

# TD - CHIMIE

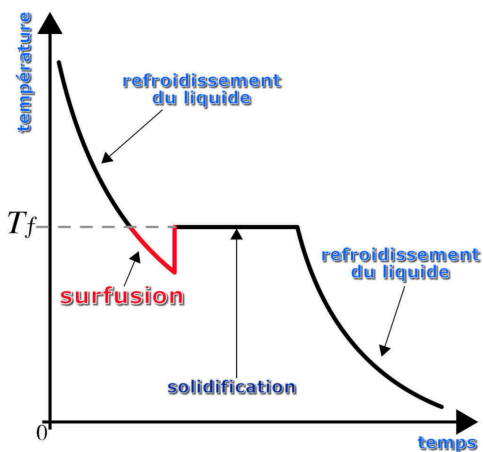
## SECOND PRINCIPE

### Exo 1 — Révision du second principe : Tf° physique

- Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  quand on mélange 5 mol d'eau à 20°C et 10 mol d'eau à 50°C, adiabatiquement et à pression constante. Evaluer  $S^e$  et  $S^c$ .
- On dispose de 1g d'eau en **surfusion** à -10°C, sous 1 bar. On transforme instantanément cette eau en glace à l'aide d'un choc. Calculer les variations d'enthalpie et d'entropie au cours de cette transformation à T et P constantes. Evaluer  $S^e$  et  $S^c$ .  
⚠ Durant l'expérience on suppose donc que  $T$  reste fixée à  $T = -10^\circ\text{C}$  mais les données sont fournies pour 0°C !

**Données à 0°C :** L'enthalpie standard de fusion de la glace vaut  $\Delta H_{\text{fusion}}^\circ = 6,02 \text{ kJ/mol}$

$$C_p(\text{eau}) = 75,2 \text{ J/K/mol} \quad C_p(\text{glace}) = 37,6 \text{ J/K/mol} \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$



## Exo 2 — préparation d'un mélange eau - méthanol à 40 %

Soit une solution de très grand volume constituée d'eau et de méthanol, de titre molaire  $x_1 = 0,4$  en méthanol.

- Si on ajoute 1 mol de méthanol : le volume s'accroît de 39,00 mL.

- Si on ajoute 1 mol d'eau : le volume s'accroît de 17,35 mL.

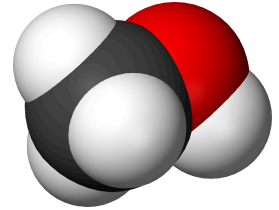
Déterminer le volume de la solution renfermant 0,4 mol d'alcool et 0,6 mol d'eau. Conclure.

On donne à présent les volumes molaires des corps purs :

- méthanol :  $V_{m,1}^* = 40,5 \text{ mL/mol}$

- eau :  $V_{m,2}^* = 18,0 \text{ mL/mol}$

Que peut-on en déduire concernant le volume du mélange ?



Le méthanol (ou alcool méthylique, carbinol, alcool de bois, naphte de bois ou esprit de bois) est un composé organique de formule :  $\text{CH}_3\text{OH}$  (souvent abrégé en  $\text{MeOH}$ ). C'est le plus simple des alcools. Il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique ayant une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (alcool éthylique).

À température ambiante, ce liquide polaire sert d'**antigel** (pour liquide de refroidissement par exemple), de **solvant**, de **carburant** (en aéromodélisme ou en speedway) et comme dénaturant de l'alcool éthylique.

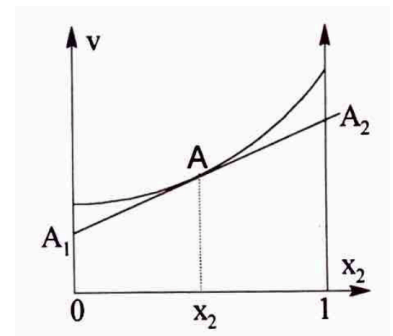
**Le méthanol est toxique et peut rendre aveugle....**

## Exo 3 — Volume molaire de mélange : généralisation

On mélange  $n_1$  mole d'un liquide  $A_1$  et  $n_2$  mole d'un liquide  $A_2$  (les 2 liquides sont miscibles).

Les T et P sont constantes. On mesure expérimentalement le volume total V du mélange et on trace la courbe donnant le volume molaire du mélange :

Soit  $v = \frac{V}{n_1 + n_2}$  en fonction de la fraction molaire  $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$  de  $A_2$ .



Par le point courant A d'abscisse  $x_2$ , on construit la tangente à la courbe : celle-ci coupe les verticales  $x_2 = 0$  et  $x_2 = 1$  aux points  $A_1$  et  $A_2$ .

- Montrer que les volumes molaires partiels  $V_{m,1}$  et  $V_{m,2}$  de  $A_1$  et  $A_2$  dans le mélange de composition  $x_2$  sont respectivement les ordonnées des points  $A_1$  et  $A_2$ . On donne la relation de Gibbs-Duhem sur les volumes si T et P sont fixées :

$$\sum_i n_i V_{m,i} = 0$$

- Commenter l'évolution des ces volumes molaires partiels en fonction de  $x_2$ . Dans quel cas  $V_1$  et  $V_2$  ne dépendent-ils pas de  $x_2$  ?

## Exo 4 — Mélanges de Gaz Parfaits

Un récipient est séparé en 2 compartiments :

- à gauche : il y a  $n_A$  mole du gaz parfait A à T et P
- à droite : il y a  $n_B$  mole du gaz parfait B à T et P.

On enlève la paroi entre les 2 compartiments :

- a - Calculer l'enthalpie libre de mélange, l'entropie de mélange et l'enthalpie de mélange.
- b - Expliquer ces différents résultats.
- c - Proposer une application numérique pour 1 mole d'air comme dans l'exemple du cours.

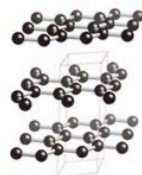
## Exo 5 — Formation des diamants

Le carbone est connu sous 2 variétés allotropiques : diamant et graphite.

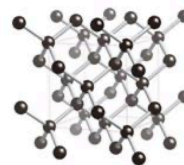
- La transformation du graphite en diamant est-elle thermodynamiquement possible à 298K et sous  $10^5$  Pa ? Justifier.
- Calculer la pression minimale ( en Pa ) nécessaire pour réaliser cette transformation à 298K. On supposera les volumes molaires indépendants de la pression.

**Données à 298K :**  $\mu_{diam}^\circ - \mu_{graph}^\circ = 2848,5 \text{ J/mol}$

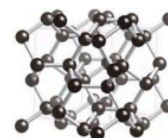
|             | $V_m \text{ (mL/mol)}$ |
|-------------|------------------------|
| $C_{diam}$  | 3.37                   |
| $C_{graph}$ | 5.22                   |



graphite



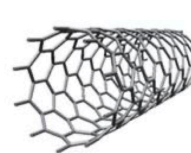
diamond



BC8



fullerene



nanotube

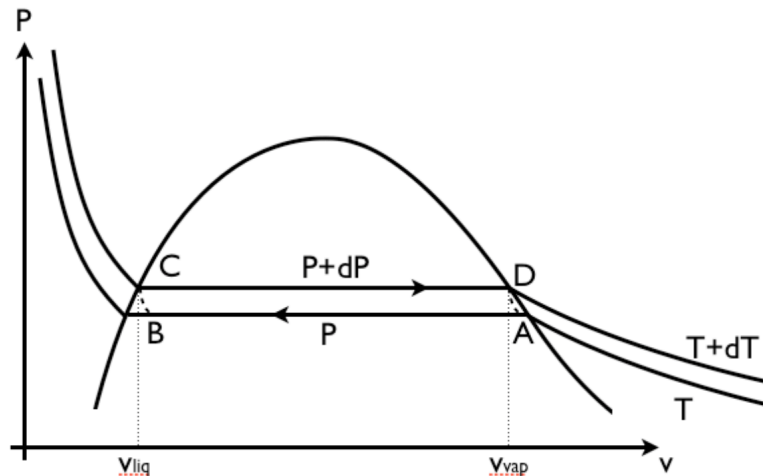


graphene

## Exo 6 — Formule de Clapeyron

On considère un cycle ABCD entre deux isothermes d'Andrews de températures  $T$  et  $T + dT$ , tel que C et D sont respectivement les points d'ébullition et de rosée de l'isotherme à  $T + dT$ . DA et BC sont des adiabatiques réversibles. On suit l'évolution d'un système de masse  $m$  le long de ce cycle où les isothermes sont aussi des isobares à  $P$  et  $P + dP$ .

- Définir le rendement de Carnot du cycle et l'exprimer en fonction de  $T$  et  $dT$ .
- Exprimer le travail fourni par la masse  $m$  de fluide, dans le diagramme  $P$ - $v$  en fonction de  $m$ ,  $dP$  et des volumes massiques des deux phases.
- Quelle est la chaleur reçue par la masse  $m$  lors du changement d'état liquide-vapeur de celle-ci ?
- En déduire une autre expression du rendement.
- En identifiant les deux expressions du rendement, déduire une expression de  $L$  en fonction des volumes massiques,  $T$ ,  $dP/dT$ . Que représente ce dernier rapport ?

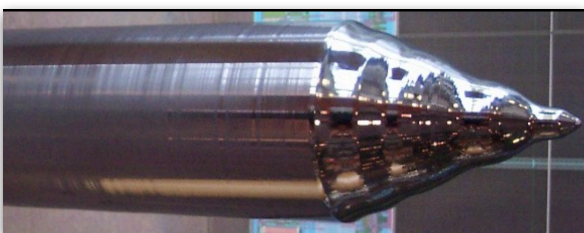


## Exo 7 — Des glaçons au silicium ...

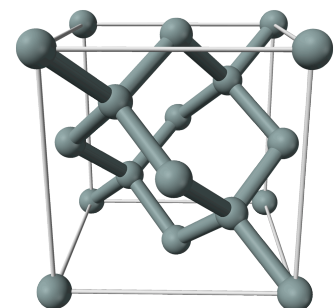
La pression de vapeur du silicium liquide du point de fusion ( $1410^\circ\text{C}$ ) au point d'ébullition (environ  $2600^\circ\text{C}$ )

est donnée par la relation :  $\ln(P) = -\frac{20900}{T} - 0,565\ln(T) + 12,9$  (avec  $P$  en Pa,  $T$  en K)

- Etablir une relation donnant l'enthalpie molaire de vaporisation  $\Delta H_{vap}$  en fonction de  $T$ .
- Calculer  $\Delta H_{vap}$  à  $2600^\circ\text{C}$ .
- Sachant que la densité du silicium solide est de 2,33 et que celle du silicium liquide est de 2,52, représenter schématiquement le diagramme d'état du silicium. Commenter.



Le **silicium** n'existe pas naturellement à l'état libre sur la Terre, mais il est très abondant sous forme d'oxydes, par exemple la silice ou les silicates. Le silicium est extrait de son oxyde par des procédés métallurgiques, et son niveau de pureté dépend de son utilisation finale.



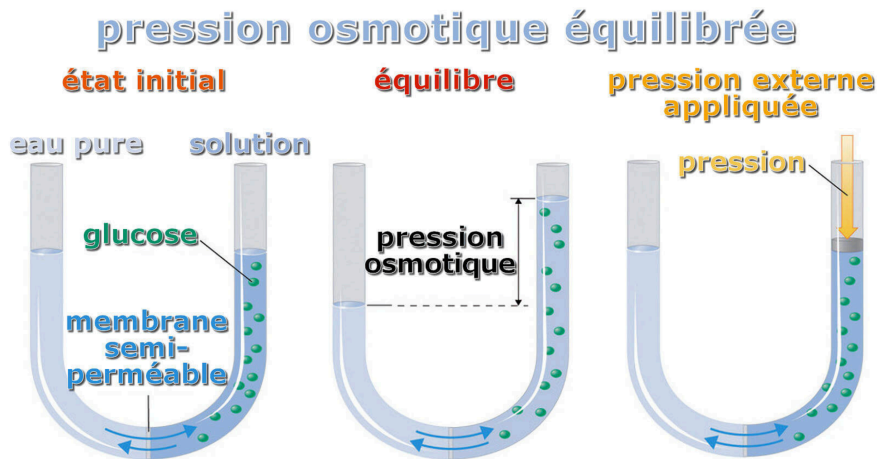
Structure « diamant »

## Exo 8 — Pression osmotique

Un solvant pur A est séparé d'une solution diluée de B dans A par une paroi perméable à A et imperméable à B.

- Exprimer le potentiel chimique de A pur en fonction de la pression P. [voir démo HP du cours]  
On admettra que le volume molaire de A est indépendant de la pression.
- Montrer que la condition d'équilibre du solvant de part et d'autre de la membrane entraîne une inégalité des pressions de chaque compartiment ( $P_1$  pour la solution de B dans A,  $P_2$  pour A pur) avec  $P_1 > P_2$ .
- Calculer la pression osmotique  $\Pi \equiv P_1 - P_2$ . Montrer que pour une solution diluée de B dans A, on a :  
 $\Pi = RTx_B$ ,  $x_B = [B]_A$  étant la concentration de B dans A.

**Rq :** les mesures de pression osmotique permettent d'avoir accès aux masses molaires de macromolécules comme les protéines.



## Exo 8 — Transformation isochore lors d'un changement d'état.

Un récipient fermé et indéformable de volume  $V = 1\text{L}$  contient de la vapeur d'eau saturante dans l'état initial  $i$  ( $T_i = 485\text{K}$ ,  $P_i = 20\text{bar}$ ,  $x_{v_i} = 1$ ). On le met en contact avec un thermostat à la température  $T_0 = 373\text{K}$ .

- Faire un schéma de la transformation dans le diagramme de Clapeyron P-v en indiquant les états de départ et d'arrivée.
- Déterminer l'état d'équilibre final  $f$  ( $P_f$ ,  $T_f$ ,  $x_{v_f}$ ). (On pourra faire une hypothèse simplificatrice à justifier)
- On donne pour  $T=373\text{K}$  :  $v_v = 1,7\text{ m}^3/\text{kg}$  et  $v_l = 1,1810^{-3}\text{ m}^3/\text{kg}$ . Retrouver le titre massique  $x_{v_f}$ .
- Calculer le transfert thermique  $Q$  reçu par l'eau. (Montrer au préalable que  $Q = \Delta U$ ).  
On donne pour cela à  **$T=485\text{K}$**  :  $h_v = 2,8\text{ MJ/kg}$  et à  **$T=373\text{K}$**  :  $h_v = 2,67\text{ MJ/kg}$  et  $h_l = 4,18\text{ kJ/kg}$ .
- Déterminer la variation d'entropie de l'eau, l'entropie échangée par l'eau, l'entropie créée au cours de l'évolution commenter.  
On donne pour cela à  $T=485\text{K}$  :  $s_v = 6,35\text{ kJ/K/kg}$  et à  $T=373\text{K}$  :  $s_v = 7,36\text{ kJ/K/kg}$  et  $s_l = 1,3\text{ kJ/K/kg}$ .