

**TD T2****Application du 2<sup>d</sup> principe de la thermodynamique  
aux systèmes physico-chimiques.**

COMPETENCES	ENTRAINEMENT
Ecrire et exploiter les identités thermodynamiques pour les fonctions $U$ , $H$ , $G$ , à composition constante ou variable (T21)	Exo 5
Exploiter l'extensivité de $G$ pour exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique en fonction des potentiels chimiques (T22)	Exo <u>3</u>
Appliquer les critères d'évolution/d'équilibre $\varphi$ - $\chi$ d'un système en utilisant les potentiels chimiques (T23)	Exo <u>2,4,6</u>
Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états d'un système $\varphi$ - $\chi$ en équilibre thermo-mécanique (T24)	Exo <u>3</u>
Associer à un constituant $\varphi$ - $\chi$ son état standard (T25)	Exo <u>1,2</u>
Ecrire et exploiter les différentes expressions du potentiel chimique du corps pur ou d'un constituant $\varphi$ - $\chi$ en mélange (T26)	Exo <u>1,2,3,4,6</u>

**QCM DE COURS**

Préciser si les propositions suivantes sont vraies ou fausses, en justifiant la réponse :

- 1/ L'entropie d'un système croît toujours.
- 2/ L'enthalpie libre d'un système en évolution isotherme et isobare ne peut qu'augmenter spontanément.
- 3/ La différentielle de l'enthalpie libre pour un système de composition fixée est :  $dG = -S dT + V dP$ .
- 4/ Le potentiel chimique d'un corps pur à l'état solide varie beaucoup moins avec la pression que celui d'un corps pur à l'état gazeux.
- 5/ Le potentiel chimique d'un liquide augmente si on élève la température, à pression fixée.
- 6/ Le potentiel chimique d'un gaz parfait pur est, à pression et températures identiques, toujours supérieur au potentiel chimique de ce même gaz en mélange idéal.
- 7/ Si l'on considère une solution de glucose dans l'eau, en équilibre avec la vapeur d'eau qui la surmonte, on ne peut pas écrire l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide et dans la phase gazeuse.

**EXERCICES DE COMPETENCES****EXERCICE 1(\*) : DIVERSES EXPRESSIONS DU POTENTIEL CHIMIQUE**

Préciser l'état standard associé aux constituants physico-chimiques dans les conditions suivantes, et l'expression de leur potentiel chimique :

Conditions	Expression de $\mu_{\text{eau}}$	Etat standard associé
Vapeur d'eau dans l'air à 298 K sous pression atmosphérique		
Glace dans le congélateur à 267 K		
Cocktail alcoolisé (mélange idéal) à 298 K		
Solvant en excès lors d'une extraction à 298 K		
Soluté très dilué dans l'ammoniac liquide à -33 °C		

### EXERCICE 2 (\*) : POTENTIEL CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE

Calculer, à 298 K, la variation de potentiel chimique du diazote gazeux entre un état initial où il est pur en bouteille sous 70,5 bar, et un état final où il se retrouve à pression atmosphérique de 1,013 bar dans l'air, où sa fraction molaire est  $x = 0,781$ . On fera les approximations nécessaires. On donne  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Commenter le résultat.

### EXERCICE 3 (\*\*): VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE LORS D'UNE REACTION CHIMIQUE

On considère un réacteur maintenu à la température de 100 °C et sous une pression extérieure constante de 2,00 bar. On le remplit de 2,00 mol d'un mélange équimolaire de deux liquides miscibles A(l) et B(l), puis on ferme le réacteur avec un ballon de baudruche.

Un gaz C(g) se forme alors selon la réaction totale :  $2 \text{ A(l)} + \text{ B(l)} = \text{ C(g)}$

1/ Dans le modèle du gaz parfait, déterminer l'expression littérale et calculer  $\Delta G$  au cours de la réaction. Commenter la valeur obtenue.

2/ En déduire l'expression littérale de  $\Delta S$  et  $\Delta H$ .

Données à 100 °C :  $\mu_{\text{A}}^{\circ \text{l}} = 9,93 \text{ kJ mol}^{-1}$   $\mu_{\text{B}}^{\circ \text{l}} = 14,31 \text{ kJ mol}^{-1}$   $\mu_{\text{C}}^{\circ \text{g}} = 931 \text{ J mol}^{-1}$

## EXERCICES DE REFLEXION

### EXERCICE 4 (\*\*\*) : SOLUBILITE DU DIODE (D'APRES CENTRALE)

On se place à 298 K et  $P = P^{\circ}$ . On donne  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  et  $\rho(\text{eau}) = 997 \text{ kg m}^{-3}$ .

1/ Rappeler, pour une solution *très diluée*, l'expression :

- 1.a/ du potentiel chimique du solvant S ;
- 1.b/ du potentiel chimique d'un soluté  $i_{(\text{S})}$ .



## QUESTION OUVERTE

### EXERCICE 7 (\*\*\*) : UN MELANGE IDEAL ?

Le graphique suivant se rapporte à l'étude de l'équilibre liquide/vapeur du mélange binaire entre SnCl<sub>4</sub> (noté A) et SnCl<sub>4</sub> (noté B). On a reporté les pressions partielles des deux gaz ( $p_A$  et  $p_B$ ) et la pression totale ( $p$ ) en phase gazeuse, en fonction de la composition de la phase liquide (fraction molaire en B :  $x_B$ ).

En quoi cela témoigne-t-il d'un mélange idéal de ces deux composés, à la fois en phase liquide et en phase gazeuse ?

