

## Exemples de sujets de colles du 25 Septembre 2023

I- La fonction entropie  $S$  : quelle est son unité ? Est-elle extensive ou intensive ?

L'entropie molaire  $S_m^*$  d'une espèce physico chimique dépend-elle de la température ? Si oui établir la relation traduisant l'influence de la température .

II-On considère un système thermodynamique contenant  $n$  moles d'une seule espèce physico chimique  $A$  et on note  $\mu$  son potentiel chimique .

1. Donner l'expression de l'enthalpie libre du système en fonction de  $\mu$  .

2. De quelles variables dépend le potentiel chimique  $\mu$  ?

3. Dans cette question on cherche à exprimer le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de la température  $T$  et de la pression  $P$  . Pour cela on part des relations donnant l'influence de  $T$  et  $P$  sur le potentiel chimique .

a- Donner ces relations en explicitant tous les termes introduits .

On note

$\mu^\circ$  le potentiel chimique de l'espèce  $A$  pure à  $T = 298\text{K}$  et  $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$

$\mu^\circ_T$  le potentiel chimique de l'espèce  $A$  pure à une température  $T$  quelconque et sous la pression  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

b- Exprimer le potentiel chimique  $\mu$  en fonction de  $\mu^\circ_T$  , on distinguera les cas  $A$  gaz parfait et  $A$  en phase condensée .

c- Exprimer  $\mu^\circ_T$  en fonction de  $\mu^\circ$  dans le cas général (  $A$  gaz ou en phase condensée) en considérant les deux cas suivants :

1) l'entropie molaire standard est supposée indépendante de  $T$

2) les variations de l'entropie molaire standard avec la température ne sont pas négligeables

4. Application au soufre :

On se place à une température  $T$  telle que le soufre soit à l'état solide , sous la variété allotropique  $\alpha$  (  $S_\alpha$  , variété orthorombique). .

Calculer le volume molaire du soufre à cette température .

Exprimer l'entropie molaire du soufre  $\alpha$  à la température  $T$  en fonction de l'entropie molaire figurant dans l'énoncé . L'évaluer pour  $T = 350 \text{ K}$

Exprimer en fonction de cette température  $T$  et  $\mu_\alpha^\circ(T = 298\text{K}, P^\circ = 1\text{bar})$  le potentiel chimique du soufre  $\alpha$  (  $S_\alpha$  , variété orthorombique).

On donne :

$M(\text{soufre}) = 32,06 \text{ g mol}^{-1}$

	$S_\alpha$
$S_m^\circ$ ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) à $298 \text{ K}$	32,056
$C_p^\circ$ ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )	22,744
$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,07

I. Rappeler la définition d'une grandeur intensive ; donner quelques exemples .

II. Potentiel chimique des espèces gazeuses

1. Etablir l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur en fonction de son potentiel standard  $\mu_{GP}^\circ$  dont on rappellera la définition.

2. On assimile l'air à un mélange idéal de  $O_2$  et de  $N_2$  dans les proportions 1/5 et assimilés à des gaz parfaits .

Exprimer l'enthalpie libre de l'air contenu dans une pièce dont le volume est de  $50 \text{ m}^3$  en fonction des potentiels chimiques standard du dioxygène et du diazote à 298K . On considérera que la température de la pièce est  $T = 298\text{K}$  et que la pression est  $P = 1,013 \text{ bar}$  .

On considère une autre pièce de volume  $V' = 70\text{m}^3$  à  $T = 298\text{K}$  et  $P = 1,013 \text{ bar}$  , le potentiel chimique du dioxygène et du diazote sont ils différents de ceux dans la première pièce ? l'enthalpie libre de l'air contenu dans cette nouvelle pièce est –elle différente ?

3. On pose  $y$  = fraction molaire de  $O_2$  dans l'air .

A partir des relations générales associées à la fonction enthalpie libre établir pour l'air la relation de Gibbs – Duhem :  $y d\mu_{O_2} + (1-y) d\mu_{N_2} = 0$  à  $T$  et  $P$  constantes

Vérifier que cette relation est bien vérifiée en utilisant les expressions des potentiels chimiques .

4. On considère un gaz réel pour lequel l'équation d'état s'écrit :  $P(V-nb) = nRT$

$n$  : nombre de moles,  $b$  est une constante.

On cherche à exprimer son potentiel chimique en fonction de la température et de la pression.

a. En utilisant l'influence de la pression sur le potentiel , établir l'expression du potentiel chimique du gaz

b. On souhaite utiliser le même état standard que pour un gaz parfait de façon à ce que ce potentiel puisse s'exprimer sous la forme  $\mu_{\text{reel}}(T, P) = \mu_{GP}^\circ(T) + RT \ln a$

avec  $a$  : activité du gaz réel que l'on exprimera sous la forme  $a = \gamma P/P^\circ$

Donner la signification de  $\gamma P$  .

Préciser la valeur vers laquelle doit tendre le coefficient  $\gamma$  lorsque la pression du gaz  $P$  tend vers des valeurs très faibles .

En déduire l'expression du coefficient  $\gamma$  et faire l'application numérique pour  $b = 39 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$   $P = 1000 \text{ bar}$   $T = 1000\text{K}$

1. On donne à  $25^\circ \text{C}$  pour  $\text{CO}_2$  sous un bar :  $\mu = -394,4 \text{ kJmol}^{-1}$  et  $S_m = 213,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Calculer  $\mu$  ( $800^\circ\text{C}$ ) moyennant des hypothèses à préciser.

2. Rappeler l'expression du potentiel chimique permettant de définir un mélange idéal pour les espèces en phase condensée .

Montrer à partir de l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange idéal que la relation précédente reste valable pour les mélanges gazeux .

3. On considère maintenant un alliage liquide de zinc et de cadmium , assimilé à un mélange liquide de cadmium et de mercure . Ce mélange n'est pas idéal .

On propose alors l'expression suivante pour le potentiel chimique du cadmium et du zinc :

$$\mu(\text{Zn}, T, P, \text{ amalgame}) = \mu_{\text{Zn}}^\circ(T) + RT \ln [\gamma(\text{Zn})x_{\text{Zn}}]$$

$$\mu(\text{Cd}, T, P, \text{ amalgame}) = \mu_{\text{Cd}}^\circ(T) + RT \ln [\gamma(\text{Cd})x_{\text{Cd}}]$$

Avec  $\mu_i^\circ(T)$  : potentiel chimique standard de l'espèce  $i$  liquide

$x_i$  : fraction molaire de l'espèce  $i$  dans le mélange

$\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'espèce  $i$  dans le mélange

A partir de résultats expérimentaux, on peut montrer qu'à température et pression constantes, le coefficient d'activité  $\gamma_{Zn}$  du zinc dans les alliages liquides Cadmium–zinc à 435 °C obéit à la relation :

$$\ln \gamma_{Zn} = 2 x_{Cd}^2 - 0,69 x_{Cd}^3$$

Déterminer l'expression puis calculer la valeur de l'activité  $a$  ( $a = \gamma_{Cd} x_{Cd}$ ) du cadmium dans l'alliage de fraction molaire  $x_{Cd} = 0,30$

1. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange idéal. On donnera cette expression en fonction de la fraction molaire  $y$  du gaz dans le mélange.

2. Pour une espèce liquide dans un mélange, rappeler l'expression de son potentiel chimique si le mélange est idéal.

Que devient cette expression si l'influence de la pression peut être négligée ? A quelle condition cette approximation est-elle validée ?

*On supposera cette approximation réalisée dans la suite*

Lorsque le mélange liquide n'est plus idéal, le potentiel chimique d'une espèce peut s'exprimer alors selon

$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(\gamma_i x_i)$  avec  $\mu_i^\circ$  : potentiel chimique de l'espèce pure sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

$\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'espèce  $i$

De quelles grandeurs dépend à priori  $\gamma_i$  ?

3. Pour un mélange binaire ( $A_1$  et  $A_2$ ) à température et pressions constantes, établir la relation de Gibbs – Duhem  $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$

4. On considère un amalgame de cadmium, assimilé à un mélange liquide réel de mercure et de cadmium. A partir de résultats expérimentaux, on peut établir l'expression suivante du coefficient d'activité du mercure dans cet amalgame

$$\ln \gamma(\text{Hg}) = \frac{-3,22}{(1+1,9y)^2} \quad y \text{ désigne le rapport des fractions molaires dans la phase liquide : } y = \frac{x(\text{Hg})}{x(\text{Cd})}$$

On introduit l'activité du mercure :  $a_{\text{Hg}} = \gamma(\text{Hg}) x(\text{Hg})$

Le graphe donné ci-dessous représente les variations de l'activité du mercure en fonction de  $x(\text{Hg})$

**3a-** Que peut-on dire pour  $x(\text{Hg}) \in [0,9 ; 1]$  ?

**3b-** On considère un amalgame  $L$  refermant des masses égales de mercure et de cadmium. Ce liquide est en équilibre avec sa vapeur à 323°C.

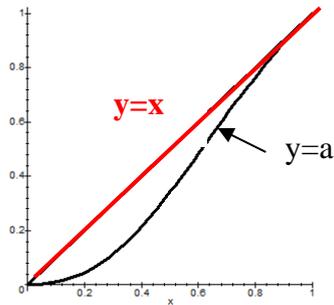
Relier la pression partielle du mercure  $P(\text{Hg})$  à l'activité  $a(\text{Hg})$  dans la phase liquide. On notera  $P^*(\text{Hg})$  la pression de vapeur saturante du mercure.

Sachant que  $P^*(\text{Hg}) = 0,517 \text{ bar}$  à 323°C, calculer la pression partielle du mercure  $P(\text{Hg})$  dans la vapeur à cette température.

On donne les masses molaires moléculaires en  $\text{g mol}^{-1}$  Hg : 200 et Cd : 112.

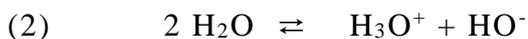
**3c-** A 323°C, on mélange les quantités nécessaires des deux métaux pour former une mole d'amalgame  $L$ . Quelle serait la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation de ce mélange ?

On donne l'activité du cadmium dans l'amalgame L :  $a(\text{Cd}) = 0,407$



I. Enoncer le deuxième principe de la thermodynamique .

II. On considère comme système chimique une solution aqueuse d'acide éthanóique de concentration  $C$  , siège des deux réactions suivantes :



1- On désigne par  $\xi_1$  et  $\xi_2$  leurs avancements de réaction respectifs .

Exprimer , pour la fonction enthalpie libre de ce système , l'identité thermodynamique en utilisant les avancements de réaction comme variables de composition .

2- Etablir l'équation rigoureuse vérifiée par  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  qui permettra de déterminer le pH de cette solution .

On note  $K_a$  la constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ,  $K_e$  le produit ionique de l'eau .

III- On considère un système constitué d'acétone ( 1 ) et de méthanol(2) sous une pression totale  $P = 101325 \text{ Pa}$  ; les phases liquide et gazeuse sont en équilibre pour une température  $t = 57,2^\circ\text{C}$

La phase liquide est caractérisée par une fraction molaire en acétone  $x_1 = 0,40$

La phase gazeuse est caractérisée par une fraction molaire en acétone  $y_1 = 0,516$ .

On donne par ailleurs les pressions de vapeur saturante à  $t = 57,2^\circ\text{C}$  :

$$P_{\text{sat}1} = 104790 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad P_{\text{sat}2} = 73460 \text{ Pa}$$

1- Rappeler l'allure du diagramme d'état pour l'acétone en y faisant figurer les informations fournies .

L'acétone est-elle plus ou moins volatile que le méthanol ?

2- Le mélange liquide acétone -méthanol est il idéal ?

3- Pour un mélange liquide non idéal , proposer une expression pour le potentiel chimique d'un constituant en prenant comme référence le corps pur , on introduira une activité  $a_i$  sous la forme  $a_i = \gamma_i x_{i1}$  .

Exprimer puis évaluer le coefficient  $\gamma_i$  pour l'acétone et le méthanol dans le système considéré .

**Première partie**

1) Etablir l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur .

2) Préciser l'activité pour un gaz parfait et pour un gaz réel .

**Deuxième partie :**

Une phase condensée (solution liquide ou solution solide) n'existe que par la présence d'interactions entre les molécules qui la forment. Le calcul exact du potentiel chimique des constituants est donc généralement impossible et nécessite différentes approximations.

**Mélange de corps purs**

On note  $x_i$  la fraction molaire du constituant  $i$ . On suppose que le potentiel chimique de ce constituant peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_i(T,P,x_i) = \mu_i^{\text{ref}}(T,P) + RT \ln \gamma_i x_i$$

où  $\gamma_i$  est son coefficient d'activité.

1) Exprimer  $\mu_i^{\text{ref}}(T,P)$  en fonction de  $\mu_i^\circ(T)$  et du volume molaire  $V_{m,i}$ .

2) En supposant que le volume molaire d'un constituant en phase condensée varie peu avec la température et la pression, estimer la variation de potentiel chimique de l'eau à 27°C passant de 1 bar à 10 bars (on considérera que le volume molaire de l'eau est constant).

3) Comparer cette variation à la différence de potentiel chimique causée par un mélange dont la fraction molaire d'eau passe de 1 à 0,9. Commenter (on supposera  $\gamma_{\text{eau}} = 1$  et que l'application numérique se limite au premier ordre non nul).

**Solutions régulières**

On considère un mélange binaire de benzène (composé 1, coefficient d'activité  $\gamma_1$ ) et de tétrachlorure de carbone (composé 2, coefficient d'activité  $\gamma_2$ ). On travaille ici à température et pression constantes.

4) Justifier que ces deux molécules peuvent se mélanger en toutes proportions dans l'état liquide.

5) En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, expliciter la relation différentielle entre  $\ln \gamma_1$ ,  $\ln \gamma_2$  et  $x_2$  la fraction molaire de  $CCl_4$ .

6) Le coefficient d'activité du benzène suit approximativement la relation :

$$\ln \gamma_1 = 0,13x_2^2$$

Quel est l'état de référence choisi dans ce cas pour le benzène ?

7) Exprimer  $\gamma_2$  pour  $CCl_4$  pris dans le même état de référence, en fonction de  $x_2$  puis en fonction de  $x_1$ .

8) Exprimer  $\gamma_2'$  pour  $CCl_4$  pris dans l'autre état de référence, en fonction de  $x_2$  puis en fonction de  $x_1$ .

**I2.3.6:** Calculer au premier ordre en  $x_2$  les valeurs de  $\gamma_2$  et  $\gamma_2'$  pour  $CCl_4$  infiniment dilué dans le benzène. Commenter.

**Première partie :**

On considère un système chimique ( $A_1, A_2, \dots, A_n$ ) en phase liquide.

1. Rappeler la définition du potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $A_i$  de ce système.
2. De quel(s) facteur(s) dépend ce potentiel chimique  $\mu_i$  ?
3. Si le mélange étudié est idéal,  $\mu_i$  a alors pour expression :  $\mu_i(T, x_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln(x_i)$ ,  $x_i$  étant la fraction molaire du composé  $A_i$ . Quelle est la signification du terme  $\mu_i^*(T)$  ?
4. On réalise, à 0°C, un mélange équimassique de masse totale égale à 500 g de deux hydrocarbures liquides à chaîne linéaire, l'hexane et l'heptane.
  - a) Indiquer les formules et les masses molaires de ces composés.
  - b) Ce mélange peut-il être considéré comme parfait ? Justifier votre réponse.
5. Lors du mélange précédent, il y a une variation  $\Delta G_m$  de l'enthalpie libre et une variation  $\Delta_m S$  de l'entropie.
  - a) Calculer, en indiquant les unités, la valeur de  $\Delta G_m$ .
  - b) Même question pour  $\Delta S_m$ .
  - c) Pouvait-on prévoir les signes respectifs de ces quantités ? Justifier votre réponse.
6. Montrer que le mélange étudié se fait :
  - a) sans variation de volume.
  - b) sans effet thermique.
7. On réalise une série de mélanges d'hexane et d'heptane, chaque mélange contenant le même nombre total de moles  $n$ .
  - a) Montrer que l'entropie de mélange passe par un maximum en fonction de sa composition.
  - b) Déterminer la composition du mélange correspondant à ce maximum.

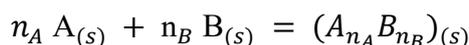
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

**Première partie :**

1. Indiquer les relations désignées par identités thermodynamiques pour les fonctions U, H, G
2. Rappeler pour le potentiel chimique la définition à partir des fonctions G, F, H et U ; les variables d'état dont il dépend ; l'influence de la pression et de la température
3. Définir un mélange liquide idéal à partir du potentiel chimique de ses constituants .
4. Etablir l'expression du potentiel chimique pour un gaz parfait pur .

**Deuxième partie : Grandeur de mélange et solutions solides idéales**

On appelle **grandeur de mélange**  $\Delta X_m$ , la variation de la grandeur X lors de la formation isobare et isotherme d'une solution à partir des composés pris purs dans leur état le plus stable. Dans le cas d'une mole de solution solide où A et B sont solides dans leur état pur standard,  $\Delta X_m$  s'identifie à la variation de X pour la réaction suivante :



1. Soit  $\mu_A^*$  et  $\mu_B^*$  les potentiels chimiques des corps purs. Exprimer  $\Delta G_m$  en fonction de l'enthalpie libre de la solution solide G,  $\mu_A^*$ ,  $\mu_B^*$  et  $n_A$ .

2. Déterminer l'expression de  $\Delta G_m$  en fonction de la température, de  $n_A$  et des activités  $a_A$  et  $a_B$  des espèces A et B dans la solution.

3. Que devient l'expression précédente de  $\Delta G_m$  dans le cas d'une solution (mélange) idéale ?

Pour  $n_A = 0$  et  $n_A = 1$ , calculer  $\Delta G_m$  et déterminer les pentes des tangentes à la courbe  $\Delta G_m = f(n_A)$ .

Quelle est la valeur de  $n_A$  pour laquelle  $\Delta G_m$  est extremum ?

4. 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.

En vous aidant des questions précédentes, préciser les grandeurs qui peuvent être déterminées à partir de la courbe  $\Delta G_m = f(n_A)$  par une exploitation graphique.

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

5. Déterminer les expressions de  $\Delta S_m$  et  $\Delta H_m$  dans le cas d'une solution idéale.

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