MP/MP*
PSI/PSI*
PT/PT*

Lionel Vidal
Christophe Aronica
Stéphanie Calmettes
Matthieu Demange
Nadège Demange
Marc Venturi

PRÉPAS SCIENCES

COLLECTION DIRIGÉE PAR **BERTRAND HAUCHECORNE**

CHIMIE

2e édition

NOUVEAUX PROGRAMMES

- Objectifs
- Cours résumé
- Méthodes
- Vrai/faux, erreurs classiques
- Exercices de base et d'approfondissement
- Résolutions de problèmes, activités numériques
- Sujets de concours (écrits, oraux)
- Corrigés détaillés et commentés

ellipses

PRÉPAS SCIENCES

collection dirigée par Bertrand Hauchecorne

Chimie
MP/MP*
PSI/PSI*
PT/PT*

NOUVEAUX PROGRAMMES

2e édition

ouvrage coordonné par

Lionel VIDAL

Professeur au lycée Vaucanson (Grenoble)

Christophe ARONICA

Professeur à l'Institution des Chartreux (Lyon)

Stéphanie CALMETTES

Professeur au lycée Saint-Denis (Annonay)

Nadège DEMANGE

Professeur au lycée Henri Moissan (Meaux)

Matthieu DEMANGE

Professeur au lycée Henri Moissan (Meaux)

Marc VENTURI

Professeur au lycée Kléber (Strasbourg)

ellipses

COLLECTION
PRÉPAS SCIENCES

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur www.editions-ellipses.fr

Les notices culturelles « Un scientifique » et « Un peu d'histoire »
des pages de titre des chapitres ont été rédigées par Bertrand Hauchecorne.

ISBN 9782340-066748
© Ellipses Édition Marketing S.A., 2022
8/10 rue la Quintinie 75015 Paris

DANGER LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.editions-ellipses.fr

Avant-propos

Réussir en classes préparatoires nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un devoir, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en chimie comme en physique ou mathématiques.

Le résumé de cours est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un devoir, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

La partie « méthodes » vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

La partie « vrai/faux » vous permet de tester votre recul par rapport au programme et de remédier à quelques mauvais réflexes. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

Les exercices sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Ainsi l'ouvrage de chimie comme ceux de physique, de mathématiques et de sciences industrielles de l'ingénieur, vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement vers **la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne

Sommaire

1. Fonctions d'état (PSI) 1
2. Potentiel chimique (PSI) 33
3. Enthalpie libre et potentiel chimique (MP et PT) 65
4. Grandeurs standard de réaction, loi de Hess 91
5. Procédés industriels continus : aspects thermodynamiques et cinétiques 133
6. Équilibre et évolution d'un système chimique 163
7. Optimisation d'un procédé chimique 183
8. Changement d'état du corps pur (PSI) 211
9. Thermodynamique de l'oxydoréduction 247
10. Cinétique des réactions d'oxydoréduction 281
11. Phénomène de corrosion humide 317

Annexes

1. Le minimum de savoir-faire en mathématiques 341
2. Constantes fondamentales et ordres de grandeur classiques ... 345
3. Calculs d'incertitudes 346

Chapitre 1

Fonctions d'état (PSI)

UN SCIENTIFIQUE



Après des études à Groningen et Heidelberg, le physicien néerlandais **Heike Kamerlingh Onnes** (1853-1926) effectue toute sa carrière à l'université de Leyde. Ses travaux concernent la cryogénie, c'est-à-dire le comportement des matériaux à très basses températures. Il parvient en 1908 à liquéfier l'hélium. En 1911, avec son équipe, il constate qu'à 4 °K, le mercure atteint un nouvel état qu'il qualifie de supraconducteur. Le prix Nobel de physique récompense ses remarquables travaux deux ans plus tard.

Un peu d'histoire

La matière se déplace, change de forme ou d'apparence et les diverses combinaisons atomiques modifient ses propriétés. Par-delà les mutations diverses et pour mieux les appréhender et les quantifier, les scientifiques ont sans cesse cherché des invariants, en particulier dans le domaine de l'énergie. Il en résulte des équations, en général appelées lois, que régissent ces transformations. L'introduction en 1656 par Huygens de l'énergie cinétique qui est conservée lors d'un choc élastique en est un exemple. Au XIX^{e} siècle, le développement de la thermodynamique et la compréhension des liens entre la chaleur et le mouvement amènent le besoin de nouveaux invariants. Vers 1850, Rudolf Clausius et William Thomson montrent le principe de conservation de l'énergie. Par la suite, Heike Onnes introduit la notion d'enthalpie.

■■ Objectifs

■ Ce qu'il faut connaître

▷ La définition de l'enthalpie libre

▷ Les identités thermodynamiques pour les fonctions U, H et G

▷ Les caractères intensif ou extensif des variables utilisées

■ Ce qu'il faut savoir faire

▷ Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états d'un système chimique

▷ Justifier que l'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées

▷ Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre

▷ Mettre en œuvre des mesures calorimétriques à pression constante

▷ Relier la différentielle et les dérivées partielles premières

▷ Utiliser le théorème de Schwarz (admis)

▷ Intégrer une équation aux dérivées partielles $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = g(x,y)$ à y fixé en introduisant une fonction arbitraire $h(y)$ indépendante de x

■■ Résumé de cours

■ Principes de la thermodynamique

❑ Description du système

L'état d'un système est décrit par quelques paramètres macroscopiques appelés grandeurs d'état : volume, pression, quantité de matière, température…

– Les **grandeurs extensives** sont définies pour le système **dans sa globalité** (volume, masse, énergie…), elles **sont proportionnelles à la quantité de matière** du système.

– Les **grandeurs intensives** sont définies **localement** en chaque point du système (masse volumique, pression, température…), elles sont **indépendantes de la quantité de matière du système**.

Remarque

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (masse volumique, concentration…).

Une **phase** est une partie d'un système dans laquelle les grandeurs macroscopiques intensives sont des fonctions continues des variables d'espace. Un système **monophasé** est constitué d'une seule phase. Un système est **homogène** lorsque ces grandeurs y sont uniformes.

Les grandeurs d'état dépendent les unes des autres. On peut choisir un jeu de grandeurs d'état en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique du système, ce sont les **variables d'état**. Les autres grandeurs s'expriment alors en fonction des différentes variables d'état, ce sont des **fonctions d'état**. La variation d'une fonction d'état au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi.

Une transformation est dite **élémentaire** ou **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre thermodynamique initial et final sont infiniment proches. Elle donne lieu à une toute petite variation des paramètres décrivant le système.

❑ Premier principe et énergie interne

Le premier principe exprime la **conservation de l'énergie**.

Il existe une fonction d'état conservative dite **énergie interne** notée U qui s'exprime en joule (J). Lors d'une transformation élémentaire d'un système sans variation d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle macroscopique, la variation de l'énergie interne U du système est égale à la somme des travaux (δW) et des transferts thermiques (δQ) élémentaires reçus algébriquement par le système : $\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q$.

⇨ **Méthode 1.1. Transformation finie et transformation élémentaire**

Pour un système macroscopiquement au repos et sans interactions avec l'extérieur, l'énergie interne représente l'énergie stockée sous une forme « invisible » à notre échelle. Elle s'interprète comme la somme de l'énergie cinétique microscopique (agitation des particules constituant le système) et de l'énergie potentielle microscopique (interactions entre les particules) : $U = E_{\text{c,micro}} + E_{\text{p,micro}}$.

Remarque

Alors que U est une fonction d'état, Q et W ne le sont pas !

Il est habituel de décomposer le travail W reçu par le système en $W = W_{\text{p}} + W_{\text{utile}}$.

- W_{p} est le travail des forces de pression : $\delta W_{\text{p}} = -P_{\text{ext}}\,\mathrm{d}V$.
- W_{utile} est le travail utile qui correspond au travail autre que celui des forces de pression.

Remarque

Le travail utile peut être par exemple un travail électrique : $\delta W_{\text{utile}} = E\,\mathrm{d}q$, où E est une différence de potentiel et $\mathrm{d}q$ la charge électrique traversant le système.

❑ Enthalpie

On définit la fonction d'état **enthalpie** par : $H = U + PV$.

Au cours d'une transformation élémentaire monobare, en l'absence de travail utile, l'énergie thermique δQ_P reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie : $\delta Q_p = \mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T$.

Cette propriété est vraie *a fortiori* pour une transformation isobare.

⇨ **Méthode 1.5. Déterminer une capacité calorifique avec l'enthalpie**

❑ Second principe et entropie

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, il existe une fonction d'état notée S, non conservative et appelée entropie, qui s'exprime en $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$, telle que $\mathrm{d}S = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$.

- $\delta S_{\text{éch}}$ est l'entropie échangée avec le milieu extérieur. Lorsque la frontière du système est toute entière en contact avec l'extérieur à température constante $T_{\text{ext}} = T_0$, on écrit : $S_{\text{éch}} = \dfrac{Q}{T_0}$.

Dans le cas où cette température est variable en surface, on écrit $S_{\text{éch}} = \displaystyle\int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, où δQ est la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système de la part de la source de chaleur, et T_{ext} est la température de la source. Dans le cas d'un contact avec plusieurs sources paramétrées par i et de températures respectives $T_{i,\text{ext}}$: $S_{\text{éch}} = \displaystyle\sum_i \frac{Q_i}{T_{i,\text{ext}}}$.

- $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$ est l'entropie créée au sein du système. Pour une transformation réversible, $\delta S_{\text{créée}} = 0$. Pour une transformation irréversible, $\delta S_{\text{créée}} > 0$.

Une transformation est dite **réversible** lorsqu'elle est à la fois quasistatique (infiniment lente : succession d'états d'équilibre infiniment voisins) et « renversable » (passage par les mêmes états

intermédiaires lors de la transformation inverse). La variation d'une fonction d'état étant indépendante du chemin suivi, en chimie, on considère des évolutions thermiquement et mécaniquement réversibles, l'irréversibilité n'étant liée qu'à la réaction chimique.

Remarque
L'entropie est une « mesure » du désordre à l'échelle microscopique.

■ L'enthalpie libre

❑ Potentiel thermodynamique

Pour un système thermodynamique donné, un **potentiel thermodynamique** est une grandeur énergétique qui atteint un **minimum** à **l'équilibre** thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

❑ Définition et intérêt

L'enthalpie libre est la fonction d'état énergétique définie par : $G = H - TS = U + PV - TS$.
Le travail utile maximal qu'un système peut fournir au milieu extérieur lors d'une transformation monotherme et monobare est égal à la diminution de son enthalpie libre : $\Delta G \leq W_{\text{utile}}$.

De nombreuses réactions chimiques sont des transformations spontanées irréversibles, monobares et monothermes, ne s'accompagnant d'aucun échange de travail utile. G **décroît donc et est minimale à l'équilibre**. Pour une telle transformation, G joue le rôle de **potentiel thermodynamique.**

⇨ Méthode 1.6. Déterminer le travail utile maximal

❑ Entropie créée et évolution de l'enthalpie libre

À **température et pression constante**, **sans travail utile**, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q_p - T\Delta S$. Ce qui nous donne, d'après le second principe : $S_{\text{créée}} = -\dfrac{\Delta G}{T} > 0$. Dans ces conditions, une réaction chimique (évolution spontanée) ne peut donc avoir lieu que si l'enthalpie libre du système diminue.

■ Identités thermodynamiques

❑ Expressions générales pour un système fermé

Les différentielles des fonctions d'état U, H et G, appelées identités thermodynamiques, s'écrivent en fonction des variations des grandeurs d'état :

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + Y\,\mathrm{d}X \qquad \mathrm{d}H = V\,\mathrm{d}P + T\,\mathrm{d}S + Y\,\mathrm{d}X \qquad \mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T + Y\,\mathrm{d}X$$

où Y est une fonction intensive et X une variable extensive.

Remarque

Par exemple, $Y = E$, différence de potentiel et $X = q$, charge électrique, dans le cas d'un système électrochimique.

❑ Système fermé de composition et de charge constantes

Les expressions différentielles des identités thermodynamiques s'écrivent alors :

$$\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S \qquad \mathrm{d}H = V\,\mathrm{d}P + T\,\mathrm{d}S \qquad \mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$$

⇨ **Méthode 1.2. Retrouver les identités thermodynamiques et Méthode 1.3. Déterminer une grandeur d'état à partir d'une dérivée partielle**

■ Grandeurs partielles

❑ Grandeur molaire

Pour une grandeur extensive X, la **grandeur molaire** (intensive) associée est $X_\mathrm{m} = \dfrac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}n}$ où n est la quantité de matière du système. Pour un système monophasé uniforme $X = n X_\mathrm{m}$.

❑ Grandeur molaire partielle

Dans un mélange, la grandeur d'état X est une fonction de $N+2$ variables (T, P et les quantités de matière des N constituants) : $X = X\left(T, P, n_1, ..., n_j, ..., n_N\right)$.

La **grandeur molaire partielle** associée à X et relative au constituant A_i est alors définie par :

$$X_{\mathrm{m},i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$$

À T et P fixées, pour une transformation élémentaire, on a :

$$\mathrm{d}X_{T,P} = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i = \sum_{i=1}^{N} X_{\mathrm{m},i}\,\mathrm{d}n_i \text{ et } X_{T,P} = \sum_{i=1}^{N} X_{\mathrm{m},i}\,n_i$$

Remarque

A priori, cette grandeur diffère de la grandeur molaire de ce constituant, pris seul dans les mêmes conditions. Dans un **mélange idéal** (mélange tel que ses différents constituants n'interagissent pas entre eux), on peut identifier les deux, à condition que la grandeur molaire étudiée ne prenne pas en compte l'irréversibilité liée à l'opération de mélange.

⇨ **Méthode 1.4. Déterminer une grandeur molaire partielle**

❑ Grandeur de réaction

On considère la réaction chimique que l'on notera $\sum_i \nu_i \mathrm{A}_i = 0$ avec ν_i le coefficient stœchiométrique, positif pour les produits et négatifs pour les réactifs.

L'avancement de la réaction est ξ tel que $\mathrm{d}\xi = \dfrac{\mathrm{d}n_i}{\nu_i}$. Ainsi, $\mathrm{d}X_{T,P} = \left(\sum_{i=1}^{N} \nu_i X_{m,i}\right)\mathrm{d}\xi$ et on définit **la grandeur de réaction** associée à X par : $\Delta_\mathrm{r} X = \left(\sum_{i=1}^{N} \nu_i X_{m,i}\right) = \left(\dfrac{\partial X}{\partial \xi}\right)_{T,P}$. Δ_r est appelé opérateur de Lewis.

Remarques

Une grandeur de réaction est une grandeur molaire, donc intensive.

Au cours d'une évolution élémentaire, isotherme et isobare, d'un système chimique fermé, on peut écrire : $\mathrm{d}U = \Delta_\mathrm{r} U\,\mathrm{d}\xi$, $\mathrm{d}H = \Delta_\mathrm{r} H\,\mathrm{d}\xi$, $\mathrm{d}S = \Delta_\mathrm{r} S\,\mathrm{d}\xi$, $\mathrm{d}G = \Delta_\mathrm{r} G\,\mathrm{d}\xi$.

❑ Relations entre les grandeurs de réaction

Par définition de l'enthalpie libre et des grandeurs de réaction, on a : $\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} H - T\,\Delta_\mathrm{r} S$.

D'après l'identité thermodynamique, on a aussi : $\Delta_\mathrm{r} S = -\left(\dfrac{\partial \Delta_\mathrm{r} G}{\partial T}\right)_P$.

■■ Méthodes

■ Comment utiliser la notation différentielle ?

❑ Méthode 1.1. Transformation finie et transformation élémentaire

Distinguer les grandeurs qui sont des fonctions d'état (énergie interne U, enthalpie H, entropie S, enthalpie libre G…) de celles dont la variation dépend de la transformation suivie (travail W, transfert thermique Q, entropie créée $S_{\text{créée}}$, entropie échangée $S_{\text{éch}}$ …).

Pour les fonctions d'état :

– Noter les variations sur une transformation élémentaire à l'aide d'un « d » : $\mathrm{d}U$, $\mathrm{d}H$, $\mathrm{d}S$, $\mathrm{d}G$ …

– Noter les variations sur la transformation finie à l'aide d'un « Δ » : ΔU, ΔH, ΔS, ΔG…

Pour obtenir la variation sur une transformation finie, intégrer l'expression de la variation sur une transformation élémentaire, entre l'état initial et l'état final : $\Delta U = \int_{\text{i}}^{\text{f}} \mathrm{d}U$.

Déterminer les variations à l'aide d'une **transformation fictive** bien choisie, ou avec l'identité thermodynamique adéquate.

Pour les grandeurs qui dépendent du chemin suivi :

– Noter les variations sur une transformation élémentaire à l'aide d'un « δ » : δW, δQ, $\delta S_{\text{éch}}$, $\delta S_{\text{créée}}$ …

– Noter les variations sur la transformation finie directement à l'aide du symbole : W, Q, $S_{\text{éch}}$, $S_{\text{créée}}$ …

Pour obtenir la variation sur une transformation finie, intégrer l'expression de la variation sur une transformation élémentaire, entre l'état initial et l'état final : $W = \int_{\text{i}}^{\text{f}} \delta W$ …

– Déterminer les variations élémentaires sur la **transformation réelle** étudiée à l'aide des relations du cours ou en utilisant les principes de la thermodynamique.

⇨ Exercices 1.1 et 1.2

Calculons le travail des forces de pression pour la dissociation : $\mathrm{PCl_{5(g)} \rightarrow PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}}$. On suppose la réaction totale s'effectuant à $T = 1000\,\mathrm{K}$ et $P = 1\,\mathrm{bar}$.

Le travail des forces de pression W_p dépend du chemin suivi, et sur une transformation élémentaire $\delta W_p = -P_{ext}\,dV$.

D'après la loi des gaz parfait, $V = \dfrac{nRT}{P}$.

Pour la transformation réelle étudiée, $P_{ext} = P = 1\,bar$ et $T = 1000\,K$. Ainsi, $dV = \dfrac{RT}{P}dn$.

On intègre entre l'état initial et l'état final : $W_p = \int_i^f -P_{ext}\,dV = \int_i^f -RT\,dn = RT\left(n_i - n_f\right)$.

Si l'on considère que la réaction se fait sur une mole de $PCl_{5(g)}$: $n_i = 1\,mol$ et $n_f = 2\,mol$. Alors, $W_p = -8{,}314\,kJ$.

❑ Méthode 1.2. Retrouver les identités thermodynamiques

Les identités thermodynamiques sont valables indépendamment de la nature réelle de la transformation. On retrouve leurs expressions en utilisant des transformations particulières donnant lieu à des expressions simples des grandeurs thermodynamiques mises en jeu.

Pour l'énergie interne, pour un système de composition et de charge constantes :

– Écrire l'expression du premier principe en choisissant une transformation (éventuellement fictive) réversible ($T_{ext} = T$ et $P_{ext} = P$) puisque l'énergie interne est une fonction d'état : $dU = \delta W_p + \delta W_{utile} + \delta Q = \delta W_p + \delta Q$ ($\delta W_{utile} = E\,dq = 0$).

– D'après l'expression du travail des forces de pression, et comme pour la transformation choisie $P = P_{ext}$, écrire que $\delta W_p = -P\,dV$.

– Écrire l'expression du second principe pour la transformation étudiée : $dS = \delta S_{éch} + \delta S_{créée} = \dfrac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta S_{créée} = \dfrac{\delta Q}{T} + \delta S_{créée}$. $\delta S_{créée} = 0$ pour un système de composition constante et $\delta Q = T\,dS$.

– Conclure : $dU = -P\,dV + T\,dS$.

Pour les autres fonctions d'état :

– Écrire l'identité thermodynamique pour l'énergie interne.

– Écrire la définition de la fonction d'état étudiée en fonction de l'énergie interne.

– Différentier l'expression précédente.

– Remplacer la différentielle de l'énergie interne par son expression donnée dans l'identité thermodynamique.

⇨ Exercices 1.3, 1.4 et 1.5

Retrouvons l'identité thermodynamique pour l'enthalpie H.

L'identité thermodynamique pour U s'écrit : $dU = -P\,dV + T\,dS$.

L'enthalpie s'écrit par définition : $H = U + PV$.

Écrivons la différentielle de cette expression : $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P$.

Ainsi, $\mathrm{d}H = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = V\,\mathrm{d}P + T\,\mathrm{d}S$.

Retrouvons l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre G.

L'identité thermodynamique pour U s'écrit : $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$.

L'enthalpie libre s'écrit par définition : $G = H - TS = U + PV - TS$.

Écrivons la différentielle de cette expression :

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(PV) - \mathrm{d}(TS) = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T$.

Ainsi, $\mathrm{d}G = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$.

❑ Méthode 1.3. Déterminer une grandeur d'état à partir d'une dérivée partielle

La différentielle de la fonction d'état $A(X,Y,...)$ s'écrit sous la forme $\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{Y,...} \mathrm{d}X + \left(\frac{\partial A}{\partial Y}\right)_{X,...} \mathrm{d}Y + ...$ La notation $\left(\frac{\partial A}{\partial X}\right)_{Y,...}$, appelée dérivée partielle, indique que l'on dérive A par rapport à X, les autres variables étant constantes. Pour déterminer la relation entre les grandeurs d'état et les dérivées partielles de la fonction d'état, on identifie l'expression précédente avec l'identité thermodynamique correspondante.

⇨ Exercices 1.3, 1.4 et 1.5

Exprimons le volume comme une dérivée partielle de l'enthalpie libre $G(T,P)$.

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit : $\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P$.

L'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre s'écrit : $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P$.

Par identification, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$.

❑ Méthode 1.4. Déterminer une grandeur molaire partielle

La grandeur X s'écrit sous la forme $X = X(T,P,n_1,...,n_j,...n_N)$. La grandeur molaire partielle associée, relative au constituant A_i, est donnée :

– Soit par sa dérivée partielle par rapport à n_i à T, P et $n_{j\neq i}$ constants, $X_{\mathrm{m,i}} = \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{T,P,n_{j\neq i}}$

– Ou par la relation $X_{T,P} = \sum_{i=1}^{N} X_{\mathrm{m},i}\, n_i$ si les autres grandeurs molaires partielles sont connues.

⇨ Exercices 1.8, 1.9 et 1.10

Un mélange eau-éthanol est un mélange non idéal. Le volume V de n_1 moles d'éthanol dans 1kg d'eau à 25°C s'écrit : $V = a + b\,n_1 + c\,n_1^2$ où a, b et c sont des constantes.
Déterminons les volumes molaires partiels de l'éthanol et de l'eau.

Par définition, le volume molaire partiel de l'éthanol s'écrit : $V_{\mathrm{m},1} = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = b + 2\,c\,n_1$.

Ainsi, dans un mélange eau-éthanol, le volume molaire partiel de l'éthanol dépend de la composition du mélange.
De plus, pour déterminer le volume molaire partiel de l'eau, on utilise la relation $V = n_1 V_{\mathrm{m},1} + n_2 V_{\mathrm{m},2}$, et ainsi $V_{\mathrm{m},2} = \dfrac{V - n_1 V_{\mathrm{m},1}}{n_2} = \dfrac{a + b\,n_1 + c\,n_1^2 - b\,n_1 - 2\,c\,n_1^2}{n_2} = \dfrac{a - c\,n_1^2}{n_2}$.

■ Comment étudier une expérience de calorimétrie ?

❑ Méthode 1.5. Déterminer une capacité calorifique avec l'enthalpie

La calorimétrie est souvent effectuée à pression constante (à la pression atmosphérique), la grandeur d'état adaptée pour l'étude du système est alors l'enthalpie.
– Définir le système étudié. En général, il s'agit du calorimètre et de ce qu'il contient.
– Énoncer le premier principe.
– Dans l'expression du travail des forces de pression, remarquer que la pression extérieure est constante, et faire apparaître la variation d'enthalpie.
– Considérer que le système $\{\text{calorimètre} + \text{ce qu'il contient}\}$ est isolé thermiquement, donc $Q = 0$.
– L'enthalpie étant une grandeur extensive, calculer la variation d'enthalpie avec la relation $\Delta H = C_p\,\Delta T$. (On considère que les capacités calorifiques ne dépendent pas de la température).
À partir des températures mesurées, déterminer la capacité calorifique recherchée à pression constante.

⇨ Exercices 1.11 et 1.12

Considérons un calorimètre de capacité calorifique C_{cal} contenant une masse d'eau m_{eau} à la température T en équilibre thermique avec le vase intérieur. On introduit alors une masse m_{cuivre} de cuivre à T_1. La température d'équilibre est T_{f}.

Pour le système $\{\text{calorimètre} + \text{eau} + \text{cuivre}\}$, le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$.

À pression constante, $W = -\int P_{\text{ext}}\, \text{d}\, V = -P_{\text{ext}}\left(V_{\text{f}} - V_{\text{i}}\right)$.

Ainsi, $U_{\text{f}} - U_{\text{i}} = -P_{\text{ext}}\left(V_{\text{f}} - V_{\text{i}}\right) + Q$, donc $\Delta H = Q$.

Si l'on considère que le système est isolé thermiquement $\Delta H = 0$.

L'enthalpie étant une grandeur extensive, $\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{cuivre}}$

$= m_{\text{eau}}\, C_{p,\text{eau}}\left(T_{\text{f}} - T\right) + C_{\text{cal}}\left(T_{\text{f}} - T\right) + m_{\text{cuivre}} C_{p,\text{cuivre}}\left(T_{\text{f}} - T_1\right) = 0$.

Ainsi, $C_{p,\text{cuivre}} = \dfrac{m_{\text{eau}}\, C_{p,\text{eau}}\left(T_{\text{f}} - T\right) + C_{\text{cal}}\left(T_{\text{f}} - T\right)}{m_{\text{cuivre}}\left(T_1 - T_{\text{f}}\right)}$.

■ Comment étudier une pile ?

❑ Méthode 1.6. Déterminer le travail utile maximal

Déterminer le travail des forces de pression pour une transformation monobare et le remplacer dans le premier principe.
Écrire le second principe à l'aide d'une inégalité en utilisant le fait que la transformation est monotherme.
Écrire la définition de l'enthalpie libre et en déduire la variation d'enthalpie.
Utiliser les deux premiers principes pour conclure sur le travail utile maximal.

⇨ Exercices 1.13 et 1.14

Pour une transformation monobare ($P_{\text{i}} = P_{\text{f}} = P_{\text{ext}} = P_0$), le travail des forces de pression est $W_{\text{p}} = -P_0\, \Delta V$, et le premier principe s'écrit alors : $\Delta U = Q - P_0\, \Delta V + W_{\text{utile}}$.

Pour une transformation monotherme ($T_{\text{i}} = T_{\text{f}} = T_{\text{ext}} = T_0$), le second principe s'écrit : $\Delta S \geq \dfrac{Q}{T_0} \Leftrightarrow Q - T_0\, \Delta S \leq 0$.

La définition de l'enthalpie libre est $G = H - T\,S = U + PV - T\,S$, donc une variation d'enthalpie libre s'écrit : $\Delta G = \Delta U + \Delta\left(PV\right) - \Delta\left(T\,S\right)$.

Ainsi, comme la transformation est monotherme et monobare, $\Delta G = \Delta U + P_0\, \Delta V - T_0\, \Delta S$

$= Q - T_0\, \Delta S + W_{\text{utile}}$ et $\Delta G \leq W_{\text{utile}}$.

Une pile a pour rôle de fournir au milieu extérieur un travail électrique utile, donc $\left|W_{\text{utile}}\right| = -W_{\text{utile}}$ et $\left|W_{\text{utile}}\right| \leq -\Delta G$. $\left|W_{\text{utile}}\right|_{\max} = -\Delta G$.

■ Comment exprimer les fractions des différents constituants d'un mélange ?

❑ Méthode 1.7. Établir le lien entre titre massique et titre molaire

Pour exprimer le titre molaire x d'un composé A_i à partir de son titre massique w :

– rappeler la définition de la fraction molaire : $x = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot}}}$;

– exprimer les quantités de matière en fonction des masses : $x = \dfrac{\dfrac{m_i}{M_i}}{\sum \dfrac{m_j}{M_j}}$;

– dans le cas d'un mélange de deux constituants A_1 et A_2,

$$x_2 = \frac{\dfrac{m_2}{M_2}}{\dfrac{m_1}{M_1}+\dfrac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{1+\dfrac{m_1 M_2}{m_2 M_1}} = \frac{1}{1+\dfrac{m_1 m_{tot} M_2}{m_{tot} m_2 M_1}} = \frac{1}{1+\dfrac{w_1 M_2}{w_2 M_1}} = \frac{1}{1+\dfrac{(1-w_2)M_2}{w_2 M_1}}.$$

De la même façon, $w_2 = \dfrac{1}{1+\dfrac{(1-x_2)M_1}{x_2 M_2}}$.

⇨ Exercice 1.10

On note $w = 3\%$ le titre massique en sel de l'eau de mer et x sa fraction molaire. Déterminons x sachant que $M_{NaCl} = 58,4\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{H_2O} = 18,0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Par définition, $x = \dfrac{n_{\text{NaCl}}}{n_{H_2O}} = \dfrac{\dfrac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}}{\dfrac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}+\dfrac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}}$. On divise chaque terme par la masse totale du mélange pour faire apparaître les fractions massiques en sel w et en eau $w_{H_2O} = 1-w$:

$$x = \frac{\dfrac{w}{M_{\text{NaCl}}}}{\dfrac{w}{M_{\text{NaCl}}}+\dfrac{(1-w)}{M_{H_2O}}+} = \frac{1}{1+\dfrac{(1-w)M_{\text{NaCl}}}{w M_{H_2O}}} = 9,4.10^{-3}.$$

■■ Vrai/Faux

		Vrai	Faux
1.	Les grandeurs d'état sont additives.	☐	☐
2.	Le rapport de deux grandeurs intensives est une grandeur extensive.	☐	☐
3.	Une transformation réversible est une suite continue d'état d'équilibre thermodynamique interne.	☐	☐
4.	Pour une transformation monotherme et monobare, la température et la pression sont constantes.	☐	☐
5.	Lors d'une transformation élémentaire irréversible d'un système sans variation d'énergie macroscopique, la variation de l'énergie interne U du système s'écrit : $\mathrm{d}U = \delta W + \delta Q$.	☐	☐
6.	Pour une transformation isobare, $\Delta H = 0$.	☐	☐
7.	Un système qui subit une transformation irréversible voit son entropie augmenter $\Delta S > 0$.	☐	☐
8.	L'enthalpie libre d'un système, siège d'une transformation spontanée monobare et monotherme, ne peut que diminuer en absence de travail utile ($\Delta G \leq 0$).	☐	☐
9.	Lors d'une réaction chimique, une des causes de création d'entropie est le caractère irréversible de la réaction.	☐	☐
10.	À toute grandeur d'état peut être associée une grandeur molaire partielle.	☐	☐

■■ Énoncé des exercices

■ Principes de la thermodynamique sous forme différentielle

❑ Exercice 1.1. Variations de fonctions d'état

On met en contact une mole de diazote ($\gamma = \frac{7}{5}$), initialement à la température T_1, avec le milieu extérieur dont la température est T_0 et la pression P_0.

On rappelle, pour un gaz parfait : $C_p = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1}$.

1. Déterminer la variation de son entropie.

2. Application numérique : $T_1 = 600\,\text{K}$, $T_0 = 300\,\text{K}$ et $R = 8{,}314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. Déterminer la variation de son enthalpie libre. On notera S_1 l'entropie initiale du gaz.

❑ Exercice 1.2. Chauffage par une résistance

Pour étudier le fonctionnement d'une bouilloire électrique, on considère une masse $m_e = 500\,\text{g}$ d'eau dans laquelle plonge un conducteur de résistance $R = 20\,\Omega$. Celui-ci est parcouru par un courant d'intensité $i = 10\,\text{A}$ pendant une durée $\Delta t = 1\,\text{min}$. On note (Σ) le système formé de l'eau et du conducteur. On donne la masse du conducteur : $m_c = 19\,\text{g}$, la capacité thermique massique du conducteur : $c_c = 0{,}42\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et la capacité thermique massique de l'eau : $c_e = 4{,}18\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

1. La température de l'ensemble est maintenue constante à $T_0 = 20\ °\text{C}$. Exprimer la variation d'entropie de (Σ), puis l'entropie créée. Effectuer les applications numériques et préciser la cause de création d'entropie.

2. Le même courant passe dans le conducteur pendant la même durée mais maintenant, le système (Σ) est isolé thermiquement. Calculer la variation d'entropie de (Σ) et l'entropie créée. Préciser la cause de création d'entropie.

■ Différentielle et dérivée partielle

❑ Exercice 1.3. Détente de Joule-Thomson d'un gaz de Joule

On considère un gaz de Joule d'équation d'état $P(V - nb) = nRT$, dont l'enthalpie pour n moles s'écrit : $H = H_0 + nC_{p,\text{m}}(T - T_0) + nb(P - P_0)$, b et $C_{p,\text{m}}$ étant des constantes positives.

Ce gaz subit une détente de Joule-Thomson isenthalpique.

1. Par rapport à un gaz parfait, proposer une interprétation de la constante b qui intervient pour un gaz réel.

2. Donner l'expression de la différentielle de l'enthalpie $\mathrm{d}H$ en fonction des différentielles de la température $\mathrm{d}T$ et de la pression $\mathrm{d}P$.

3. En déduire l'expression du coefficient de Joule-Thomson : $\mu = \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_H$. Ce gaz subit-il un échauffement ou un refroidissement lors de la détente ?

4. Établir l'expression de l'entropie de ce gaz de Joule, en faisant apparaître la constante $S_0 = S\left(T_0, P_0\right)$.

5. Faire de même pour l'enthalpie libre.

❑ Exercice 1.4. Relations de Maxwell

Un système, de composition constante, n'échange avec l'extérieur aucun travail autre que celui des forces de pression.

1. Établir l'identité thermodynamique pour l'énergie interne U.

2. En déduire les identités thermodynamiques pour les fonctions d'état H, $F = U - TS$ (énergie libre) et G.

3. Déduire des différentielles $\mathrm{d}H$, $\mathrm{d}F$ et $\mathrm{d}G$ trois relations exprimant les dérivées partielles de l'entropie S par rapport aux variables V et P.

❑ Exercice 1.5. Expressions différentielles des fonctions d'état

1. On considère un système constitué par un corps pur, et on suppose l'absence de tout travail utile.

a) Donner les expressions des différentielles des fonctions d'état U, H et G dans l'hypothèse où ce corps pur est un système fermé (quantité de matière n constante).

b) Exprimer le volume et l'entropie du système comme des dérivées partielles de l'enthalpie libre.

c) Ce système peut maintenant échanger de la matière avec l'extérieur. Déterminer la nouvelle expression de la différentielle de l'enthalpie libre, en posant $\mu^* = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$.

2. Le système correspond désormais à un mélange de deux constituants A_1 et A_2 et la transformation envisagée se fait sans travail utile.

a) Comment est modifiée l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre ? On posera $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{j\neq i}}$.

b) Exprimer l'entropie créée, en identifiant l'expression obtenue avec l'identité thermodynamique pour l'enthalpie libre, en absence de travail utile : $\mathrm{d}G = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T - T\,\delta S_{\text{créée}}$.

c) Comment évolue l'enthalpie libre lors d'une transformation isotherme et isobare ?

■ Grandeur molaire et grandeur molaire partielle

❑ Exercice 1.6. Volume molaire d'un corps pur

Comparer le volume molaire du mercure, liquide de masse volumique $\rho = 13,6\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ au volume molaire du diazote, assimilable à un gaz parfait à $298\,\text{K}$ sous $1\,\text{bar}$.

Données : $M_{\text{Hg}} = 200,6\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $R = 8,314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

❑ Exercice 1.7. Enthalpie libre d'un solide

On considère un solide de volume molaire V_{m} et de capacité calorifique molaire C_{m}. En première approximation, on peut considérer V_{m} et C_{m} indépendants de la température et de la pression.

1. À l'aide de la définition de la capacité calorifique molaire, déterminer l'expression de l'énergie interne de n moles de solide (on choisit comme référence $U(T_0) = 0$).

2. Déterminer l'expression de l'entropie de n moles de solide (on considère $S(T_0) = 0$), en appliquant les principes de la thermodynamique.

3. En déduire l'expression de l'enthalpie libre de ce solide.

❑ Exercice 1.8. Équation empirique du volume de l'eau salée

La molalité m d'une solution correspond à la quantité de matière de soluté dissous dans $1\,\text{kg}$ de solvant.

Le volume d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl dans un kilogramme d'eau a été mesuré à $25\,°\text{C}$ sous une pression de $1\,\text{bar}$, fournissant l'équation empirique :

$$V = 1001,38 + 16,62\,m + 1,77\,m^{\frac{3}{2}} + 0,12\,m^2$$

où le volume est exprimé en mL, pour une molalité exprimée en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. La masse molaire de l'eau est $M_{\text{eau}} = 18,015.10^{-3}\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Donner l'expression du volume molaire partiel du chlorure de sodium, noté $V_{\text{m,NaCl}}$.

2. Quelle est sa valeur pour $m = 0,10\,\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, pour $m = 1,0\,\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ et pour une solution infiniment diluée ?

3. Comparer ces valeurs au volume molaire du chlorure de sodium solide qui est $V^*_{\text{m,NaCl}} = 30,0\,\text{mL}\cdot\text{mol}^{-1}$. Proposer une interprétation à l'échelle microscopique.

❑ Exercice 1.9. Mélange eau-méthanol*

On étudie le mélange liquide eau-méthanol.

Données : $M_{\text{eau}} = 18\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{méthanol}} = 32\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour les corps purs à $25\,°\text{C}$ sous $1\,\text{bar}$, $\rho_{\text{eau}} = 1,0\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{méthanol}} = 0,79\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

1. Calculer les volumes molaires des corps purs $V^*_{\text{m,eau}}$ et $V^*_{\text{m,méthanol}}$.

2. Expliquer qualitativement pourquoi, lors d'un mélange isotherme isobare d'eau liquide et de méthanol liquide, on ne retrouve pas : $V = n_{\text{eau}}\,V^*_{\text{m,eau}} + n_{\text{éthanol}}\,V^*_{\text{m,méthanol}}$.

3. On cherche à mesurer le volume molaire partiel de l'eau et du méthanol dans un mélange eau-méthanol. Établir la relation de Gibbs-Duhem pour la fonction extensive V : $\sum_i n_i \, \mathrm{d}V_{\mathrm{m},i} = 0$ à T et P fixées, où $V_{\mathrm{m},i}$ est le volume molaire partiel du constituant i.

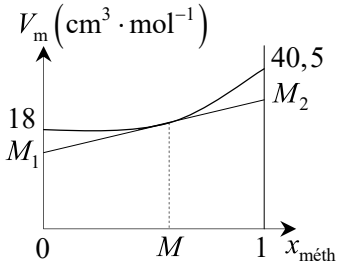
4. Mesure en un point donné

On étudie $100\,\mathrm{cm}^3$ d'un mélange eau-méthanol contenant $40\,\mathrm{cm}^3$ de méthanol, à $25\,°\mathrm{C}$ et $1\,\mathrm{bar}$. On rajoute $0{,}10\,\mathrm{mol}$ de méthanol, le volume augmente alors de $3{,}9\,\mathrm{cm}^3$.

Calculer le volume molaire partiel $V_{\mathrm{m,méthanol}}$ eau-méthanol dans ces proportions. Comparer à $V^*_{\mathrm{m,méthanol}}$ et commenter.

5. Méthode de la tangente

On étudie désormais une mole du mélange eau-méthanol. On mesure le volume molaire du mélange pour différentes proportions des deux constituants et on trace la courbe $V_{\mathrm{m}} = f\left(x_{\mathrm{méthanol}}\right)$ où $x_{\mathrm{méthanol}}$ est la fraction molaire en méthanol.



a) Déterminer la pente de la courbe puis l'équation de la tangente au point M.

b) Montrer que cette tangente permet de lire graphiquement $V_{\mathrm{m,eau}}$ en M_1 et $V_{\mathrm{m,méthanol}}$ en M_2 pour le mélange M.

❑ Exercice 1.10. Vodka et alcool de grain

Les alcools de grains sont fabriqués à partir de différents grains tels que l'orge, le seigle et le maïs. On considère un alcool de grain, mélange d'eau et d'éthanol à $w_1 = 96\,\%$ en masse d'éthanol. On souhaite préparer, à partir de $V_1 = 1{,}00\,\mathrm{L}$ de ce mélange, de la vodka qui est un mélange d'eau et d'éthanol de fraction massique $w_2 = 56\,\%$.

On donne les volumes molaires partiels :

- de l'eau dans l'alcool de grain : $V_{\mathrm{m}(\mathrm{H_2O},w_1)} = 14{,}61\ \mathrm{mL}$,
- de l'eau dans la vodka : $V_{\mathrm{m}(\mathrm{H_2O},w_2)} = 17{,}11\ \mathrm{mL}$,
- de l'éthanol dans l'alcool de grain : $V_{\mathrm{m}(\mathrm{C_2H_5OH},w_1)} = 58{,}01\ \mathrm{mL}$,
- de l'éthanol dans la vodka : $V_{\mathrm{m}(\mathrm{C_2H_5OH},w_2)} = 56{,}58\ \mathrm{mL}$,

ainsi que la masse volumique de l'eau $\mu_{\mathrm{H_2O}} = 1{,}00\,\mathrm{kg \cdot L^{-1}}$ et les masses molaires :

$M(\mathrm{H}) = 1{,}00\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $M(\mathrm{C}) = 12{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

1. Déterminer les quantités de matière $n_{\mathrm{l}(C_2\mathrm{H_5OH})}$ d'éthanol et $n_{\mathrm{l}(\mathrm{H_2O})}$ d'eau, dans l'alcool de grain.

2. Déterminer les quantités de matière $n_{2(C_2\mathrm{H_5OH})}$ d'éthanol et $n_{2(\mathrm{H_2O})}$ d'eau, dans la vodka.

3. Déterminer le volume V_0 d'eau à rajouter, puis le volume V_2 de vodka préparée.

4. Le volume de vodka ainsi préparé est-il égal à la somme des différents volumes versés ? Commenter.

■ Calorimétrie

❑ Exercice 1.11. Au quotidien

Pour baigner un enfant, on souhaite remplir une baignoire de 100 litres d'eau à $32\,°C$. On dispose pour cela de deux sources, l'une d'eau froide à $18\,°C$, l'autre d'eau chaude à $60\,°C$. Si on néglige la capacité thermique de la baignoire et les diverses pertes thermiques, quel volume doit-on prélever à chacune des deux sources ?

❑ Exercice 1.12. Mesure de la capacité thermique du verre

La capacité thermique massique de l'eau est $c_{eau} = 4185\ J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. Sa masse volumique est $\rho_{eau} = 1000\,kg \cdot m^{-3}$. On désire mesurer la capacité thermique massique du verre par une expérience de calorimétrie à pression constante.

1. Quelle est la fonction d'état à utiliser dans cette situation ?

2. Les pertes thermiques sont négligées. Le calorimètre est initialement en équilibre thermique avec une masse d'eau $m_1 = 60\,g$ à la température $T_1 = 20\,°C$. On ajoute une masse d'eau $m_2 = 60\,g$ à la température $T_2 = 50\,°C$. Quelle serait la température d'équilibre T_f si l'on pouvait négliger la capacité thermique du calorimètre ?

3. La température d'équilibre obtenue expérimentalement est en fait $T_{éq} = 32\,°C$. Calculer la masse équivalente en eau m_0 du calorimètre et sa capacité thermique C_{cal}.

4. On place $N = 40$ petites billes de verre identiques dans un four maintenant une température $T_0 = 80\,°C$. Chaque petite bille a un diamètre $D = 1\,cm$. La densité du verre est $d = 2{,}5$. Ces petites billes sont plongées dans le calorimètre précédent contenant une masse $m_1 = 100\,g$ d'eau à la température $T_1 = 20\,°C$. La température du mélange à l'équilibre est $T = 25\,°C$. En déduire l'expression littérale et la valeur numérique de la capacité massique du verre.

■ Enthalpie libre et travail utile

❑ Exercice 1.13. Fonctionnement optimal d'une pile

Une pile, de force électromotrice E, constitue le système étudié. On montre que le travail utile reçu par la pile vaut $-E\,dq$ où dq, la quantité d'électricité échangée, est une grandeur positive. Cette pile fonctionnant à température et pression constantes, montrer que sa force électromotrice a une valeur maximale.

❑ Exercice 1.14. Étude d'une pile

Une pile, associée à une réaction chimique spontanée mettant en jeu n moles d'électrons par mole de réactif, fonctionnant à température et pression constantes, possède les caractéristiques suivantes :

- résistance interne négligeable ;
- capacité thermique constante C_p ;
- force électromotrice $E^0 = 1{,}50\ V$ à $25\,°C$;

– coefficient de température : $k = \dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = -0{,}5\ \mathrm{mV \cdot K^{-1}}$.

1. Justifier que l'expression du travail utile reçu réversiblement par la pile du milieu extérieur est $\delta W_{\text{utile}} = -E^0\,\mathrm{d}q$.

2. Déterminer la variation d'enthalpie libre ΔG de la pile lors de la consommation d'une mole de réactif à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

Application numérique : $n = 2$ et $F = N_A\, e = 96500\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$.

■ Grandeurs de réaction

❑ Exercice 1.15. Combustion du carbone

Le carbone graphite, c'est-à-dire le charbon, est la forme la plus courante du carbone. L'utilisation la plus courante qui en est faite est celle de combustible. On considère la réaction de combustion du graphite : $\mathrm{C + O_2 \rightarrow CO_2}$. À $25\,^\circ\mathrm{C}$, on donne : $\Delta_r G = -394{,}4\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ et $\Delta_r H = -393{,}5\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

1. Calculer l'entropie de réaction à cette température.

2. Calculer la chaleur dégagée lors de la combustion d'une millimole de carbone.

❑ Exercice 1.16. Combustion de l'éthanol*

On considère la réaction de combustion de l'éthanol liquide $\mathrm{C_2H_5OH}$ en dioxyde de carbone gazeux et en eau liquide. À $25\,^\circ\mathrm{C}$, sous $P = 1\,\mathrm{bar}$, on donne : $\Delta_r S = -140\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$.

1. Écrire la réaction de combustion, en conservant un coefficient 1 pour l'éthanol.

2. Établir l'expression de $\Delta_r G$, sous $P = 1\,\mathrm{bar}$, en supposant $\Delta_r S$ indépendant de T. On donne $\Delta_r G(298\,K) = -1330\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

3. Relation de Gibbs-Helmholtz

a) À partir de l'identité thermodynamique écrite pour l'enthalpie libre, démontrer l'égalité : $H = G - T\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P$.

b) En déduire la relation $\left(\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{\Delta_r G}{T}\right)\right)_P = -\dfrac{\Delta_r H}{T^2}$.

4. Montrer que dans l'hypothèse envisagée dans la question 2, $\Delta_r H$ ne dépend pas (comme $\Delta_r S$) de T.

■ Pour vous aider à démarrer

Exercice 1.1. $C_{p,\mathrm{m}} = \dfrac{C_p}{n} = \dfrac{\gamma R}{\gamma - 1}$

Exercice 1.2. L'entropie est une fonction d'état, il est possible de considérer un chemin fictif réversible. Pour une transformation (éventuellement fictive) réversible ($T_{\mathrm{ext}} = T$ et $P_{\mathrm{ext}} = P$).

Exercice 1.4. Pour une transformation réversible : $T_{\mathrm{ext}} = T$, $P_{\mathrm{ext}} = P$ et $\delta W_{\mathrm{utile}} = 0$.

Exercice 1.8.

$$V_{\mathrm{m,NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{NaCl}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}} \times \left(\frac{\partial m}{\partial n_{\mathrm{NaCl}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}} = \frac{1}{m_{\mathrm{eau}}}\left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}}$$

Exercice 1.9. L'équation de la tangente en un point M s'écrit :

$$\left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{(M)} = \frac{y - f(M)}{x - x(M)} \quad \Rightarrow \quad y = f(M) + \left(\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\right)_{(M)} \left(x - x(M)\right)$$

Penser à écrire le volume sous la forme $V = \sum_{i=1}^{N} V_{\mathrm{m},i}\, n_i$.

La définition du titre molaire en eau et en méthanol est respectivement $x_{\mathrm{eau}} = \dfrac{n_{\mathrm{eau}}}{n_{\mathrm{tot}}}$ et $x_{\mathrm{méthanol}} = \dfrac{n_{\mathrm{méthanol}}}{n_{\mathrm{tot}}}$, et $x_{\mathrm{eau}}(M) + x_{\mathrm{méthanol}}(M) = 1$.

Exercice 1.10. Penser à écrire le volume sous la forme $V = \sum_{i=1}^{N} V_{\mathrm{m},i}\, n_i$.

Exercice 1.11. La transformation est isobare, $\Delta H = Q_p$.

■■ Corrigé des vrai/faux

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
faux	faux	faux	faux	vrai	faux	faux	vrai	vrai	faux

1. Seules les grandeurs d'état extensives le sont.
2. Le rapport de deux grandeurs intensives est encore une grandeur intensive. Par contre, le rapport de deux grandeurs extensives est bien une grandeur intensive.
3. C'est une suite continue d'état d'équilibre thermodynamique interne **et** d'états d'équilibre du système avec le milieu extérieur.
4. Monotherme signifie que le système est en contact thermique avec un thermostat à température constante T_0. À ne pas confondre avec une transformation isotherme : le système reste à la même température T. Monobare signifie que l'évolution du système est en contact mécanique avec le milieu extérieur de pression P_0 constante (réservoir de pression).
6. Pour une transformation isobare, $\Delta H = Q_P$. La transformation n'est isenthalpique que si elle est également adiabatique.
7. La création d'entropie est strictement positive pour une réaction irréversible, mais la variation d'entropie du système dépend aussi de l'entropie échangée, suivant l'expression du second principe.
10. La grandeur d'état doit être extensive pour pouvoir lui associer une grandeur molaire partielle.

❑ Les erreurs classiques

→ Il est possible de considérer une transformation fictive réversible pour déterminer la variation d'une fonction d'état (qui ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système), mais il faut considérer la transformation réelle pour les grandeurs qui dépendent du chemin suivi (transfert thermique, entropie échangée…).
→ Le plus souvent, le volume molaire d'un constituant dans un mélange n'est pas égal au volume molaire du constituant pur : $V_{\mathrm{m}} \neq V_{\mathrm{m}}^{*}$.
→ Attention à ne pas confondre capacités thermiques, capacités thermiques molaires et capacités thermiques massiques, souvent notées avec le même symbole C ou c ; un coup d'œil aux unités permet de lever l'ambiguïté !
→ Un travail fourni est négatif, puisque les transferts (chaleur, travail) sont comptés positivement lorsqu'ils sont reçus par le système.

Exercice 1.1

1. L'entropie est une fonction d'état qui est indépendante de la transformation choisie. On imagine une transformation réversible monobare : $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = C_{p,\text{m}}\dfrac{\mathrm{d}T}{T} = \dfrac{\gamma R}{\gamma - 1}\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$. Ainsi,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_0} \mathrm{d}S = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}\int_{T_1}^{T_0}\frac{\mathrm{d}T}{T} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}\ln\frac{T_0}{T_1}.$$

⇨ *Méthode 1.1*

2. $\Delta S = -20{,}2\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3. $\Delta G = G_\text{f} - G_\text{i} = H_\text{f} - H_\text{i} - \left(T_\text{f} S_\text{f} - T_\text{i} S_\text{i}\right) = H_\text{f} - H_\text{i} - \left(T_\text{f}\left(S_\text{f} - S_\text{i}\right) + \left(T_\text{f} - T_\text{i}\right)S_\text{i}\right)$

$$\Delta G = \Delta H - T_0\,\Delta S - \left(T_0 - T_1\right)S_1 = C_{p,\text{m}}\left(T_0 - T_1\right) - \frac{\gamma R}{\gamma - 1}T_0\ln\frac{T_0}{T_1} - \left(T_0 - T_1\right)S_1.$$

$$\Delta G = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}\left(T_0 - T_1 - T_0\ln\frac{T_0}{T_1}\right) - \left(T_0 - T_1\right)S_1.$$

✎ *Cette valeur dépend de la constante S_1 !*

Exercice 1.2

1. L'entropie est une fonction d'état dont la variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Le système est caractérisé par sa seule température puisque c'est une phase condensée.

→ On calcule la variation d'entropie pour une transformation réversible fictive :

$$\Delta S = \int_\text{i}^\text{f}\frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}.$$

Le premier principe s'écrit pour une transformation réversible (phase condensée) :

$\delta Q_{\text{rév}} = m_\text{e}\,c_\text{e}\,\mathrm{d}T + m_\text{c}\,c_\text{c}\,\mathrm{d}T$. Ainsi, $\Delta S = \displaystyle\int_\text{i}^\text{f}\frac{m_\text{e}\,c_\text{e}\,\mathrm{d}T + m_\text{c}\,c_\text{c}\,\mathrm{d}T}{T} = \left(m_\text{e}\,c_\text{e} + m_\text{c}\,c_\text{c}\right)\ln\frac{T_\text{f}}{T_\text{i}}$.

La transformation est isotherme (température maintenue constante par un thermostat), donc $\Delta S = 0$. De même, on a $\Delta U = \Delta H = \left(m_\text{e}\,c_\text{e} + m_\text{c}\,c_\text{c}\right)\Delta T = 0$.

→ Calcul de l'entropie échangée : $S_{\text{éch}} = \displaystyle\int_\text{i}^\text{f}\frac{\delta Q}{T_0} = \frac{Q_{\text{i}\to\text{f}}}{T_0}$.

Or $\Delta H = 0 = Q_{\text{i}\to\text{f}} + W_{\text{élec}}$ et $Q_{\text{i}\to\text{f}} = -W_{\text{élec}} = -R\,i^2\,\Delta t$. Ainsi, $S_{\text{éch}} = \dfrac{-R\,i^2\,\Delta t}{T_0}$.

✎ *Contrairement à l'entropie, l'entropie échangée n'est pas une fonction d'état, on la calcule en considérant le transfert thermique réel.*

→ Pour calculer l'entropie créée, on écrit le second principe :

$$S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}} = \frac{R\,i^2\,\Delta t}{T_0} = 409\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

⇨ *Méthode 1.1*

La transformation est irréversible du fait de l'effet Joule.

2. Le système est toujours caractérisé par sa seule température puisque c'est une phase condensée.

Le calcul de la variation d'entropie est toujours valable : $\Delta S = \left(m_{\text{e}}\,c_{\text{e}} + m_{\text{c}}\,c_{\text{c}}\right)\ln\dfrac{T_{\text{f}}}{T_{\text{i}}}$.

→ Calcul de la température finale :

Le système est isolé thermiquement : $Q = 0$ et $\Delta H = W_{\text{élec}} = R\,i^2\,\Delta t = \left(m_{\text{e}}\,c_{\text{e}} + m_{\text{c}}\,c_{\text{c}}\right)\left(T_{\text{f}} - T_{\text{i}}\right)$.

On en déduit la température finale : $T_{\text{f}} = T_0 + \dfrac{R\,i^2\,\Delta t}{m_{\text{e}}\,c_{\text{e}} + m_{\text{c}}\,c_{\text{c}}} = 77{,}2\,°\text{C}$ et la variation d'entropie :

$$\Delta S = \left(m_{\text{e}}\,c_{\text{e}} + m_{\text{c}}\,c_{\text{c}}\right)\ln\left(1 + \frac{R\,i^2\,\Delta t}{T_0\left(m_{\text{e}}\,c_{\text{e}} + m_{\text{c}}\,c_{\text{c}}\right)}\right) = 374\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

→ Calculons l'entropie échangée : le système est isolé thermiquement, donc $Q = 0$ et $S_{\text{éch}} = 0$.

→ Calculons l'entropie créée : le second principe s'écrit alors $S_{\text{créée}} = \Delta S = 374\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.

C'est toujours l'effet Joule qui est à l'origine de l'irréversibilité.

Exercice 1.3

1. b représente le volume propre des atomes d'une mole de gaz et s'interprète comme un volume exclu, c'est le covolume.

2. $\text{d}H = nC_{p,\text{m}}\,\text{d}T + nb\,\text{d}P$.

3. L'enthalpie est une constante, donc $\text{d}H = 0$ et $\mu = \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\dfrac{b}{C_{p,\text{m}}}$.

$\mu < 0$, donc T est une fonction décroissante de P. Au cours de la détente, la pression diminue et le gaz s'échauffe.

⇨ *Méthode 1.3*

4. On écrit l'identité thermodynamique $\text{d}H = V\,\text{d}P + T\,\text{d}S$, d'où $\text{d}S = \dfrac{\text{d}H}{T} - \dfrac{V\,\text{d}P}{T}$.

Avec l'expression de $\text{d}H$ de la question 2, on obtient $\text{d}S = nC_{p,\text{m}}\dfrac{\text{d}T}{T} + \dfrac{\left(nb - V\right)}{T}\text{d}P$.

De plus, d'après l'équation d'état, $V - nb = \dfrac{nRT}{P}$, et $\text{d}S = nC_{p,\text{m}}\dfrac{\text{d}T}{T} - nR\dfrac{\text{d}P}{P}$.

On intègre : $S = S_0 + nC_{p,\text{m}}\ln\dfrac{T}{T_0} - nR\ln\dfrac{P}{P_0}$.

⇨ *Méthode 1.2*

5. Pour déterminer l'enthalpie libre, on utilise la définition $G = H - TS$. Ainsi,

$$G = H_0 + nC_{p,\mathrm{m}}\left(T - T_0\right) + nb\left(P - P_0\right) - T\left(S_0 + nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T}{T_0} - nR\ln\frac{P}{P_0}\right)$$

$$G = H_0 - TS_0 + nC_{p,\mathrm{m}}\left(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}\right) + nb\left(P - P_0\right) + \left(V - nb\right)P\ln\frac{P}{P_0}$$

$$G = H_0 - TS_0 + nC_{p,\mathrm{m}}T_0\left(\frac{T}{T_0} - 1 - \ln\frac{T}{T_0}\right) + nbP_0\left(\frac{P}{P_0} - 1 - \ln\frac{P}{P_0}\right) + PV\ln\frac{P}{P_0}.$$

Exercice 1.4

1. Démontrons l'identité thermodynamique pour l'énergie interne U.

Pour une transformation (éventuellement fictive) réversible ($T_{\mathrm{ext}} = T$ et $P_{\mathrm{ext}} = P$), le premier principe s'écrit : $\mathrm{d}U = \delta W_{\mathrm{p}} + \delta W_{\mathrm{utile}} + \delta Q$.

Le travail des forces de pression pour la transformation choisie ($P_{\mathrm{ext}} = P$) s'écrit : $\delta W_{\mathrm{p}} = -P\,\mathrm{d}V$. D'autre part, le système n'échange aucun travail autre que celui des forces de pression, ainsi : $\delta W_{\mathrm{utile}} = 0$.

Le second principe pour la transformation réversible s'écrit :

$\mathrm{d}S = \delta S_{\mathrm{éch}} + \delta S_{\mathrm{créée}} = \dfrac{\delta Q}{T_{\mathrm{ext}}} + \delta S_{\mathrm{créée}} = \dfrac{\delta Q}{T}$. Donc $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$.

Ainsi, $\mathrm{d}U = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S$.

⇨ *Méthode 1.2*

2. On utilise les définitions des différentes fonctions d'état :

→ Pour l'enthalpie, $H = U + PV$ et la différentielle s'écrit :

$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}\left(PV\right) = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P = V\,\mathrm{d}P + T\,\mathrm{d}S$

→ Pour l'énergie libre, $F = U - TS$ et on a :

$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - \mathrm{d}\left(TS\right) = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$.

→ Pour l'enthalpie libre, $G = H - TS = U + PV - TS$ et on a :

$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U + \mathrm{d}\left(PV\right) - \mathrm{d}\left(TS\right) = -P\,\mathrm{d}V + T\,\mathrm{d}S + P\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}P - T\,\mathrm{d}S - S\,\mathrm{d}T = V\,\mathrm{d}P - S\,\mathrm{d}T$.

⇨ *Méthode 1.2*

3. D'après le théorème de Schwarz, H étant une fonction d'état, le résultat d'une dérivation ne dépend pas de l'ordre dans lequel se fait la dérivation, on peut écrire : $\dfrac{\partial}{\partial S}\left(\dfrac{\partial H}{\partial P}\right) = \dfrac{\partial}{\partial P}\left(\dfrac{\partial H}{\partial S}\right)$

ce qui donne $\left(\dfrac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\dfrac{\partial T}{\partial P}\right)_S$ et finalement $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_S$.

De même, on a : $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$, soit $\left(\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial(-S)}{\partial V}\right)_T$ et finalement $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Et $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)=\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)$ ce qui donne $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial(-S)}{\partial P}\right)_T$ et finalement $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

⇨ *Méthode 1.3*

Exercice 1.5

1. a) Pour un système fermé de composition constante sans travail utile : $\mathrm{d}U=-P\,\mathrm{d}V+T\,\mathrm{d}S$, $\mathrm{d}H=V\,\mathrm{d}P+T\,\mathrm{d}S$ et $\mathrm{d}G=V\,\mathrm{d}P-S\,\mathrm{d}T$.

⇨ *Méthode 1.2*

b) On peut écrire la différentielle de l'enthalpie libre en fonction des différentielles de la température et de la pression : $\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\mathrm{d}P$.

Par identification avec l'identité thermodynamique, $V=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$.

⇨ *Méthode 1.3*

c) L'enthalpie libre est à présent fonction de T, de P et de n :

$\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n}\mathrm{d}P+\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P}\mathrm{d}n=V\,\mathrm{d}P-S\,\mathrm{d}T+\mu^*\,\mathrm{d}n$.

2. a) Avec deux constituants, $\mathrm{d}G=V\,\mathrm{d}P-S\,\mathrm{d}T+\mu_1\,\mathrm{d}n_1+\mu_2\,\mathrm{d}n_2$.

b) En absence de travail utile, $\mathrm{d}G=V\,\mathrm{d}P-S\,\mathrm{d}T-T\,\delta S_{\text{créée}}$, soit $\delta S_{\text{créée}}=-\frac{\mu_1\,\mathrm{d}n_1+\mu_2\,\mathrm{d}n_2}{T}$

c) Pour une transformation isotherme et isobare, $\mathrm{d}G=\mu_1\,\mathrm{d}n_1+\mu_2\,\mathrm{d}n_2=-T\,\delta S_{\text{créée}}\le 0$. L'enthalpie libre diminue au cours de la transformation, elle joue le rôle de potentiel thermodynamique.

> *Cette transformation, mécaniquement et thermiquement réversible, induit une création d'entropie du fait de la variation de sa composition (réaction chimique, par exemple).*

Exercice 1.6

L'objectif de l'exercice est de comparer un état condensé et un état gazeux.

Pour le mercure liquide (état condensé), le volume molaire ne dépend quasiment pas de la pression et peu de la température : $V_{\mathrm{m}}=\frac{M_{\mathrm{Hg}}}{\rho}=14,75\,\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}=14,75.10^{-3}\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$.

Pour le diazote (gaz parfait), le volume molaire vérifie : $V_{\mathrm{m}} = \dfrac{V}{n} = \dfrac{RT}{P} = 24{,}8\,\mathrm{L}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

✎ *Le volume molaire d'un gaz est bien très supérieur à celui d'un état condensé.*

Exercice 1.7

1. On considère n moles du solide, à la température T et la pression P.
Par définition de la capacité thermique molaire $\mathrm{d}U = n\,C_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T$, ce qui donne après intégration : $U = n\,C_{\mathrm{m}}\left(T - T_0\right)$ si l'on choisit $U\left(T_0\right) = 0$.

2. Le premier principe s'écrit alors : $\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W$.
Pour une transformation élémentaire, le travail des forces extérieures est nul, car le volume d'une phase condensé est invariable (incompressible) : $\delta W = -P_{\mathrm{ext}}\,\mathrm{d}V = -P_{\mathrm{ext}}\,n\,\mathrm{d}V_{\mathrm{m}} = 0$.
Ainsi, $\mathrm{d}U = \delta Q = n\,C_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T$.

Le second principe s'écrit pour une transformation réversible : $\mathrm{d}S = \dfrac{\delta Q}{T} = n\,C_{\mathrm{m}}\dfrac{\mathrm{d}T}{T}$, ce qui donne après intégration : $S = n\,C_{\mathrm{m}}\ln\dfrac{T}{T_0}$ si l'on considère $S\left(T_0\right) = 0$.

3. On cherche à déterminer $G = U + PV - TS$: $G = N\left(C_{\mathrm{m}}\left(T - T_0 - T\ln\dfrac{T}{T_0}\right) + PV_{\mathrm{m}}\right)$.

Exercice 1.8

1. La molalité m est la quantité de matière de soluté par kilogramme de solvant : $m = \dfrac{n_{\mathrm{NaCl}}}{m_{\mathrm{eau}}}$.
Par définition, le volume molaire partiel du chlorure de sodium s'écrit :

$$V_{\mathrm{m,NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\mathrm{NaCl}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}} \times \left(\frac{\partial m}{\partial n_{\mathrm{NaCl}}}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}} = \frac{1}{m_{\mathrm{eau}}}\left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_{P,T,n_{\mathrm{eau}}}.$$

⇨ *Méthode 1.4*

D'après l'équation empirique, on obtient : $V_{\mathrm{m,NaCl}} = \dfrac{1}{m_{\mathrm{eau}}}\left(16{,}62 + 2{,}655\,m^{\frac{1}{2}} + 0{,}24\,m\right)$ où le volume molaire est ainsi calculé en $\mathrm{mL}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ pour une molalité exprimée en $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$.

2. A.N. : $V_{\mathrm{m,NaCl}}\left(m = 0{,}1\right) = 17{,}48\,\mathrm{mL}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$, $V_{\mathrm{m,NaCl}}\left(m = 1{,}0\right) = 19{,}52\,\mathrm{mL}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$ et $V_{\mathrm{m,NaCl}}\left(m = 0\right) = 16{,}62\,\mathrm{mL}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$.

3. On constate que $V_{\mathrm{m,NaCl}} < V^*_{\mathrm{m,NaCl}}$. Le mélange provoque une contraction de volume. On peut supposer que les interactions du chlorure de sodium avec l'eau sont plus fortes que les interactions du chlorure de sodium avec lui-même.

Exercice 1.9

1. Les corps purs sont des phases condensées, leurs volumes molaires ont donc pour valeur :

Corrigé

$V^*_{\text{m,eau}} = \dfrac{M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = 18\,\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $V^*_{\text{m,méthanol}} = \dfrac{M_{\text{méthanol}}}{\rho_{\text{méthanol}}} = 40{,}5\,\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Lors d'un mélange, il se produit des interactions nouvelles entre les constituants qui rendent le volume molaire de chaque constituant dépendant de la composition. Les interactions entre particules identiques d'un corps pur donné ne sont pas les mêmes que les interactions de ce corps pur avec d'autres constituants, et le volume molaire est donc différent.

$V = n_{\text{eau}}\, V_{\text{m,eau}} + n_{\text{méthanol}}\, V_{\text{m,méthanol}}$ avec $V_{\text{m,méthanol}} = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_{\text{méthanol}}}\right)_{T,P,n_{\text{eau}}}$.

Dans le cas général, $V_{\text{m,méthanol}} \neq V^*_{\text{m,méthanol}}$.

3. La volume V dépend de la température, de la pression et de la quantité de matière des différents constituants, sa différentielle s'écrit donc :

$$\mathrm{d}V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,n_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,n_i} \mathrm{d}P + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i .$$

De plus, $V = \sum_i V_{\text{m},i}\, n_i$, dont la différentielle s'écrit : $\mathrm{d}V = \sum_i n_i\, \mathrm{d}V_{\text{m},i} + \sum_i V_{\text{m},i}\, \mathrm{d}n_i$.

⇨ *Méthode 1.4*

En identifiant les deux expressions de la différentielle à température et pression fixées, on obtient l'égalité $\sum_i \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \mathrm{d}n_i = \sum_i n_i\, \mathrm{d}V_{\text{m},i} + \sum_i V_{\text{m},i}\, \mathrm{d}n_i$ et ainsi $\sum_i n_i\, \mathrm{d}V_{\text{m},i} = 0$.

4. Par définition, $V_{\text{m,méthanol}} = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_{\text{méthanol}}}\right)_{T,P,n_{\text{eau}}}$

L'expérience se déroule à température, pression et quantité d'eau fixées.

En première approximation, on peut assimiler les petites variations à leur différentielle, et ainsi : $V_{\text{m,méthanol}} = \dfrac{\Delta V}{\Delta n_{\text{méthanol}}} = 39\,\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. $V_{\text{m,méthanol}} < V^*_{\text{m,méthanol}}$. Le mélange a provoqué une contraction.

5. a) À température et pression fixées, on a vu que $\mathrm{d}V = V_{\text{m,eau}}\, \mathrm{d}n_{\text{eau}} + V_{\text{m,méthanol}}\, \mathrm{d}n_{\text{méthanol}}$.

Or $V_{\text{m}} = \dfrac{V}{n_{\text{tot}}}$, $x_{\text{eau}} = \dfrac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{tot}}}$ et $x_{\text{méthanol}} = \dfrac{n_{\text{méthanol}}}{n_{\text{tot}}}$ donc $\mathrm{d}V_{\text{m}} = V_{\text{m,eau}}\, \mathrm{d}x_{\text{eau}} + V_{\text{m,méthanol}}\, \mathrm{d}x_{\text{méthanol}}$.

Par définition des fractions molaires, $x_{\text{eau}} + x_{\text{méthanol}} = 1 \Rightarrow \mathrm{d}x_{\text{eau}} + \mathrm{d}x_{\text{méthanol}} = 0$.

Ainsi, la pente de la courbe est donnée par : $\dfrac{\mathrm{d}V_{\text{m}}}{\mathrm{d}x_{\text{méthanol}}} = V_{\text{m,méthanol}} - V_{\text{m,eau}}$.

L'équation de la tangente en M est alors :

$$y = V_{\text{m}}(M) + \left(\frac{\mathrm{d}V_{\text{m}}}{\mathrm{d}x_{\text{méthanol}}}\right)_{(M)} \left(x_{\text{méthanol}} - x_{\text{méthanol}}(M)\right).$$

Soit, $y = \left(x_{\text{eau}}(M) V_{\text{m,eau}} + x_{\text{méthanol}}(M) V_{\text{m,méthanol}}\right) + \left(V_{\text{m,méthanol}} - V_{\text{m,eau}}\right)\left(x_{\text{méthanol}} - x_{\text{méthanol}}(M)\right)$.

Or $x_{\text{eau}}(M)+x_{\text{méthanol}}(M)=1$, d'où l'équation de la tangente :

$$y=\left(V_{\text{m,méthanol}}-V_{\text{m,eau}}\right)x_{\text{méthanol}}+V_{\text{m,eau}}.$$

b) La tangente coupe l'axe vertical $x_{\text{méthanol}}=0$ au point M_1 et $y(M_1)=V_{\text{m,eau}}$. Elle coupe l'axe vertical $x_{\text{méthanol}}=1$ au point M_2 et $y(M_2)=V_{\text{m,méthanol}}$.

Exercice 1.10

1. Le volume étant une grandeur extensive, $V_1=n_{\text{l}(C_2H_5OH)}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}+n_{\text{l}(H_2O)}V_{\text{m}(H_2O,w_1)}$.

De plus, par définition de la fraction massique $w_1=\dfrac{n_{\text{l}(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}}{n_{\text{l}(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}+n_{\text{l}(H_2O)}M_{H_2O}}$. Ainsi,

$$\begin{cases} n_{\text{l}(C_2H_5OH)}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}=V_1-n_{\text{l}(H_2O)}V_{\text{m}(H_2O,w_1)} \\ w_1\left(n_{\text{l}(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}+n_{\text{l}(H_2O)}M_{H_2O}\right)=n_{\text{l}(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} n_{\text{l}(C_2H_5OH)}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}=V_1-n_{\text{l}(H_2O)}V_{\text{m}(H_2O,w_1)} \\ w_1 n_{\text{l}(H_2O)}M_{H_2O}=n_{\text{l}(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}(1-w_1) \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} w_1\,n_{\text{l}(H_2O)}M_{H_2O}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}=M_{C_2H_5OH}(1-w_1)\left(V_1-n_{\text{l}(H_2O)}V_{\text{m}(H_2O,w_1)}\right) \\ w_1 M_{H_2O}\left(V_1-n_{\text{l}(C_2H_5OH)}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}\right)=n_{\text{l}(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}V_{\text{m}(H_2O,w_1)}(1-w_1) \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} n_{\text{l}(H_2O)}=\dfrac{M_{C_2H_5OH}V_1(1-w_1)}{w_1 M_{H_2O}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}+M_{C_2H_5OH}V_{\text{m}(H_2O,w_1)}(1-w_1)}=1{,}79\,\text{mol} \\ n_{\text{l}(C_2H_5OH)}=\dfrac{w_1 M_{H_2O}V_1}{M_{C_2H_5OH}V_{\text{m}(H_2O,w_1)}(1-w_1)+w_1 M_{H_2O}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_1)}}=16{,}8\,\text{mol} \end{cases}$$

⇨ *Méthode 1.7*

2. La quantité d'alcool dans les deux mélanges est la même :

$$n_1(C_2H_5OH)=n_2(C_2H_5OH)=16{,}8\,\text{mol}.$$

La quantité d'eau qu'il faut dans la vodka est telle que $w_2=\dfrac{n_{2(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}}{n_{2(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}+n_{2(H_2O)}M_{H_2O}}$

$$\Rightarrow n_{2(H_2O)}=\frac{(1-w_2)n_{2(C_2H_5OH)}M_{C_2H_5OH}}{w_2 M_{H_2O}}=33{,}7\,\text{mol}.$$

3. Le volume d'eau à ajouter est donc : $V_0=\dfrac{\left(n_{2(H_2O)}-n_{\text{l}(H_2O)}\right)M_{H_2O}}{\mu_{H_2O}}=575\,\text{mL}$.

Le volume de vodka préparé est alors : $V_2=n_{2(C_2H_5OH)}V_{\text{m}(C_2H_5OH,w_2)}+n_{2(H_2O)}V_{\text{m}(H_2O,w_2)}=1{,}53\,\text{L}$.

⇨ *Méthode 1.4*