text{mix}}G$, $\Delta_{\text{mix}}S$ et enfin $\Delta_{\text{mix}}H$.

<u>Données</u> : M(B) = 78 g.mol^{-1} ; M(T) = 92 g.mol^{-1}

2 Mélange de gaz parfaits

On considère deux corps purs en phase gazeuse qu'on notera $\mathrm{A}_{(g)}$ et $\mathrm{B}_{(g)}$, assimilés à des gaz parfaits et on envisage deux états :

- État 1 : les deux gaz sont placés dans deux bouteilles différentes. La première contient n_A moles de $\mathrm{A}_{(g)}$ pur, à la température T et sous la pression P. La seconde contient n_B moles de $\mathrm{B}_{(g)}$ pur, à la même température T et sous la même pression P. On note respectivement H_A^* et H_B^* les enthalpies du gaz $\mathrm{A}_{(g)}$ et $\mathrm{B}_{(g)}$ dans cet état.
- État 2 : les deux gaz sont mélangés dans une bouteille (ils ne réagissent pas chimiquement l'un avec l'autre). La température du mélange gazeux (toujours assimilé à un gaz parfait) est encore T et sa pression est P

1) Montrer que l'enthalpie H^* d'un corps pur gazeux assimilé à un gaz parfait ne dépend que de T et du nombre de moles n de gaz. Par la suite on l'écrira $H^*(T, n)$.

On étudie le système { $\mathrm{A}_{(g)} + \mathrm{B}_{(g)}$ } et on note G son enthalpie libre.

2) Calculer la variation $G_2 - G_1$ de G entre les états 1 et 2.

3) En déduire la variation d'entropie $S_2 - S_1$ de ce système entre les états 1 et 2.

4) L'enthalpie du mélange gazeux dans l'état 2 est noté $H_{\text{mél}}(T, P, n_A, n_B)$. Montrer que :

$$H_{\text{mél}}(T, P, n_A, n_B) = H_A^*(T, n_A) + H_B^*(T, n_B)$$

Dépend-t-elle de P ? Exprimer la capacité thermique C_P du mélange en fonction de C_{PA}^* et de C_{PB}^* (capacités thermiques de $\mathrm{A}_{(g)}$ pur et de $\mathrm{B}_{(g)}$ pur).

5) De même pour l'énergie interne U. Montrer que :

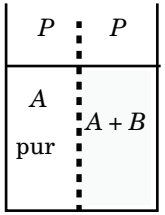
$$U_{\text{mél}}(T, P, n_A, n_B) = U_A^*(T, n_A) + U_B^*(T, n_A)$$

Dépend-t-elle de P ?

On retiendra de cet exercice que l'énergie interne (resp. l'enthalpie) d'un mélange de gaz parfaits à la température T est la somme des énergies internes (resp. des enthalpies) des différents gaz purs, à la même température T.

3 Dessalement de l'eau de mer par osmose inverse

On étudie le système suivant à l'état liquide et à la température T constante :



- Compartiment (1) : liquide A_ℓ pur.
- Compartiment (2) : mélange de deux liquides A_ℓ et B_ℓ.

Les deux compartiments sont séparés par une paroi semi-perméable, qui laisse passer uniquement les molécules A. La même pression P règne au-dessus des deux compartiments.

De façon générale, on montre que le potentiel chimique d'un constituant liquide $A_{(\ell)}$ dans un mélange liquide où sa fraction molaire est x_A et sous la pression P est donné par :

$$\mu_{A_{(\ell)}}(\mathrm{T}, \mathrm{P}, x_A) = \mu^0_{A_{(\ell)}}(\mathrm{T}) + V_{mA}\,(P - P^0) + RT\,\ln(x_A)$$

où V_{mA} désigne le volume molaire de $\mathrm{A}_{(\ell)}$, considéré comme constant. On adoptera cette expression dans la suite. Cette expression est aussi valable lorsque $A_{(\ell)}$ est pur : il suffit de faire $x_A = 1$.

On considère le passage de $A_{(\ell)}$ à travers la membrane comme une véritable réaction chimique d'équation-bilan :

$$A_{\ell,\text{mél}} = A_{\ell,\text{pur}} \qquad (*)$$

1) Écrire l'expression de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques des constituants physico-chimiques qui interviennent dans la réaction $(*)$.

2) En déduire que le système ne peut pas être en équilibre et indiquer son sens d'évolution.

3) On suppose maintenant qu'on crée des conditions de pression différentes : P_1 au-dessus du compartiment (1) et P_2 au-dessus de (2) ; on appelle *pression osmotique* Π la valeur particulière de $\Delta\mathrm{P} = \mathrm{P}_2 - \mathrm{P}_1$ qui permet au système de rester en équilibre.

a) Exprimer Π en fonction de x_B, fraction molaire de B_ℓ dans le mélange (2) et de V_{mA}.

b) En considérant que dans le mélange (2) , $x_B \ll 1$, montrer que $\Pi \approx RT\,C_B$, où C_B désigne la concentration molaire de B dans le compartiment (2). Généraliser au cas où la solution renferme plusieurs espèces dissoutes, c'est à dire en très faible quantité devant l'espèce majoritaire A.

c) On considère de l'eau de mer, c'est à dire essentiellement une solution aqueuse de chlorure de sodium (Na^+ ; Cl^-) à 0,6 mol.L^{-1} et à 298 K . Calculer sa pression osmotique Π. On donnera la réponse en Pascals puis en bars.

d) Qu'observe-t-on si on impose une pression P_2 telle que $\mathrm{P}_2 - \mathrm{P}_1$ soit supérieure à Π ? Cela est appliqué dans le procédé de dessalement de l'eau de mer par osmose inverse qui se développe actuellement dans de nombreux pays du Sud (parce qu'il serait peu coûteux en énergie...)

****

Équilibres chimiques

****

4 Calcul de constante d'équilibre

Calculer à 298 K la constante d'équilibre de la réaction de Deacon, d'équation-bilan : 4 $HCl_{(g)}$ + $O_{2(g)}$ = 2 $H_20_{(g)}$ + 2 $Cl_{2(g)}$.

Données à 298 K : $\Delta_r H^0(298\ \text{K}) = -\ 114{,}4\ \text{kJ.mol}^{-1}$. Entropies molaires standard :

Constituants	$HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$Cl_{2(g)}$
S^0_m ($\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$)	186,8	205,0	188,7	223,0

5 Sens d'évolution d'une réaction

Dans V = 200 mL d'eau pur, on introduit sans variation de volume du chlorure d'argent solide $AgCl_{(s)}$, ainsi que $n_1 = 3{,}2.10^{-3}$ mol de nitrate d'argent $AgNO_{3(s)}$ et une même quantité de chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$. Le nitrate d'argent et le chlorure de sodium se dissocient totalement dans l'eau pour donner les ions correspondant :

$$NaCl_{(s)} \overset{eau}{\rightarrow} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \quad \text{et} \quad AgNO_3(s) \overset{eau}{\rightarrow} Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}$$

La réaction se produisant a pour équation-bilan :

$$AgCl_{(s)} = Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

de constante d'équilibre $K^0 = 10^{-9{,}8}$ à 25°C. Déterminer $\Delta_r G^0(25°\text{C})$ et calculer $\Delta_r G_{\text{init}}$ à cette température. En déduire le sens d'évolution de la réaction.

6 Sens d'évolution d'une réaction

Soit la réaction : $C_{(s)}$ + $CO_{2(g)}$ = 2 $CO_{(g)}$ pour laquelle $\Delta_r G^0(1000\ \text{K}) = -\ 4{,}2\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

La température et la pression étant maintenues constantes et égales respectivement à 1000 K et à 1 bar, on prépare un mélange contenant 0,80 mol de $CO_{(g)}$, 0,20 mol de $CO_{2(g)}$ et 0,10 mol de carbone solide.

1) Dans quel sens ce système évolue-t-il ? Du carbone solide va-t-il se former ?

2) Déterminer lorsque l'état d'équilibre est atteint le nombre de moles de chacun des constituants physico-chimiques du milieu réactionnel.

7 Obtention d'un équilibre ou non

On considère l'équilibre entre constituants solides ci-dessous :

$$4\ FeO_{(s)} = Fe_{(s)} + Fe_3O_{4(s)}$$

dont l'enthalpie libre standard varie avec la température selon l'équation : $\Delta_r G^0(\text{T}) = -\ 56{,}0 + 0{,}066\ \text{T}$ (en kJ.mol^{-1}).

1) Calculer $\Delta_r H^0(\text{T})$ et $\Delta_r S^0(\text{T})$.

2) On introduit dans un réacteur des quantités initiales quelconques des trois solides. Déterminer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ à un instant quelconque de la réaction, en fonction de la température T. En déduire qu'on ne peut observer l'équilibre ci-dessus qu'à une seule température T_E que l'on déterminera.

3) Que se passe-t-il si $T < T_E$? Si $T > T_E$?

8 Mesure de grandeurs standard

On étudie le système : 2 $CuBr_{2(s)}$ = 2 $CuBr_{(s)}$ + $Br_{2(g)}$. Pour cela, on mesure la pression totale à l'équilibre pour deux températures différentes. On trouve :

P_1 = 671 Pa à T_1 = 450 K et P_2 = 67 100 Pa à T_2 = 550 K.

1) En déduire l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$(T) aux températures T_1 et T_2. Quelles sont les valeurs numériques de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ si on les suppose indépendantes de la température ?

2) Dans un récipient vide de volume invariable V = 10 L, maintenu à 550 K, on introduit 0,5 mol de $CuBr_{2(s)}$. Déterminer les quantités de matière à l'équilibre.

3) Quel volume faut-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse ?

9 Réaction en phase gazeuse

On considère la dissociation du pentachlorure de phosphore PCl_5 selon l'équation-bilan : $PCl_{5(g)}$ = $PCl_{3(g)}$ + $Cl_{2(g)}$.

À 190°C, K^0 = 0,240. On introduit à 190°C du pentachlorure de phosphore pur dans une enceinte dont la pression P est maintenue constante et égale à 1,00 bar. Déterminer la pression partielle de chacun des gaz à l'équilibre.

10 Optimisation d'une réaction

Le méthane CH_4 réagit avec le cétène CH_2CO pour donner la propanone, selon la réaction : $CH_{4(g)}$ + $CH_2CO_{(g)}$ = $CH_3COCH_{3(g)}$.

Données : $\Delta_r H^0$ = - 80,64 kJ.mol^{-1} et $\Delta_r S^0$ = - 139,6 J.K^{-1}.mol^{-1} : grandeurs supposées indépendantes de la température.

1) Déterminer la température T_1 pour laquelle K^0 = 20.

2) On réalise l'équilibre ci-dessus à la température T_1. Calculer le taux de transformation du cétène à l'équilibre, lorsque celui-ci est obtenu à partir des réactifs en proportions stœchiométriques (n_0 mol de $CH_{4(g)}$ et n_0 mol de $CH_2CO_{(g)}$), la pression totale étant maintenue à 1,0 bar.

11 Mesure d'une entropie standard

Pour l'équilibre $N_2O_{4(g)}$ = 2 $NO_{2(g)}$, K^0(320 K) = 0,674. Sur l'intervalle [300 K ; 320 K], l'enthalpie standard de cette réaction peut être considéré comme constante : $\Delta_r H^0$ = 57,0 kJ.mol^{-1}.

1) Déterminer K^0(300 K).

2) En déduire l'entropie standard $\Delta_r S^0$ de cette réaction à 300 K.

12 Un équilibre est-il toujours atteint ?

On considère l'équilibre chimique de dissociation du carbonate de calcium :

$$CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

<u>Données</u> : $\Delta_r H^0$= 179 kJ.mol^{-1} et $\Delta_r S^0$ = 164 J.K^{-1}.mol^{-1} : grandeurs supposées indépendantes de la température.

1) Calculer la constante d'équilibre K^0 de cette réaction à 820°C.

2) Dans un récipient initialement vide de volume V = 22,4 L et maintenu à 820°C, on introduit n = 0,10 mol de $CaCO_{3(s)}$. Calculer la composition du système dans l'état final.

13 Température de flamme

Déterminer la température de flamme atteinte par la flamme d'un chalumeau utilisant la réaction de combustion du méthane, supposée totale. On opère sous la pression $P^0 = 1{,}00$ bar à partir de 1,0 mol de $CH_{4(g)}$ et de 2,0 mol de $O_{2(g)}$, les réactifs étant à la température $T_0 = 298$ K. L'équation - bilan de la réaction de combustion est :

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

avec $\Delta_r H^0(298\ \text{K}) = -\ 890\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

Les constituants gazeux sont supposés parfaits et la combustion est effectuée de manière monobare ($P_{ext} = P^0 = 1{,}00$ bar) et adiabatique.

On donne les capacités thermiques molaires à pression constante des différents gaz :

Espèce	$CO_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$
C_{Pm} (J.K^{-1}.mol^{-1})	37	29	33	75

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau, sous la pression $P^0 = 1$ bar :

$\Delta_{vap}H(H_2O) = 40{,}6.10^3$ J.mol^{-1} à $T_{vap} = 373$ K.

****

Grandeurs standard

****

14 Dissociation de l'ammoniac

On considère la réaction de dissociation de l'ammoniac selon l'équation - bilan : $2\ NH_{3(g)} = 3\ H_{2(g)} + N_{2(g)}$. Déterminer $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température T. Application numérique : pour T = 400 K, calculer $\Delta_r G^0$ ainsi que la constante d"équilibre K^0.

Données à 298 K

Constituant	$NH_{3(g)}$	$H_{2(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ.mol^{-1})	− 46,1		
S_m^0 (J.K^{-1}.mol^{-1})	192,3	191,5	130,6

15 Combinaisons linéaires de grandeurs standard

À diverses températures T, on relève les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard $\Delta_r G^0$ relatives aux réactions (1) et (2) :

$$4\ Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ Cu_2O_{(s)} \quad (1)$$
$$2\ Cu_{(s)} + O_{2(g)} = 2\ CuO_{(s)} \quad (2)$$

Données :

T(K)	300	800
$\Delta_r G_1^0$ (kJ.mol^{-1})	−300	−230
$\Delta_r G_2^0$ (kJ.mol^{-1})	−260	−170

On suppose par ailleurs que $\Delta_r H^0$ et que $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de T pour les deux réactions :

1) Déterminer $\Delta_r H_k^0$ et $\Delta_r S_k^0$ ($k = 1, 2$) pour les deux réactions.

2) Soit $CuO_{(s)} + Cu_{(s)} = Cu_2O_{(s)}$. Déterminer $\Delta_r G_3^0(T)$ pour cette réaction.

3) Soit $2\ Cu_2O_{(s)} + O_{2(g)} = 4\ CuO_{(s)}$. Déterminer $\Delta_r G_4^0(T)$ pour cette réaction.

16 Détermination d'une enthalpie standard

Déterminer l'enthalpie standard de la réaction (1) à 25°C à partir des données ci-dessous (enthalpies standards données à 25°C).

$$(1)\ 3\ C_{(s)} + 4\ Al_{(s)} = Al_4C_{3(s)}$$

Données :

(a) $9\ C_{(s)} + 2\ Al_2O_{3(s)} = 6\ CO_{(g)} + Al_4C_{3(s)}$ $\Delta_r H^0 = 2\,559\ \text{kJ.mol}^{-1}$
(b) $1/2\ O_{2(g)} + CO_{(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta_r H^0 = -283{,}0\ \text{kJ.mol}^{-1}$
(c) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\Delta_r H^0 = -393{,}5\ \text{kJ.mol}^{-1}$
(d) $3/2\ O_{2(g)} + 2\ Al_{(s)} = Al_2O_{3(s)}$ $\Delta_r H^0 = -1\,676\ \text{kJ.mol}^{-1}$

17

Le sulfate de baryum se décompose par chauffage en oxyde de baryum(II) et en trioxyde de soufre selon l'équation-bilan :
$BaSO_{4(s)} = BaO_{(s)} + SO_{3(g)}$.

Données à 298 K :

Constituant	$BaSO_{4(s)}$	$BaO_{(s)}$	$SO_{3(g)}$
S^0 ($\text{J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$)	132	70,5	257
$\Delta_f G^0$ (kJ.mol^{-1})	- 1360	- 525	- 371

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1) Calculer $\Delta_r S^0$ et interpréter son signe.
2) Calculer $\Delta_r G^0(T)$ en fonction de la température.