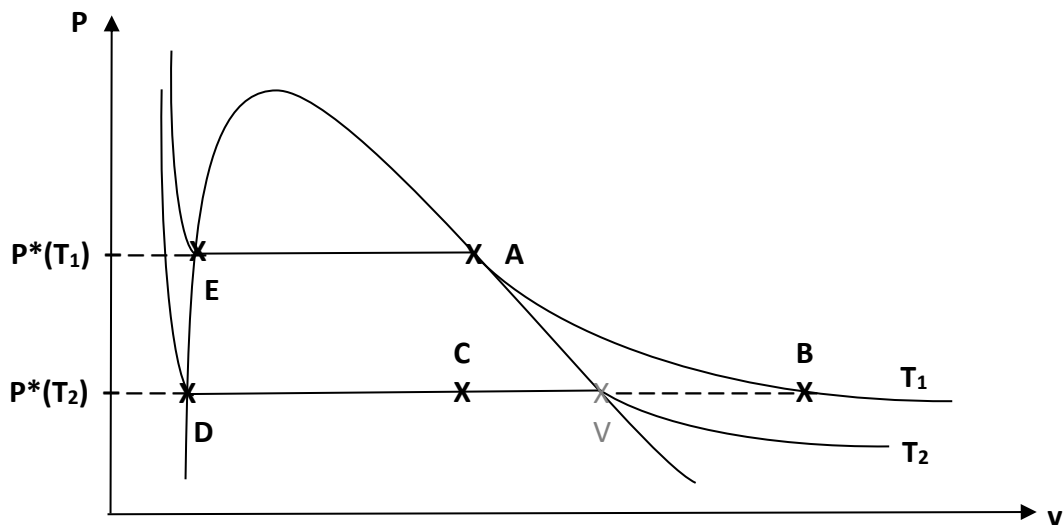


## TD2 – Changements d'état du corps pur et potentiel chimique

### 1. Utiliser le diagramme de Clapeyron (\*)

#### 1. Allure du Diagramme de Clapeyron



#### 2. Placement des points :

- A : Absence de liquide mais vapeur saturante à la pression de vapeur saturante à la température  $T_1$ .
- B : Le point n'est pas sur la courbe de saturation puisque le système est gazeux mais la pression de vapeur saturante proposée ne correspond pas à la température choisie.
- C : D'après le théorème des moments, le point C est situé à un tiers du segment. Comme il y a plus de vapeur que de liquide, le point est placé plus près de l'extrémité gaz.
- D : comme la pression de vapeur saturante et la température coïncident, le liquide est saturant.
- E : liquide saturant puisque le point appartient à la courbe de saturation.

#### 3. Variations massiques d'enthalpie et d'entropie pendant les différentes transformations :

##### a. $D \rightarrow E$ : Modification de température pour une phase condensée :

- Pour une phase condensée :  $dh = c_p dT \Rightarrow \Delta h_{DE} = c_\ell (T_1 - T_2)$  (car  $c_\ell = cte$ )
- 2<sup>nd</sup>e id. thermo (ph. cond) :  $dh = Tds + vdP \approx Tds \Rightarrow ds = \frac{dh}{T} = c_\ell \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta s_{DE} = c_\ell \ln \frac{T_1}{T_2}$

##### b. $E \rightarrow A$ : Vaporisation totale à température et pressions constantes :

- Pour un changement d'état :  $\Delta h_{EA} = h_A - h_E = h_{vap,sat} - h_{liq,sat} = \ell_1$
- 2<sup>nd</sup>e identité thermodynamique (P cte) :  $dh = Tds + vdP = Tds \Rightarrow ds = \frac{dh}{T_1} \xrightarrow{T_1=cte} \Delta s_{EA} = \frac{\ell_1}{T_1}$

##### c. $D \rightarrow C$ : Vaporisation partielle à température et pressions constantes :

- Théorème de moments chimiques :  $x_C^v = \frac{M^v L}{LV} = \frac{h_C - h_D}{h_V - h_D} = \frac{h_C - h_D}{\ell_2} \Rightarrow h_C = h_D + x_C^v \ell_2$
- Pour un changement d'état :  $\Delta h_{DC} = h_C - h_D = x_C^v \ell_2 = \frac{2}{3} \ell_2$
- 2<sup>nd</sup>e identité thermodynamique (P cte) :  $dh = Tds + vdP = Tds \Rightarrow ds = \frac{dh}{T_2} \xrightarrow{T_2=cte} \Delta s_{DC} = \frac{2 \ell_2}{3 T_2}$

**d. B → E : Compression isotherme de GP puis liquéfaction à température et pressions constantes :**

- Phase B → A : compression isotherme du GP :
  - 2<sup>ème</sup> loi de Joule :  $dh_{GP} = \frac{nR\gamma}{M(\gamma-1)}dT = 0 \implies \Delta h_{BA} = 0$
  - 2<sup>nd</sup>e id. thermo. :  $dh = Tds + v dP = 0 \xrightarrow{GP} ds = -\frac{v}{T}dP = -\frac{R}{M} \frac{dP}{P} \implies \Delta s_{BA} = -\frac{R}{M} \ln \frac{P^*(T_1)}{P^*(T_2)}$
- Phase A → E : liquéfaction totale à T et P cte (**opposé de la transformation E → A**)
  - $\Delta h_{AE} = -\Delta h_{EA} = -\ell_1$
  - $\Delta s_{AE} = -\Delta s_{EA} = -\frac{\ell_1}{T_1}$
- **Bilan :**
  - $\Delta h_{BE} = \Delta h_{BA} + \Delta h_{AE} = -\ell_1$
  - $\Delta s_{BE} = \Delta s_{BA} + \Delta s_{AE} = -\frac{R}{M} \ln \frac{P^*(T_1)}{P^*(T_2)} - \frac{\ell_1}{T_1}$

**e. E → C : Refroidissement de liquide (phase condensée) puis vaporisation partielle**

- Phase E → D : refroidissement de liquide (**opposé de la transformation D → E**)
- Phase D → C : liquéfaction partielle à T et P cte (**déjà calculé**)
- **Bilan :**
  - $\Delta h_{EC} = \Delta h_{ED} + \Delta h_{DC} = -\Delta h_{DE} + \Delta h_{DC} = -c_\ell(T_1 - T_2) + \frac{2}{3}\ell_2$
  - $\Delta s_{EC} = \Delta s_{ED} + \Delta s_{DC} = -\Delta s_{DE} + \Delta s_{DC} = -c_\ell \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{2}{3} \frac{\ell_2}{T_2}$

## 2. Fusion de glace (\*)

1. L'état final n'est pas indiqué. Il faut faire une hypothèse (puis la vérifier) concernant la composition du système à l'équilibre final. Trois états peuvent être envisagés :
  - Le milieu final ne contient que de la glace. Dans ce cas, il faut que trouver que  $T_{finale} < 0^\circ\text{C}$ .
  - Le milieu final contient de l'eau liquide et de la glace. Dans ce cas, il faut que trouver que  $T_{finale} = 0^\circ\text{C}$ .
  - Le milieu final ne contient que de l'eau liquide. Dans ce cas, il faut que trouver que  $T_{finale} > 0^\circ\text{C}$ .

Au vu des masses relatives d'eau liquide et de glace introduites, on peut faire l'hypothèse que le milieu final ne contient que de l'eau liquide.

Le système étudié est {calorimètre + eau liquide + glace}. Ce système évolue de façon adiabatique ( $Q = 0$ ) et isobare (en l'absence de tout autre travail que celui des forces pressantes :  $\Delta H = Q$ ) :

$$\Delta H = 0 = \underbrace{\Delta H_{calo}}_a + \underbrace{\Delta H_{eau\ liq}}_b + \underbrace{\Delta H_{glace}}_c$$

a)  $\Delta H_{calo} = C_{calo} \Delta T_{calo}$  (le calorimètre est une phase condensée, seule sa température change ici).

b) L'eau liquide (phase condensée) ne subit qu'une modification de température :

$$\Delta H_{liq} = m_{liq} c_\ell \Delta T_{liq} = m_{liq} c_\ell (T_f - T_{i,\ell})$$

c) La masse de glace subit une transformation plus complexe puisque la glace passe d'abord de  $-19^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$ , puis elle fond entièrement, puis l'eau liquide formée passe de  $0^\circ\text{C}$  à  $T_f$  (inconnue) :

$$\Delta H_{glace} = m_{glace} c_s (T_{fus} - T_{i,gl}) + m_{glace} \Delta_{fus} h + m_{glace} c_\ell (T_f - T_{fus})$$

La combinaison des trois termes conduit à :

$$\underbrace{C_{calo} (T_f - T_{i,calo})}_{\text{négligeable selon énoncé}} + m_{liq} c_\ell (T_f - T_{i,\ell}) + m_{glace} c_s (T_{fus} - T_{i,gl}) + m_{glace} \Delta_{fus} h + m_{glace} c_\ell (T_f - T_{fus}) = 0$$

$$T_f = \frac{m_{liq} c_\ell T_{i,\ell} - m_{glace} c_s (T_{fus} - T_{i,gl}) - m_{glace} \Delta_{fus} h + m_{glace} c_\ell T_{fus}}{m_{liq} c_\ell + m_{glace} c_\ell} = 290\text{ K}$$

L'hypothèse est correcte : à 290 K, sous pression atmosphérique, l'eau est bien uniquement sous forme liquide.

Remarque : On ne sait pas à l'avance si l'hypothèse formulée est vraie ou fausse. Mais on peut valider à la fin du calcul la validité (ou non) d'une hypothèse. Par exemple, si l'hypothèse retenue est « l'état final ne contient que de la glace » et que la température finale  $T_f$  calculée est  $> 0^\circ\text{C}$ , alors on peut rejeter l'hypothèse. Dans tous les cas, une seule hypothèse d'état final fonctionne.

2. L'entropie créée s'identifie ici à la variation d'entropie puisque le terme d'entropie d'échange est nul (transformation adiabatique  $Q = 0 \rightarrow S_e = 0$ ). La variation d'entropie globale s'obtient en calculant la variation d'entropie de chaque sous-système, à partir de la seconde identité thermodynamique (privilégiée du fait de la constance de P pendant la transformation) :

$$dH = TdS + VdP = TdS \Rightarrow dS = \frac{dH}{T}$$

- a) Changement de température pour phase condensée :  $dS_{calo} = \frac{dH_{calo}}{T} = C_{calo} \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{calo} = C_{calo} \ln \frac{T_f}{T_{i,calo}}$   
 b) Changement de température pour phase condensée :  $dS_{liq} = \frac{dH_{liq}}{T} = m_{liq} c_\ell \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{liq} = m_{liq} c_\ell \ln \frac{T_f}{T_{i,liq}}$   
 c) Transformation plus complexe à décomposer pour chaque sous-partie de la transformation :

$$dS_{glace} = dS_{chauffage\ glace} + dS_{fusion\ glace} + dS_{chauffage\ eau\ fondue}$$

$$dS_{glace} = \frac{dH_{chauffage\ glace}}{T} + \frac{dH_{fusion\ glace}}{T_{fus}} + \frac{dH_{chauffage\ eau\ fondue}}{T}$$

$$dS_{glace} = \underbrace{\frac{m_{glace} c_g dT}{T}}_{T\ varie} + \underbrace{\frac{dH_{fusion}}{T_{fus}}}_{T\ cte=T_{fus}=273\ K} + \underbrace{\frac{m_{glace} c_\ell dT}{T}}_{T\ varie}$$

$$\Delta S_{glace} = m_{glace} c_g \int_{T_{i,glace}}^{T_{fus}} \frac{dT}{T} + \frac{1}{T_{fus}} \int dH_{fusion} + m_{glace} c_\ell \int_{T_{fus}}^{T_f} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{glace} = m_{glace} c_g \ln \frac{T_{fus}}{T_{i,glace}} + \frac{m_{glace} \Delta_{fus} h}{T_{fus}} + m_{glace} c_\ell \ln \frac{T_f}{T_{fus}}$$

Bilan :

$$S_c = \Delta S = \Delta S_{calo} + \Delta S_{liq} + \Delta S_{glace}$$

$$S_c = \underbrace{C_{calo} \ln \frac{T_f}{T_{i,calo}}}_{\text{négligé}} + m_{liq} c_\ell \ln \frac{T_f}{T_{i,liq}} + m_{glace} c_g \ln \frac{T_{fus}}{T_{i,glace}} + \frac{m_{glace} \Delta_{fus} h}{T_{fus}} + m_{glace} c_\ell \ln \frac{T_f}{T_{fus}}$$

$$S_c = 2 \text{ J.K}^{-1} > 0$$

Le signe positif obtenu atteste du caractère irréversible de la fusion spontanée des glaçons ici.

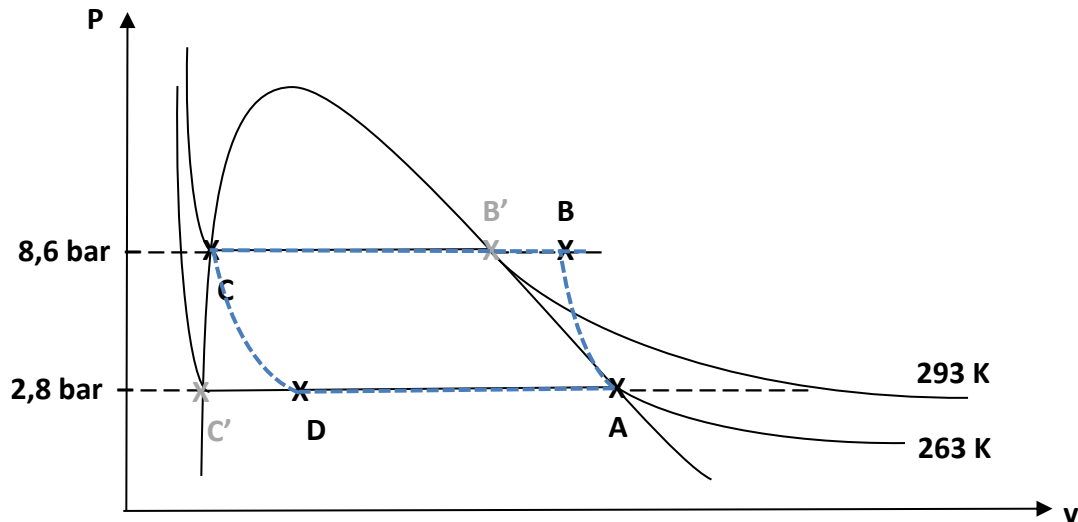
### 3. Refroidissement d'une piste de luge (\*)

1. Les conditions d'application la loi de Laplace sont réunies (gaz parfait, transformation adiabatique réversible).

$$P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma = P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma$$

$$T_B = T_A \left( \frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 263 \times \left( \frac{2,8}{8,6} \right)^{\frac{-0,3}{1,3}} = 341 \text{ K}$$

2. Diagramme de Clapeyron :



3. Calcul des transferts thermiques :

- $Q_{AB}$  : la transformation AB est adiabatique :  $Q_{AB} = 0$
- $Q_{BB'}$  : la transformation BB' concerne un gaz parfait.
  - La température passe de 340 K à 293 K. D'après la 1<sup>ère</sup> loi de Joule :

$$\Delta U_{BB'} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_{B'} - T_B) = \frac{mR}{M(\gamma - 1)} (T_{B'} - T_B)$$

- Le calcul du travail des forces pressantes utilise le caractère isobare ( $P = \text{cte}$ ) réversible ( $P_{\text{ext}} = P$ ) :

$$W_{BB'} = \int_{V_B}^{V_{B'}} -P_{\text{ext}} dV = \int_{V_B}^{V_{B'}} -P dV = -P \int_{V_B}^{V_{B'}} dV = -P_B (V_{B'} - V_B)$$

$$W_{BB'} = -nR(T_{B'} - T_B) = -\frac{mR}{M} (T_{B'} - T_B)$$

- Le transfert thermique s'obtient grâce au premier principe :

$$Q_{BB'} = \Delta U_{BB'} - W_{BB'} = \frac{mR\gamma}{M(\gamma - 1)} (T_{B'} - T_B) \Rightarrow Q_{BB'} = -1,0 \cdot 10^5 \text{ J}$$

- $Q_{BC}$  :  $Q_{BC} = Q_{BB'} + Q_{B'C}$  : il ne reste donc qu'à calculer la contribution de la partie B'C,  $Q_{BB'}$  venant d'être calculé. La partie BB' est la liquéfaction isobare et isotherme du gaz.

$$Q_{B'C} = -m\Delta_{\text{vap}} h(293 \text{ K}) = -1,2 \cdot 10^6 \text{ J} \Rightarrow Q_{BC} = -1,3 \cdot 10^6 \text{ J}$$

4. D'après le théorème des moments chimiques, en un point M appartenant à un segment LV, le titre massique en vapeur s'exprime sous la forme :

$$w^v = \frac{ML}{LV} = \frac{h_M - h_L}{h_V - h_L} = \frac{h_M - h_L}{\Delta_{\text{vap}} h} \Rightarrow h_M = h_L + w^v \Delta_{\text{vap}} h$$

Cette relation est valable pour le point D (en introduisant le point C' correspondant au liquide saturant à 263 K) :

$$h_D = h_{C'} + w^v \Delta_{\text{vap}} h(263 \text{ K})$$

La transformation CD étant isenthalpique,

$$h_D = h_C$$

$$\frac{h_D - h_{C'}}{\text{vaporisation partielle}} = \frac{h_C - h_{C'}}{\text{modification } T \text{ phase condensée}}$$

$$w^v \Delta_{vap} h(263K) = c_a^l (T_C - T_{C'})$$

$$w^v(D) = \frac{c_a^l (T_C - T_D)}{\Delta_{vap} h(T_D)} = 0,11$$

Le mélange liquide-vapeur en D contient en masse, 11 % de vapeur. Le point D devrait être représenté à 11 % du segment à partir du point C' (il y a plus de liquide que de vapeur).

5. La transformation DA est une vaporisation partielle. En l'absence d'autre travail que celui des forces pressantes, comme la pression reste constante,  $\Delta H_{DA} = Q_{DA}$  :

$$\Delta H_{DA} = m \Delta h_{DA} = m \left( h_A - \underset{\text{voir 4}}{h_D} \right)$$

$$\Delta H_{DA} = m \left( h_A - \left( h_{C'} + w^v \Delta_{vap} h(263K) \right) \right)$$

Comme  $\Delta_{vap} h(263K) = h_A - h_{C'}$ , alors  $Q_{DA} = m(1 - w^v) \Delta_{vap} h(263K) = 1,2 \cdot 10^6 J$

6. Une machine ditherme fonctionne en effectuant des transferts thermiques entre deux sources de chaleur, l'une dite froide, l'autre dite chaude. Dans le cas de la machine frigorifique, le fluide caloporteur prélève de la chaleur à la source froide (piste,  $Q_F > 0$ ) et la cède à une source chaude (air ambiant,  $Q_C < 0$ ). Pour réaliser ce transfert contre-intuitif, elle a besoin de recevoir un travail ( $W > 0$ ), par exemple électrique (grandeur coûteuse).

En tenant compte du sens des transferts énergétiques, l'efficacité de la machine thermique s'écrit :

$$\eta = \frac{Q_F}{W}$$

Le fluide subit une transformation cyclique qui permet d'écrire le premier principe sous la forme :

$$\Delta U_{cycle} = 0 = W + Q_C + Q_F$$

$$\eta = \frac{Q_F}{-Q_C - Q_F} \Rightarrow \eta = -\frac{1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

Reste à identifier les phases de transformation associées à  $Q_F$  et  $Q_C$  :

- $Q_C$  doit être négatif :  $Q_C = Q_{BC}$
- $Q_F$  doit être positif :  $Q_F = Q_{DA}$

$$\eta = -\frac{1}{1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{DA}}} \approx 8$$

Remarque : on peut vérifier que la valeur trouvée est bien inférieure à l'efficacité maximale obtenue en cas de fonctionnement réversible. En effet, le second principe permet de prouver que l'entropie échangée est négative ou nulle :

$$\Delta S_{cycle} = 0 = S_e + S_c \Rightarrow S_c \geq 0 \Rightarrow S_e \leq 0$$

En cas de fonctionnement réversible,  $S_c = 0$  implique que  $S_e = 0$ .

Enfin, les transferts thermiques s'effectuant avec des sources de températures constantes  $T_F$  et  $T_C$ , l'entropie échangée s'écrit dans le cas d'un fonctionnement réversible :

$$S_e = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0 \text{ (réversible)} \Rightarrow \frac{Q_{C,rev}}{Q_{F,rev}} = -\frac{T_C}{T_F}$$

$$\eta_{max} = -\frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_F}} = \frac{T_F}{T_C - T_F} = \frac{263}{293 - 263} = 8,8$$

## 5. Mesure expérimentale d'une enthalpie de vaporisation (\*\*)

Appropriation de l'énoncé :

- La transformation est isobare et adiabatique.
- Le système {calorimètre + son contenu} est soumis à deux types de travaux :
  - Travail des forces pressantes : comme  $P_{ext} = P = cte$ ,  $W_p = -P_{ext}(V_f - V_i) = P_i V_i - P_f V_f = -\Delta(PV)$
  - Travail électrique : l'énergie reçue de la part de la résistance est :  $W_e = \int P_{Joule} dt = RI^2 \int dt = RI^2 \Delta t$ , avec  $R = U/I = 2 \Omega$ .
- En  $\Delta t = 400$  s, le système a reçu, de la part de la résistance électrique, l'énergie nécessaire pour vaporiser de manière isobare et isotherme, une masse  $m = 2$  g d'eau.

1. Le premier principe écrit pour le système {calorimètre + contenu} s'écrit :

$$\Delta U = W + Q = W_p + W_e + Q$$

Les parois de ce système étant calorifugées ( $Q = 0$ ) et comme  $W_p = -\Delta(PV)$ , le premier principe s'écrit finalement :

$$\Delta H = RI^2 \Delta t$$

Pendant la durée  $\Delta t$ , la masse  $m$  s'est vaporisée. Ainsi,  $\Delta H = m \Delta_{vap} h$ . Par conséquent,

$$\Delta_{vap} h = \frac{RI^2 \Delta t}{m} = \frac{2 \times 2,5^2 \times 400}{2} = 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$$

2. D'un point de vue de la méthode, il faut critiquer l'utilisation du premier principe sous sa forme  $\Delta U = W + Q$ , puisque cette formulation est limitée aux systèmes de composition constante. Ici, pour maintenir la pression constante, le système est ouvert. Il y a perte de matière. Par ailleurs, l'orifice n'assure pas une parfaite adiabaticité. Il existe donc des fuites thermiques ce qui entraîne une surestimation du résultat.

En revanche, l'ordre de grandeur obtenu est cohérent avec ceux donnés dans les autres exercices de la feuille. D'autre part, le signe de la grandeur est correct : la vaporisation est un phénomène endothermique qui nécessite un apport de chaleur pour se réaliser ( $\Delta_{vap} h > 0$ ).

## 6. Loi de Raoult et de Henry (\*)

1. Expressions du potentiel chimique :

a. Phase gaz :  $\mu_{i,g} = \mu_{i,g}^o(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^o}$

b. Phase liquide idéale :  $\mu_{i,\ell} = \mu_{i,\ell}^o(T) + V_m(P - P^o) + RT \ln x_i^\ell \approx \mu_{i,\ell}^o(T) + RT \ln x_i^\ell$

2. Si le liquide  $i$  est pur, la pression partielle du constituant  $i$  en phase vapeur s'identifie alors à la pression de vapeur saturante de  $i$  :

a. Phase gaz :  $\mu_{i,g} = \mu_{i,g}^o(T) + RT \ln \frac{P_{sat,i}}{P^o}$

b. Phase liquide pure :  $\mu_{i,\ell} = \mu_{i,\ell}^o(T) + RT \ln 1$

3. A l'équilibre du constituant  $i$  sous les deux phases, il y a égalité du potentiel chimique :

$$\begin{aligned} \mu_{i,g} &= \mu_{i,\ell} \\ \mu_{i,g}^o(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^o} &= \mu_{i,\ell}^o(T) + RT \ln x_i^\ell \\ RT \ln \frac{P_i}{P^o} &= \underbrace{\mu_{i,\ell}^o(T) - \mu_{i,g}^o(T)}_{RT \ln \frac{P_{sat,i}}{P^o}} + RT \ln x_i^\ell \end{aligned}$$

La différence de potentiel standard s'exprime grâce aux relations établies en 2, relatives à l'équilibre du même constituant  $i$  mais pur. On en déduit la loi de Raoult :  $P_i = x_i^\ell P_{sat,i}$

4. Expressions du potentiel chimique du constituant  $i$  dans chacune des deux phases :

a. Phase gaz :  $\mu_{i,g} = \mu_{i,g}^o(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^o}$

b. Phase liquide dans laquelle  $i$  est infiniment dilué :  $\mu_{i,sol} = \mu_{i,sol}^o(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^o}$

5. Il faut d'abord établir le lien entre la concentration molaire  $C_i$  du constituant  $i$  dans la solution et sa fraction molaire :

$$x_i^\ell = \frac{n_i^\ell}{n_{\text{solvant}}^\ell + n_i^\ell} \approx \frac{n_i^\ell}{n_{\text{solvant}}^\ell} = \frac{n_i^\ell}{V} V_m = C_i V_m$$

Ont été utilisés les arguments suivants :

- La solution est infiniment diluée :  $n_{\text{solvant}}^\ell \gg n_i^\ell$
- La quantité de matière de solvant  $n_{\text{solvant}}^\ell$  est reliée à son volume grâce au volume molaire :  $V = n_{\text{solvant}}^\ell V_m$

Les expressions établies en 4, égalisées en raison de l'équilibre du constituant  $i$  sous les deux phases, amène à écrire :

$$\begin{aligned} \mu_{i,g} &= \mu_{i,sol} \\ \mu_{i,g}^o(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^o} &= \mu_{i,\ell}^o(T) + RT \ln \frac{C_i}{C^o} = \mu_{i,\ell}^o(T) + RT \ln \frac{x_i^\ell}{V_m C^o} \\ RT \ln \frac{P_i}{P^o} &= \underbrace{\mu_{i,\ell}^o(T) - \mu_{i,g}^o(T) - RT \ln V_m C^o}_{RT \ln K_H} + RT \ln x_i^\ell \end{aligned}$$

En introduisant le terme  $RT \ln K_H$  (avec  $K_H$  : constante de Henry pour le constituant  $i$  à la température  $T$ ), on aboutit à la loi de Henry :  $P_i = x_i^\ell K_H$ .

6. La courbe expérimentale présente bien deux asymptotes :

- L'une dans la zone où  $x_i^\ell \rightarrow 0$  : cette situation correspond au cas où  $i$  est infiniment dilué dans le solvant,
- L'autre dans la zone où  $x_i^\ell \rightarrow 1$  : cette situation correspond au cas où  $i$  est pratiquement pur.

La zone intermédiaire correspond aux mélanges réels entre les deux situations extrêmes où  $i$  est solvant et soluté.

## 7. Mélange de deux gaz (\*)

### Calculs préliminaires :

- Quantité de matière de diazote :  $n_{N_2} = \frac{P_{N_2 \text{ initial}} V_{N_2 \text{ initial}}}{RT} = 0,40 \text{ mol}$
- Quantité de matière de dioxygène :  $n_{O_2} = 0,20 \text{ mol}$

1. Par définition, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_{\text{mel}}$  s'écrit :

$$\Delta G_{\text{mel}} = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$$

En raison de l'extensivité de  $G$ , la relation d'Euler permet d'écrire :  $G = \sum_i n_i \mu_i$ .

Par conséquent, le calcul de la variation d'enthalpie libre suppose d'exprimer les potentiels chimiques des constituants avant et après le mélange :

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mel}} &= n_{N_2} \mu_{N_2 \text{ final}} + n_{O_2} \mu_{O_2 \text{ final}} - n_{N_2} \mu_{N_2 \text{ initial}} - n_{O_2} \mu_{O_2 \text{ initial}} \\ \Delta G_{\text{mel}} &= n_{N_2} (\mu_{N_2 \text{ final}} - \mu_{N_2 \text{ initial}}) + n_{O_2} (\mu_{O_2 \text{ final}} - \mu_{O_2 \text{ initial}}) \end{aligned}$$

	Diazote	Dioxygène
Avant mélange	$\mu_{N_2 \text{ final}} = \mu_{N_2, g}^o(T) + RT \ln \frac{P_{N_2 \text{ initial}}}{P^o}$	$\mu_{O_2 \text{ final}} = \mu_{O_2, g}^o(T) + RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ initial}}}{P^o}$
Après mélange	$\mu_{N_2 \text{ initial}} = \mu_{N_2, g}^o(T) + RT \ln \frac{P_{N_2 \text{ final}}}{P^o}$	$\mu_{O_2 \text{ initial}} = \mu_{O_2, g}^o(T) + RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ final}}}{P^o}$
Variation	$\mu_{N_2 \text{ final}} - \mu_{N_2 \text{ initial}} = RT \ln \frac{P_{N_2 \text{ final}}}{P_{N_2 \text{ initial}}}$	$\mu_{O_2 \text{ final}} - \mu_{O_2 \text{ initial}} = RT \ln \frac{P_{O_2 \text{ final}}}{P_{O_2 \text{ initial}}}$

Dans les différences, les potentiels standard s'annulent puisque le mélange est isotherme. Cela ne serait pas le cas sinon puisque le potentiel chimique standard dépend de la température. Ainsi :

$$\Delta G_{mel} = n_{N_2} RT \ln \frac{P_{N_2 final}}{P_{N_2 initial}} + n_{O_2} RT \ln \frac{P_{O_2 final}}{P_{O_2 initial}}$$

L'équation des gaz parfaits permet d'exprimer le rapport des pressions partielles :

$$\frac{P_{i final}}{P_{i initial}} = \frac{\frac{n_i RT}{V_{final}}}{\frac{n_i RT}{V_{initial}}} = \frac{V_{initial}}{V_{final}} = \frac{1}{2}$$

Conclusion :

$$\Delta G_{mel} = -(n_{N_2} + n_{O_2}) RT \ln 2 = -3,5 J$$

2. Les deux gaz étant considérés parfaits, la variation d'enthalpie se calcule grâce à la seconde loi de Joule :

$$\begin{aligned} \Delta H_{mel} &= \Delta H_{N_2} + \Delta H_{O_2} \\ \Delta H_{mel} &= C_{P_{N_2}} \Delta T_{N_2} + C_{P_{O_2}} \Delta T_{O_2} \\ \Delta H_{mel} &= 0 \end{aligned}$$

Puisque les températures des deux gaz restent constantes lors de ce mélange.

Enfin, comme pour chaque gaz,  $G_i = H_i - T_i S_i$ , alors  $dG_i = dH_i - d(T_i S_i) = -d(T_i S_i)$  puisque H est ici constante.

Comme la température de chaque gaz reste constante pendant ce mélange :

$$dG_i = -T_i dS_i \Rightarrow dS_i = -\frac{dG_i}{T_i} \Rightarrow \Delta S_i = \int -\frac{dG_i}{T_i} \xrightarrow{T_i \text{ cte}} \Delta S_i = -\frac{1}{T_i} \int dG_i = -\frac{\Delta G_i}{T_i}$$

La variation d'entropie pour le mélange peut alors se calculer :

$$\begin{aligned} \Delta S_{mel} &= \Delta S_{N_2} + \Delta S_{O_2} \\ \Delta S_{mel} &= -\frac{\Delta G_{N_2}}{T_{N_2}} - \frac{\Delta G_{O_2}}{T_{O_2}} = -\frac{1}{T} (\Delta G_{N_2} + \Delta G_{O_2}) \end{aligned}$$

$$\Delta S_{mel} = (n_{N_2} + n_{O_2}) R \ln 2 = 1,2 \cdot 10^{-2} J \cdot K^{-1}$$

Comme le système des deux gaz subit une transformation adiabatique, le terme d'entropie d'échange est nul. La variation d'entropie est égale au terme d'entropie créée. Il y a donc création d'entropie lors de ce mélange, ce qui prouve bien le caractère irréversible d'un tel mélange.

*Remarque :* il est facile de prouver le caractère isotherme du mélange étudié ici. En effet, le premier principe appliqué au système fermé {Diazote + Dioxygène} (dont la composition globale reste bien constante) assure l'invariance de l'énergie interne globale  $\Delta U = 0$  puisque :

- Ce système a un volume constant (ce n'est pas le cas pour chacun des gaz) : il n'y a donc pas de travail des forces pressantes :  $W = 0$ .
- Les parois du récipient sont calorifugées :  $Q = 0$ .

Or, par suite de l'extensivité de l'énergie interne,

$$\begin{aligned} 0 = \Delta U &= \Delta U_{N_2} + \Delta U_{O_2} = C_{V_{N_2}} (T_{N_2 final} - T_{N_2 initial}) + C_{V_{O_2}} (T_{O_2 final} - T_{O_2 initial}) \\ 0 &= (C_{V_{N_2}} + C_{V_{O_2}}) (T_{final} - T_{initial}) \end{aligned}$$

Puisque les deux gaz ont la même température initiale et la même température finale.

Il faut remarquer que si les deux gaz n'avaient pas la même température initiale, le mélange ne s'effectuerait pas de manière isotherme. Mais là, c'est un autre exercice...



## 8. Partage du diiode dans l'eau et le cyclohexane (\*\*)

- Potentiel chimique  $\mu_{2,C}$  du soluté :  $\mu_{2,C} = \mu_{2,C,\infty}^o(T) + RT \ln \frac{C_2}{C^o}$
- Potentiel chimique du soluté :  $\mu_{2,x} = \mu_{2,x,\infty}^o(T) + RT \ln x_2$
- Potentiel chimique  $\mu_1$  du solvant :  $\mu_1 = \mu_1^o(T) + RT \ln x_1 = \mu_1^o(T) + RT \ln(1 - x_2)$
- Dans une solution saturée de diiode, le diiode est en équilibre sous deux phases : soluté dans la phase aqueuse et solide pur ( $x_{I_2,solide} = 1$ ). De fait, le potentiel chimique du diiode prend la même valeur dans les deux phases en équilibre :

$$\begin{aligned} \mu_{2,C} &= \mu_{2,s} \\ \mu_{2,C,\infty}^o(T) + RT \ln \frac{C_2}{C^o} &= \mu_{2,s}^o + RT \ln x_2^{sol} \\ \mu_{2,C,\infty}^o(T) &= \mu_{2,s}^o - RT \ln \frac{C_2}{C^o} = 0 - 8,314 \times 298 \times \ln(1,36 \cdot 10^{-3}) = 16,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Les potentiels chimiques  $\mu_{2,x}$  et  $\mu_{2,C}$  traduisent tous les deux la même réalité : ils caractérisent le comportement du diiode en tant que soluté. Seule la grandeur de description change pour caractériser « l'abondance » du diiode en tant que soluté dans la solution :

$$\begin{aligned} \mu_{2,C,\infty}^o(T) + RT \ln \frac{C_2}{C^o} &= \mu_{2,x,\infty}^o(T) + RT \ln x_2 \\ \mu_{2,x,\infty}^o(T) &= \mu_{2,C,\infty}^o(T) + RT \ln \frac{C_2}{C^o} - RT \ln x_2 = \mu_{2,C,\infty}^o(T) + RT \ln \frac{C_2}{x_2 C^o} \end{aligned}$$

Il suffit d'établir la relation entre concentration molaire et fraction molaire du soluté dans la solution infiniment diluée ( $n_{\text{solvant}} + n_2 \approx n_{\text{solvant}}$ ) :

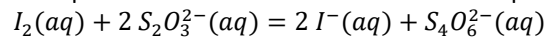
$$C_2 \approx \frac{n_2}{V_{\text{solvant}}} = \frac{n_2}{n_{\text{solvant}} V_{m,\text{solvant}}} \approx \frac{n_2}{(n_{\text{solvant}} + n_2) V_{m,\text{solvant}}} = \frac{x_2}{V_{m,\text{solvant}}}$$

$$\mu_{2,x,\infty}^o(T) = \mu_{2,C,\infty}^o(T) - RT \ln(V_{m,\text{solvant}} C^o)$$

Le volume molaire de l'eau se calcule en considérant qu'une mole d'eau a une masse de 18 g. Du fait de la masse volumique de l'eau, une mole d'eau a un volume de 18 mL, donc  $V_m = 18 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . D'autre part, dans le SI,  $C^o$  AN :  $\mu_{2,x,\infty}^o(T) = 16,4 \cdot 10^3 - 8,314 \times 298 \times \ln(18 \cdot 10^{-3} \times 1) = 26,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Une concentration molaire est déterminée par spectrophotométrie selon un dosage par étalonnage :
  - Réaliser d'une gamme de concentrations de « solutions étalon » encadrant la concentration à déterminer,
  - Réglage du spectrophotomètre :
    - Réalisation du zéro avec le solvant ( $\text{CCl}_4$  ici)
    - Tracé d'un spectre d'absorbance du diiode
    - Recherche du maximum d'absorbance :  $\lambda_{\text{max}}$
  - Mesure de l'absorbance des solutions étalon à  $\lambda_{\text{max}}$ .
  - Tracé de la courbe  $A = f(C)$  et vérification de sa linéarité.

- La réaction support du titrage du diiode par les ions thiosulfate est associée à l'équation de réaction :



En dehors du diiode, toutes les espèces sont incolores. La présence de diiode en solution aqueuse est attestée par une coloration brune de la solution. A l'équivalence, le diiode a été totalement consommé : la coloration brune disparaît. L'empois d'amidon ou le thiodène sont généralement utilisés comme agents de contraste (« indicateur coloré ») pour mieux visualiser l'équivalence.

- Le coefficient de partage caractérise l'équilibre du diiode sous les deux phases. D'un point de vue thermodynamique, la situation est décrite par l'égalité du potentiel chimique du diiode dans les deux phases :

$$\mu_{2,C,\infty}^{o,aq}(T) + RT \ln \frac{C_{I_2}^{aq}}{C^o} = \mu_{2,C,\infty}^{o,orga}(T) + RT \ln \frac{C_{I_2}^{orga}}{C^o}$$

Si la concentration du diiode en phase organique est donnée, celle en phase aqueuse doit être déterminée à partir du titrage. A l'équivalence du titrage, les quantités de matière des réactifs sont reliées :

$$n_{I_2,\text{titré}}^{aq} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}^{\text{equiv}}}{2}$$

$$C_{I_2}^{aq} = \frac{1}{2} \frac{[S_2O_3^{2-}]V_{eq}}{V_{aq,titré}} = \frac{1}{2} \times \frac{1,24 \cdot 10^{-2} \times 0,0137}{0,100} = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{Ainsi, } \mu_{2,C,\infty}^{o,orga}(T) = \mu_{2,C,\infty}^{o,aq}(T) + RT \ln \frac{C_{I_2}^{aq}}{C_{I_2}^{orga}} = 16,4 \cdot 10^3 + 8,314 \times 298 \times \ln \left( \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{8,5 \cdot 10^{-4}} \right) = 17,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. On constate que la concentration du diiode en phase aqueuse a diminué quand on place cette phase en présence d'un solvant organique apolaire. Il y a transfert de diiode de la phase aqueuse vers la phase organique. Ceci s'explique par la meilleure solubilité du diiode dans le tétrachlorométhane qui est apolaire et polarisable comme l'est le diiode.

## 9. Etude de documents : Montée de la sève dans les arbres (\*\*\*)

1.  $z$  représentant une profondeur, l'axe des  $z$  est orienté vers le bas. Ainsi, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit :

$$\frac{dP}{dz} = \rho g$$

Si le fluide est incompressible, sa masse volumique  $\rho$  est indépendante de la pression. L'intégration de la relation donne (avec  $g$  et  $\rho$  constantes) :

$$P(z) = P_{surf} + \rho g z$$

Où  $P_{surf}$  représente la pression à la surface supérieure du liquide et  $z$  la « profondeur » du point considéré par rapport à la surface du liquide.

2. Le solvant est en équilibre sous deux phases, correspondant aux deux compartiments.

$$\mu_{solvant}^{gauche} = \mu_{solvant}^{droite}$$

$$\mu_A^o(T) + V_{m,A}(P_G - P^o) + RT \ln x_A = \mu_A^o(T) + V_{m,A}(P_D - P^o)$$

Où  $x_A$  représente la fraction molaire du solvant dans le mélange {solvant + soluté} à gauche.

$$V_{m,A} \underbrace{(P_G - P_D)}_{\pi} = -RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_{soluté}) \approx RT x_{soluté}$$

Puisqu'à l'ordre 1,  $\ln(1+x) \sim x$  quand  $x \rightarrow 0$ . Par ailleurs, le caractère infiniment dilué de la solution amène à supposer que  $V_{m,A} = \frac{V_{solvant}}{n_{solvant}} \approx \frac{V_{solution}}{n_{solvant}}$  et que  $x_{soluté} = \frac{n_{soluté}}{n_{solvant} + n_{soluté}} \approx \frac{n_{soluté}}{n_{solvant}}$ , alors :

$$V_{solution} \pi = n_{soluté} RT \Rightarrow \pi = RT \frac{n_{soluté}}{V_{solution}} = C_{soluté} RT$$

3. La formule  $P(z) = P_{surf} + \rho g z$  permet d'estimer une hauteur de sève (assimilée à une phase condensée liquide incompressible). L'ordre de grandeur de la pression atmosphérique est de 1 bar =  $1 \cdot 10^5$  Pa. Si l'on suppose que l'arrêt de la montée de sève correspond à une pression à la surface supérieure de la sève négligeable devant 1 bar, alors  $P_{atm} \approx \rho g z = 1 \cdot 10^3 \times 10 \times z$  en assimilant la masse volumique de la sève à celle de l'eau ( $\rho = 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$ ). Il vient que  $z = 10 \text{ m}$ , hauteur envisagée dans l'énoncé.

4. Une concentration massique de 20 à 30 g.L<sup>-1</sup> de sucres (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) dans la sève équivaut à une concentration molaire de 0,06 à 0,09 mol.L<sup>-1</sup>, soit un ordre de grandeur de 10<sup>2</sup> mol.m<sup>-3</sup> dans le système international. D'où une pression osmotique de l'ordre de :

$$\pi = C_{soluté} RT \sim 10^2 \times 10 \times 3 \cdot 10^2 = 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

La hauteur correspondante s'obtient comme en 3 :

$$h = \frac{\pi}{\rho g} \sim \frac{3 \cdot 10^5}{10 \times 1 \cdot 10^3} = 30 \text{ m}$$

Cette hauteur est insuffisante pour le cas des séquoias géants.

5. La pression du liquide sous le ménisque peut s'exprimer de deux façons :

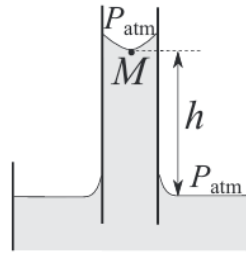


Schéma 1

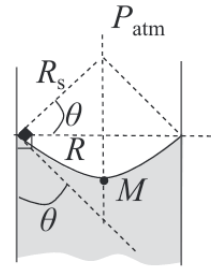


Schéma 2

- **Schéma 1** : à partir de la relation de la statique des fluides,  $P_{atm} = P_M + \rho gh$
- **Schéma 2** : le document 2 précise que la pression au-dessus du ménisque ( $P_{atm}$  ici) présente une surpression par rapport la pression sous le ménisque ( $P_M$ ) :  $P_{atm} = P_M + \frac{2\sigma}{R_s}$

D'après le schéma 2,  $\cos \theta = \frac{R}{R_s}$ . Par identification, on obtient la loi de Jurin :  $h = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{\rho g R}$ .

6. Avec les données de l'énoncé, en travaillant avec des ordres de grandeur, l'application numérique donne :

$$h = \frac{2 \times 100.10^{-3} \times 1}{1.10^3 \times 10 \times 100.10^{-6}} = 0,2 \text{ m}$$

La capillarité ne peut justifier l'ascension de la sève aussi haut. Comme cette hauteur ne peut s'expliquer ni par l'influence de la pression atmosphérique, ni par la pression osmotique, ni par la capillarité, l'hypothèse d'un transport dû à l'évacuation de l'eau par « transpiration » au niveau des feuilles semble crédible.

7. Tant que l'argile est immergée dans l'eau, le mercure ne monte pas. En revanche, quand elle est placée dans l'air, l'eau liquide s'y évapore : on note l'ascension du mercure.

Par définition, pour la pression exercée par une colonne de 760 mm de mercure correspond à la pression atmosphérique. La pression exercée par une colonne de 100 cm = 1000 mmHg est un tiers plus importante que la pression atmosphérique.

La pression en bas du tube vaut toujours  $P_{atm}$ . La pression à la surface supérieure du mercure se déduit de la loi de la statique des fluides :  $P_{atm} = P_{surf} + \rho gh$

- Sans évaporation :  $P_{atm} = P_{surf \text{ sans évaporation}} + \rho gh_1 \approx \rho gh_1$  avec  $h_1 = 760 \text{ mmHg}$
- Avec évaporation :  $P_{atm} = P_{surf \text{ avec évaporation}} + \rho gh_2$  avec  $h_2 = 1000 \text{ mmHg}$

La pression en bas du tube vaut toujours  $P_{atm}$ . La pression à la surface supérieure du mercure se déduit de la loi de la statique des fluides :  $P_{surf \text{ avec évaporation}} = \rho g(h_1 - h_2) = -240 \text{ mmHg}$ . L'évaporation semble créer une dépression qui tire sur la colonne de liquide et fait monter la sève.

## 10. Potentiel hydrique (\*\*\*)

1. L'état standard de l'eau correspond à l'eau liquide pure sous la pression  $P^\circ$ .
2. Voir cours : Expression du potentiel chimique de l'eau pure  $\mu_e^*(T, P) = \mu_e^\circ(T) + V_{me}(P - P^\circ)$ .
3. Si l'eau est en mélange idéal, un terme correctif doit être rajouter pour traduire la déviation vis-à-vis de l'expression du potentiel chimique du corps pur :  $\mu_e(T, P, x_e) = \mu_e^*(T, P) + RT \ln(x_e) = \mu_e^\circ(T) + V_{me}(P - P^\circ) + RT \ln(x_e)$

4. Expression du potentiel hydrique :

$$\psi = \frac{\mu_e(T, P, x_e) - \mu_e^\circ(T)}{V_{me}} = (P - P^\circ) + \frac{RT}{V_{me}} \ln(x_e) = P_T - \pi$$

5. Lorsque la cellule est à l'équilibre, le potentiel hydrique est nul.

6. D'après les calculs de l'exercice 9, le terme  $\frac{RT}{V_{me}} \ln(x_e) = C_{soluté} RT = \pi$  (pression osmotique).

7. A l'équilibre, on a donc  $P_T = \pi = C_{soluté} RT = 0,2.10^3 \times 8,31 \times 298 = 5.10^5 \text{ Pa} = 5 \text{ bar}$ .