

---

## Devoir surveillé de thermodynamique chimique et statistique

---

- Ce sujet comporte un certain nombre de parties indépendantes les unes des autres. Le sujet est donc assez long. Ça devrait vous éviter de vous ennuyer si vous bloquez, et ça vous donne en plus de quoi travailler pour vos révisions des écrits.
- Ce DS est un mixte de plusieurs sujets. Comme dans tout mélange de sujets, il peut arriver que des questions soient en doubles : c'est volontaire, pour garder l'indépendance des parties. Si vous avez l'impression d'avoir déjà répondu à une question, citez le numéro précis de la question et passez à la question suivante.
- Tachez d'être le plus clair possible dans les explications, tout en étant concis. Répondre en 10 lignes quand 2 suffisent n'est pas bon signe en général. N'oubliez pas non plus que les corrections se font souvent par recherche de mot-clés et qu'il faut donc à chaque question se demander ce qui est attendu.
- Je n'ai pas marqué "justifier" à chaque question, mais c'est sous-entendu. La thermodynamique chimique comporte des parties mathématiques et calculatoires : tachez d'être rigoureux là-dessus (j'insiste, j'en tiendrai compte pour la correction).
- Enfin, tachez de soigner votre copie svp, de l'aérer, de respecter le numéro des questions, de ne pas mettre du blanc-effaceur partout, de faire apparaître clairement quel est le résultat demandé (il n'y a pas besoin d'encadrer avec les verticales en rouge et les horizontales en vert : sautez une ligne et soulignez deux fois ça suffit...)

### 1. Construction d'un diagramme binaire<sup>1</sup>

On s'intéresse ici au système binaire aluminium/hafnium utilisé en aéronautique. On désire construire le diagramme isobare de cristallisation de ce système binaire sachant que les solides sont tous non miscibles entre eux et que le liquide est homogène. Pour cela on étudie les courbes de refroidissement de différents mélanges aluminium/hafnium avec une fraction molaire d'aluminium comprise entre 0,60 et 0,75. Les différentes courbes sont rassemblées Figure 1.

- 1.1. Quel est le symbole chimique de l'hafnium ? A quelle famille appartient-il ?
- 1.2. À l'aide de ces courbes, tracer le diagramme binaire isobare  $T(x)$  du système aluminium/hafnium pour une fraction molaire  $x$  en aluminium comprise inclusivement entre 0,60 et 0,75 et une température comprise entre 1480°C et 1720°C. L'échelle sera 10cm=0,1 pour la fraction molaire en abscisse et 10cm=100°C en ordonnée.
- 1.3. Indiquer le ou les composés définis trouvés dans cette partie du diagramme binaire et donner leurs compositions.
- 1.4. Pour chaque domaine du diagramme binaire, donner la nature des phases en présence.
- 1.5. Pour  $x = 0,62$  et  $x = 0,72$ , on observe un point particulier. Comment s'appelle ce point ? Quelle particularité possède le mélange liquide à cette fraction molaire ?

---

1. Concours d'entrée à l'école des Mines - PC 1999

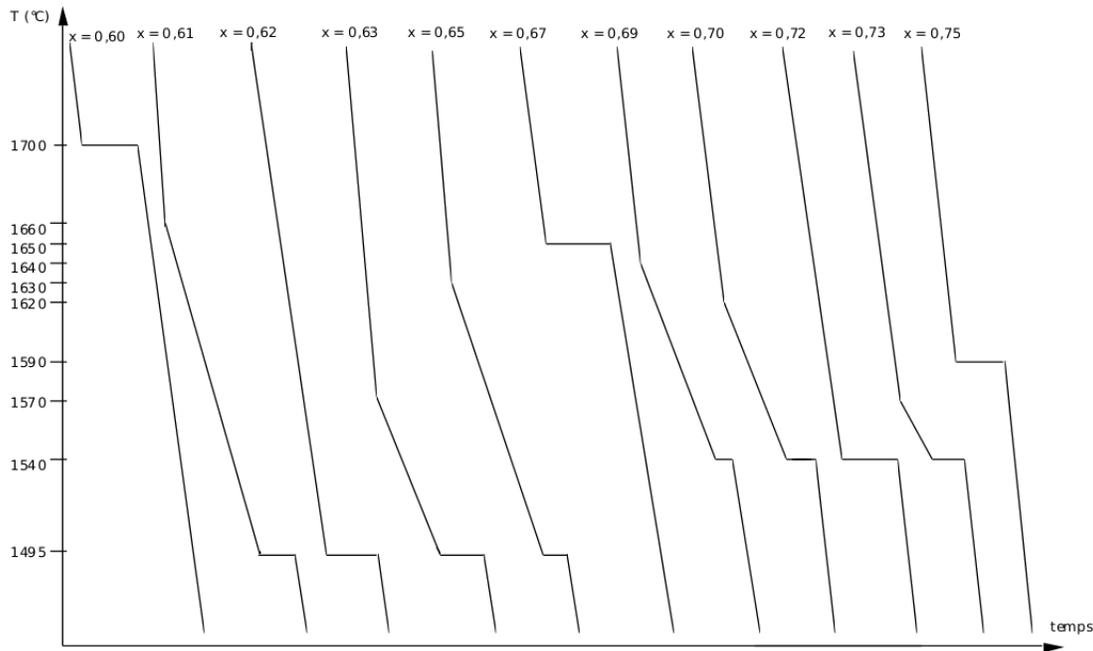


FIGURE 1 – Courbes de refroidissement du binaire aluminium-hafnium

- 1.6. Comment différencier ce type de point d'un corps pur ?
- 1.7. Connaissez-vous une application de ce type de point dans la vie courante ?
- 1.8. Énoncez et démontrez la règle de Gibbs pour la variance.
- 1.9. Pour  $x = 0,62$  et  $x = 0,72$ , on observe sur les courbes de refroidissement un plateau horizontal. De quoi dépend la longueur de ce plateau ?
- 1.10. Pour les courbes de refroidissement de  $x = 0,60$  /  $x = 0,62$  /  $x = 0,69$ , décrire ce qui se passe, et calculer la variance du système pour chaque partie de ces courbes.

## 2. Distillation fractionnée<sup>2</sup>

En vue d'étudier la séparation eau-éthanol par distillation fractionnée, le diagramme binaire isobare liquide-vapeur est représenté Figure 2 sous une pression  $P^0 = 1$  bar, avec en abscisse la fraction molaire en éthanol ( $x_{ethanol}$ ) et en ordonnée la température  $\theta$  exprimée en degré Celsius (ce même diagramme est aussi représenté Figure 7, à la toute fin de l'énoncé, en plus grand).

### 2.1. Construction du diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol

- 2.1.1. D'après l'allure du diagramme binaire, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale.
- 2.1.2. Qu'est-ce qu'un mélange idéal ? Le mélange liquide eau-éthanol peut-il être considéré comme tel ? Justifier.
- 2.1.3. Définir la température d'ébullition.
- 2.1.4. Nommer les courbes (1) et (2). Pour chacune de ces deux courbes, indiquer s'il s'agit d'une relation entre la température et la fraction molaire en éthanol liquide ou celle en éthanol vapeur.

---

2. Concours d'entrée aux CCP 2008-1

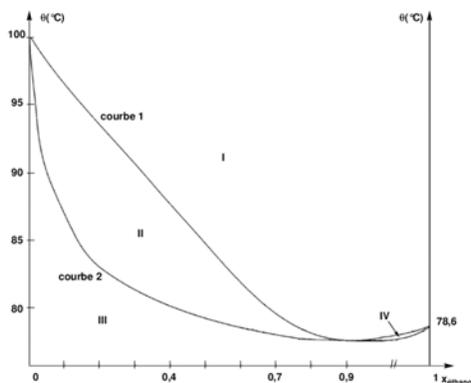


FIGURE 2 – Diagramme binaire eau-éthanol

2.1.5. Indiquer le nombre et la nature des phases en présence dans les domaines **I** à **IV**.

2.1.6. Un point remarquable apparaît sur le diagramme binaire liquide-vapeur eau-éthanol pour une fraction molaire en éthanol  $x_{\text{éthanol}} = 0,9$ . Nommer ce point. Quelle est la propriété physique remarquable du mélange correspondant ?

2.1.7. Comment différencier ce type de point d'un corps pur ?

2.1.8. Représenter l'allure des courbes d'analyse thermique isobare de refroidissement (entre 110°C et 70°C) pour des fractions molaires en éthanol respectivement de 0 ; 0,4 ; 0,9. Justifier votre réponse par un calcul de variance pour cette dernière courbe d'analyse thermique.

2.2. Exploitation du diagramme binaire à l'étude de la séparation eau-éthanol

2.2.1. Pour un mélange de fraction molaire en éthanol  $x_{\text{éthanol}} = 0,4$ , donner la température d'ébullition commençante et celle d'ébullition finissante. Déterminer la composition de la première bulle de vapeur ainsi que celle de la dernière goutte de liquide. On pourra se servir de la Figure 7 (à la fin de l'énoncé) qu'on rendra avec la copie.

2.2.2. Quelle sera la fraction molaire du distillat si on utilise une colonne de distillation à 2 plateaux théoriques ?

2.2.3. Un mélange liquide eau-éthanol est constitué de 7,0 moles d'éthanol et de 3,0 moles d'eau. Ce mélange est porté à 78,5°C. Indiquer la nature et la composition en fraction molaire des phases en équilibre à cette température. Calculer les quantités de matière exprimées en mole d'eau et d'éthanol dans chacune des phases.

2.2.4. Lors de la distillation fractionnée, sous 1 bar, d'un mélange eau-éthanol, préciser la nature du distillat et celle du résidu de distillation en fonction de la composition initiale du mélange à distiller.

2.2.5. On trouve en pharmacie de l'éthanol à 95%. Commenter.

2.2.6. Comment obtient-on de l'éthanol absolu ?

### 3. Équation des courbes<sup>3</sup>

On étudie dans cette partie tout d'abord le mélange eau (1)-benzène (2). Ces deux liquides sont non miscibles à l'état liquide, et le diagramme binaire présente un hétéroazéotrope de

3. Concours d'entrée aux CCP 2006-1 & 2007-1

coordonnées ( $x_{benzene} = 0,72$ ;  $T_H = 342,25\text{ K}$ ) sous  $P=1$  bar. On notera  $x_i$  la fraction molaire de  $i$  dans le liquide, et  $y_i$  celle de  $i$  dans la vapeur.

3.1. Représenter l'allure du diagramme.

3.2. On cherche à établir l'équation de la branche de la courbe de rosée correspondant à l'équilibre : eau (l) = eau (g).

3.2.1. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait en fonction de sa fraction molaire, puis celle du corps pur liquide (en négligeant pour ce dernier l'influence de la pression).

3.2.2. Rappeler l'expression de  $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right)_{P,n_j}$ . Comment s'appelle cette relation ?

3.2.3. En utilisant l'équation précédente, établir une équation différentielle faisant apparaître l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau.

3.2.4. En intégrant cette équation, établir l'équation de la courbe de rosée.

3.3. On va maintenant s'intéresser au mélange binaire solide-liquide eau (1)-éthane-1,2-diol (2). La miscibilité est ici totale à l'état liquide et nulle à l'état solide. Le diagramme présente un point eutectique de coordonnées ( $x_{ethane-1,2-diol} = 0,63$ ;  $T_E = -65^\circ\text{C}$ ) sous  $P=1$  bar. Il a globalement la même forme que le diagramme binaire eau-benzène étudié précédemment. On peut établir la même équation pour la branche de liquidus que celle que nous venons d'établir pour la courbe de rosée ; dans le cas d'un binaire solide-liquide, l'équation relie  $\ln(x_1)$  (où  $x_1$  est la fraction molaire en eau dans le liquide) avec l'enthalpie standard de fusion de l'eau.

3.3.1. Montrer que pour des solutions très diluées d'éthane-1,2-diol dans l'eau, considérée comme le solvant,  $x_2$  s'écrit à l'aide d'une approximation sous la forme :

$$x_2 = \frac{\Delta_{fus}H_1^0}{R} \frac{\Delta T}{T_{fus,1}^2}$$

où  $T_{fus,1}$  est la température de fusion de l'eau pure et  $\Delta T = T_{fus,1} - T$  ( $T$  est la température d'apparition des cristaux d'eau pure lors du refroidissement du mélange).

3.3.2. La grandeur  $K_{cr} = \frac{R.T_{fus,1}^2}{\Delta_{fus}H_1^0} M_1$  est appelée constante cryoscopique ( $M_1$  désigne la masse molaire de l'eau), et vaut pour l'eau  $1,86\text{ K.kg.mol}^{-1}$ . Soient  $m_i$  la masse du constituant  $i$  dans le mélange et  $M_i$  sa masse molaire. Quelle est la relation entre  $x_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $M_1$  et  $M_2$ ? Que devient cette relation quand il s'agit d'une solution diluée d'éthane-1,2-diol dans l'eau ?

3.3.3. Quelle est alors la relation entre  $\Delta T$ ,  $K_{cr}$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  et  $M_2$  ?

3.3.4. En déduire la masse d'éthane-1,2-diol qu'il faut dissoudre dans 1 litre d'eau pour l'empêcher de geler à  $-10^\circ\text{C}$ .

#### 4. Une autre représentation des diagrammes binaires<sup>4</sup>

On se propose d'étudier quelques équilibres liquide-vapeur (notés ELV dans la suite) de systèmes à deux constituants chimiques A et B mutuellement non réactifs. Les hypothèses d'étude sont les suivantes :

---

4. Concours d'entrée à l'école Centrale - PC 2009

- les ELV sont réalisés dans des conditions *isothermes* à une température T fixée ;
- on néglige l'influence de la pression P sur le milieu liquide, qui est toujours *monophasé* (absence de démixtion) ;
- la vapeur surmontant le liquide est supposée avoir un comportement de *gaz parfait*.

Les compositions des phases en équilibre seront repérées par les fractions molaires du constituant A, et notées respectivement  $x_A$  pour le liquide, et  $y_A$  pour la vapeur.

On appelle **diagramme de composition**, ou **diagramme carré**, la courbe des variations de  $y_A$  en fonction de  $x_A$  dans des conditions expérimentales données. De même que les diagrammes isothermes (composition, pression) ou isobares (composition, température), ces diagrammes carrés donnent un mode de représentation des systèmes binaires en état d'ELV.

4.1. Le mélange liquide des constituants A et B est supposé *idéal*.

- 4.1.1. Quelle loi d'origine expérimentale suivent les mélanges liquides idéaux pour toute composition ? Donner avec précision la signification des termes qui apparaissent dans cette loi.
- 4.1.2. Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant  $i$  ( $i = A, B$ ) du mélange liquide idéal. Retrouver cette expression à partir de la condition d'ELV relative aux potentiels chimiques.
- 4.1.3. On définit à la température T le *coefficient de volatilité relative*, noté  $\alpha$ , tel que :

$$\alpha = \frac{P_A^*(T)}{P_B^*(T)}$$

expression dans laquelle  $P_i^*(T)$  désigne la pression de vapeur saturante (ou pression de saturation) du constituant  $i$  à la température T ( $i = A, B$ ). Montrer que, tant que les enthalpies molaires de vaporisation de A et B restent voisines, on peut négliger les variations de  $\alpha$  avec la température.

- 4.1.4. Établir l'expression donnant  $y_A$  en fonction de  $x_A$  et de  $\alpha$ , lorsque l'ELV est réalisé à la température T.
- 4.1.5. Le mélange liquide Benzène (A)/Méthylbenzène (B) peut être considéré idéal. On donne à 40°C :  $P_A^* = 0,243$  bar ;  $P_B^* = 0,078$  bar, ainsi que pour ce mélange :

$x_A$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$y_A$	0,82					0,93

- 4.1.5.1. Pourquoi ce mélange peut-il être considéré comme idéal ?
  - 4.1.5.2. Compléter le tableau ci-dessus, et tracer l'allure du diagramme carré à 40°C pour ce système binaire. On adoptera comme échelle en abscisse et en ordonnée 1cm pour 0,1 unité de fraction molaire.
  - 4.1.5.3. En déduire quel est le constituant le plus volatil.
- 4.2. La Figure 3 représente le diagramme carré du binaire Méthanol (A)-Propanone (B) à 80°C. On précise que le mélange liquide de ce binaire n'est plus idéal.
- 4.2.1. Comment interpréter l'existence du point Z sur ce diagramme ?
  - 4.2.2. Quelles propriétés présentent le mélange liquide de composition Z vis-à-vis de l'ébullition ? Étayer vos affirmations à l'aide d'un calcul de variance.
  - 4.2.3. Comment est-il possible expérimentalement de distinguer un tel mélange liquide de composition Z, d'un corps pur liquide ?

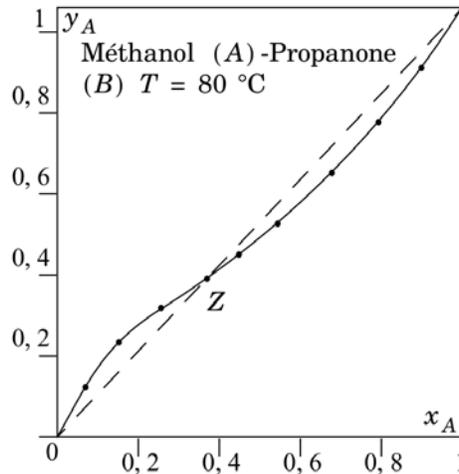


FIGURE 3 – Diagramme carré du binaire Méthanol (A)-Propanone (B) à 80°C

- 4.2.4. On souhaite tracer l'allure du diagramme isotherme (composition, pression) liquide-vapeur du binaire Méthanol-Propanone à 80°C. Déduire de la Figure 3 s'il doit apparaître dans ce tracé un maximum ou un minimum de pression, et préciser les natures des différents domaines et courbes du diagramme ainsi établi. On donne à 80°C :  $P_A^* = 1,81$  bar ;  $P_B^* = 2,15$  bar.
- 4.2.5. Dans le cas général, est-il possible de rencontrer un diagramme carré avec une courbe de concavité opposée à celle de la Figure 3 (donc en forme de S) ? Si non, dites pourquoi ; si oui, dans quel cas ?
- 4.3. On démontre que dans un diagramme carré, la courbe  $y_A$  en fonction de  $x_A$  est nécessairement monotone croissante lorsque la phase liquide est stable, c'est-à-dire ne donne pas lieu à une démixtion liquide-liquide.  
L'un des deux théorèmes de Gibbs-Konovalov dit : *pour un système binaire non réactif en état d'ELV isotherme, la pression de vapeur est extrémale si liquide et vapeur ont même composition.*
- 4.3.1. Reproduire la démonstration de la relation de Gibbs-Duhem appliquée à une phase homogène, à température et pression constantes.
- 4.3.2. Il est encore possible d'appliquer cette relation à une phase liquide homogène dans des conditions seulement isothermes : dire pourquoi. Appliquer alors la relation sous sa forme dérivée à la phase liquide, puis expliciter les conditions d'ELV pour démontrer l'égalité :
- $$\frac{1}{P} \frac{dP}{dx_A} = \frac{y_A - x_A}{y_A \cdot y_B} \frac{dy_A}{dx_A}$$
- où P est la pression totale de la vapeur surmontant le liquide.
- 4.3.3. Démontrer alors que dans un diagramme isotherme liquide-vapeur (composition, pression), *lorsque la phase liquide est stable*, les sens de variations des courbes d'ébullition et de rosée sont identiques et dépendent du signe de l'écart ( $y_A - x_A$ ).
- 4.3.4. En déduire le théorème de Gibbs-Konovalov énoncé ci-dessus.
- 4.4. On définit, pour un couple de corps purs (A, B), le *point de Bancroft* (lorsqu'il existe) de coordonnées  $(T_b, P_b)$  par :  $P_A^*(T_b) = P_B^*(T_b) = P_b$ . Ainsi, pour les corps purs Méthanol

(A) et Propanone (B) considérés plus haut, on a :  $T_b = 109,6^\circ\text{C}$  ;  $P_A^*(T) < P_B(T)$  pour  $T < T_b$  et  $P_A^*(T) > P_B^*(T)$  pour  $T > T_b$ .

On donne en outre la Figure 4 qui schématise l'évolution des diagrammes carrés du binaire Méthanol-Propanone en fonction de la température.

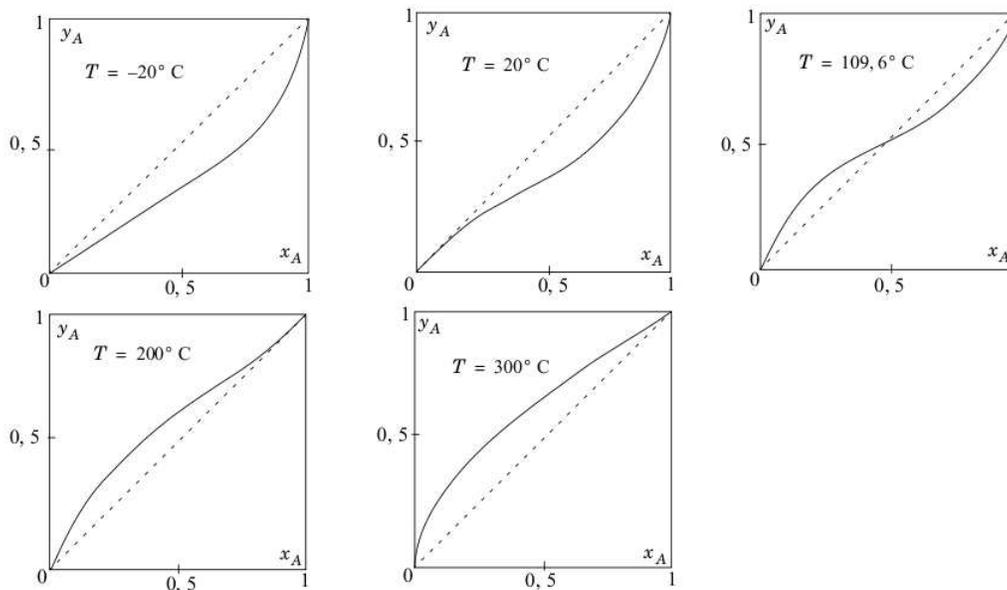


FIGURE 4 – Diagrammes carrés du binaire Méthanol (A)-Propanone (B) à différentes températures

- 4.4.1. Expliquer pourquoi l'existence d'un point de Bancroft entraîne nécessairement l'existence d'un azéotrope pour le binaire liquide-vapeur associé.
- 4.4.2. Considérant les Figures 3 et 4, comment interpréter l'évolution des diagrammes carrés avec la température ? On parle dans ce cas d'azéotropie *bornée* : commenter ce terme.
- 4.4.3. À l'aide des Figures 3 et 4, représenter schématiquement (comme à la question 4.2.4) dans un unique système d'axes (composition, pression) l'évolution des diagrammes d'ELV du binaire Méthanol (A)-Propanone (B) avec la température. On échelonnera les différents digrammes de bas en haut par températures croissantes. Quelle remarque peut-on faire quand à l'orientation de ces diagrammes dans le plan ?

### 5. Expression analytique de coefficients d'activité<sup>5</sup>

On considère, à 298 K, le mélange binaire eau (noté 1)-nitrate d'éthylammonium (noté 2). Les résultats expérimentaux permettent de mettre en place les expressions analytiques des coefficients d'activité des deux constituants.

#### 5.1. Mesure des pressions de vapeur des mélanges de 1 et de 2 à 298 K

Les pressions de vapeur mesurées à l'aide d'une jauge de précision (en mmHg) des différents mélanges de fraction molaire  $x_2$  en 2, sont reportées dans le tableau suivant :

$x_2$	0,0247	0,111	0,147	0,220	0,330	0,500	0,648	0,801	0,942
$P$	22,73	19,85	18,88	16,75	13,99	9,78	6,63	3,50	1,02

5. Concours d'entrée à l'école Centrale - PC 1998

La pression de vapeur saturante de l'eau  $P_1^*$  a été déterminée à 298 K et trouvée égale à 23,75 mmHg; les mesures réalisées avec le sel 2 conduisent à une pression de vapeur saturante inférieure à 0,04 mmHg. Il est donc légitime de considérer que la pression de vapeur mesurée au-dessus des mélanges étudiés correspond à celle de l'eau.

5.1.1. Que signifie "mmHg"? Pourquoi utilise-t-on ce terme? Quel est le lien avec le système international?

5.1.2. Calculer pour chaque mesure du tableau, l'activité  $a_1$  de l'eau référée à l'eau pure. En déduire les valeurs numériques du coefficient d'activité  $\gamma_1$  de l'eau, référé à l'eau pure. On dressera un tableau de valeurs dans lequel  $a_1$  et  $\gamma_1$  seront donnés avec trois chiffres significatifs.

5.1.3. Montrer que, compte tenu de l'incertitude inhérente aux valeurs des coefficients d'activité de l'eau, particulièrement pour les mélanges les plus riches en sel, la variation de  $\ln(\gamma_1)$  avec la fraction molaire  $x_2$  du sel dans le mélange est sensiblement linéaire. On montrera que les points expérimentaux pour  $0,3 < x_2 \leq 0,9$  se placent convenablement sur une droite, passant par l'origine, dont on donnera l'équation.

5.2. Exploitation des résultats expérimentaux

5.2.1. On note  $\bar{V}_1$  et  $\bar{V}_2$  les volumes molaires partiels de 1 et 2. Rappeler leurs définitions en fonction du volume  $V$  du mélange.

5.2.2. Il a été proposé que le volume molaire partiel  $\bar{V}_1$  de l'eau, dans les mélanges salins de fraction molaire  $x_2$  supérieure à 0,05, soit décrit au moyen de la relation empirique :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + (V_1^\infty - V_1^*)x_2$$

dans laquelle  $V_1^*$  et  $V_1^\infty$  sont respectivement le volume molaire de l'eau pure et le volume molaire partiel de l'eau infiniment diluée dans le sel.

5.2.2.1. Montrer que l'expression du potentiel chimique  $\mu_1$  de l'eau, référé à l'eau pure, permet d'établir la relation ci-dessous :

$$\bar{V}_1 = V_1^* + RT \left( \frac{\partial}{\partial P} \ln(\gamma_1) \right)_{T, n_1, n_2}$$

5.2.2.2. Démontrer que  $\Delta_{dil}G_1$ , enthalpie libre de dilution de l'eau, à dilution infinie dans le sel pur, peut être déterminée par la relation :

$$\left( \frac{\partial}{\partial P} \ln(\gamma_1) \right)_{T, n_1, n_2} = \frac{x_2}{RT} \left( \frac{\partial}{\partial P} \Delta_{dil}G_1 \right)_{T, n_1, n_2}$$

dans laquelle  $\Delta_{dil}G_1 = \mu_1^\infty - \mu_1^*$ , où  $\mu_1^*$  est le potentiel chimique de l'eau pure et  $\mu_1^\infty$  celui de l'eau infiniment diluée dans le sel.

5.2.2.3. Intégrer la relation précédente. De quelles variables dépend la constante d'intégration? On admettra **dans la suite** que la constante d'intégration est suffisamment petite pour être prise égale à 0 dans l'intervalle étudié  $0,3 < x_2 \leq 0,9$ . Calculer alors la valeur expérimentale de l'enthalpie libre de dilution  $\Delta_{dil}G_1$  à 298 K.

5.2.2.4. En déduire que la pression de vapeur  $P_1$  de l'eau peut être calculée par l'expression :

$$P_1 = P_1^*(1 - x_2)e^{\frac{\Delta_{dil}G_1 \cdot x_2}{RT}}$$

Vérifier que les valeurs de  $P_1$  calculées au moyen de l'équation précédente sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales du tableau, dans la gamme de composition étudiée.

Conclure sur la validité de la relation proposée au début du 5.2.2.

### 5.2.3. Comportement du sel dans le mélange

5.2.3.1. Démontrer pour un mélange binaire de 1 et 2, à  $T$  et  $P$  constants, la relation de Gibbs-Duhem entre les quantités de matière  $n_i$  et les potentiels  $\mu_i$  des espèces  $i$ .

5.2.3.2. Montrer alors que le potentiel chimique du sel 2 peut, à  $T$  et  $P$  fixées, s'exprimer comme suit :

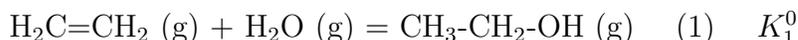
$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \left( 1 - \frac{\Delta_{dil}G_1}{RT} \right) \ln(x_2) - \Delta_{dil}G_1 \cdot (1 - x_2)$$

en notant  $\mu_2^*$  le potentiel chimique du sel pur.

5.2.3.3. En déduire l'expression du coefficient d'activité du sel, référé au corps pur. Vérifier, à l'aide d'une représentation graphique judicieusement choisie, que le sel ne présente un comportement quasi-idéal que pour  $x_2$  supérieur à 0,80.

## 6. Déplacement d'équilibre et température de flamme<sup>6</sup>

Il est possible de fabriquer de l'éthanol par hydratation de l'éthylène (ou éthène), issu du vapo-craquage d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur acide (procédé Shell). Cette réaction conduit à un équilibre, noté (1), de constante d'équilibre  $K_1^0$  :



On introduit initialement, à une température fixée à 400 K et sous une pression maintenue à 1 bar, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. On note  $\alpha$  la fraction d'éthylène transformée à l'équilibre.

6.1. Exprimer la constante d'équilibre  $K_1^0$  en fonction de  $\alpha$ .

6.2. Déterminer, en justifiant, la variance du système à l'équilibre. Quelle conséquence déduire de la valeur obtenue ?

6.3. On se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. On donne, à 298 K, les enthalpies molaires standard de formation  $\Delta_f H^0$ , les entropies molaires standard  $S_m^0$  et les capacités thermiques à pression constante  $C_p^0$  :

Composé	$\Delta_f H^0$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	$S_m^0$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>	$C_p^0$ en J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
Éthylène gazeux	52,3	220	43,6
Ethanol gazeux	-235,1	283	65,4
Eau gazeuse	-241,8	189	33,6

6.3.1. Énoncer l'approximation d'Ellingham.

6.3.2. Définir l'expression "état standard".

6.3.3. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'éthylène gazeux en précisant les états physiques des espèces chimiques mises en jeu ("formation" est à comprendre au sens de "grandeur standard de formation").

---

6. Concours d'entrée aux CCP 2008-1, Concours du Capes 2006

- 6.3.4. Calculer, à partir des données, l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G_1^0$  de la réaction (1) à 400 K. Commenter le signe du résultat.
- 6.3.5. En déduire la valeur à 400 K de la constante d'équilibre  $K_1^0$  ainsi que celle de  $\alpha$ .
- 6.4. Influence de paramètres physico-chimiques sur l'équilibre de formation de l'éthanol
- 6.4.1. Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre (1) à pression et composition fixées? Justifier succinctement votre réponse.
- 6.4.2. On élève la température de 150 K à partir de la valeur initiale de 400 K (la pression restant maintenue à 1 bar). Déterminer la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha_2$  une fois le nouvel état d'équilibre établi.
- 6.4.3. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression sur l'équilibre (1) à température et composition fixées? Justifier succinctement votre réponse.
- 6.4.4. On augmente la pression de 1 à 10 bar (en maintenant la température à 400 K). Déterminer la valeur du coefficient de dissociation  $\alpha_3$  une fois le nouvel état d'équilibre établi.
- 6.4.5. Industriellement, on travaille à 300°C et sous une pression de 70 bars. Ces conditions expérimentales sont-elles en accord avec les prévisions faites précédemment?
- 6.4.6. Calculer l'affinité chimique du système à 400 K pour des pressions partielles initiales en éthylène et eau de 0,5 bar chacune et une pression partielle en éthanol de  $10^{-3}$  bar. Conclure sur l'évolution du système.

6.5. Elévation maximale de température dans le réacteur.

On souhaite évaluer la variation de température maximale,  $\Delta T_{max}$ , pouvant être observée à l'intérieur d'un réacteur. Ce réacteur est supposé **adiabatique**, la pression totale étant maintenue constante à 1 bar. On introduit initialement, à 400 K, dans ce réacteur, une mole d'éthylène gazeux et une mole d'eau gazeuse. La réaction de formation de l'éthanol est supposée dans cette question comme étant totale.

On suppose que la capacité thermique totale à pression constante du réacteur vaut  $C_p^{reacteur} = 500 J.K^{-1}$ .

- 6.5.1. Que signifie ici "adiabatique"?
- 6.5.2. Quelle fonction d'état (U, H, F, G, S) reste constante au cours de la transformation? Justifier votre réponse.
- 6.5.3. Exprimer littéralement la relation entre la variation de température,  $\Delta T_{max}$ , l'enthalpie standard de réaction à 400 K et les capacités à pression constante.
- 6.5.4. Calculer la variation maximale de température  $\Delta T_{max}$ .

7. *Dénombrement et grandeur de mélange*<sup>7</sup>

7.1. Rappel du modèle du mélange idéal

- 7.1.1. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un constituant appartenant à un mélange idéal. Préciser soigneusement la signification des différents termes introduits.
- 7.1.2. En déduire l'expression de la variation d'enthalpie libre lors du mélange de  $N_1$  moles du constituant 1 et  $N_2$  moles du constituant 2. Cette grandeur est appelée enthalpie libre de mélange et est notée  $\Delta G_m$ .

---

7. Concours de l'agrégation 1997A

- 7.1.3. Dédurre de l'expression précédente les expressions de l'entropie de mélange  $\Delta S_m$  et de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$ .
- 7.1.4. Calculer également le volume de mélange  $\Delta V_m$ . Comparer le volume molaire partiel de chaque constituant dans le mélange à celui du corps pur.
- 7.1.5. Comment peut-on rendre compte, au niveau microscopique, du comportement idéal d'un mélange ? (répondre succinctement)
- 7.1.6. L'expérience montre que les solutions de polymères ne sont jamais idéales. Comment expliquer ce comportement ?

Pour tenir compte du comportement non idéal d'un mélange polymère liquide/solvant, on développe un modèle élémentaire qui permet d'estimer l'entropie de mélange et l'enthalpie de mélange. Le modèle de polymères sur réseaux peut être représenté par la Figure 5. On

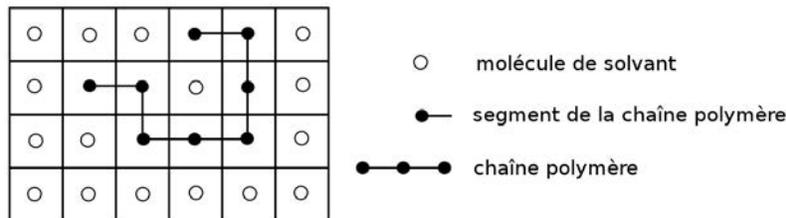


FIGURE 5 – Représentation du modèle de polymères sur réseaux

considère un réseau de  $N_0$  sites sur lequel on place  $N_1$  molécules de solvant et  $N_2$  molécules de polymères toutes identiques et décomposables en  $x$  segments. Le volume occupé par un segment est égal à celui occupé par une molécule de solvant. On note  $n_i = N_i/N_A$ ,  $N_A$  étant le nombre d'Avogadro.

## 7.2. Calcul du nombre de complexions $\Omega$ du mélange

Pour calculer le nombre de complexions correspondant au système étudié, on calcule le nombre de sites que la  $(i + 1)$ ème molécule de polymère peut occuper lorsque  $i$  molécules de polymères sont déjà présentes : on notera  $\nu_{i+1}$  cette grandeur.

7.2.1. Soit  $Z$  le nombre de coordination d'un site (c'est-à-dire le nombre de plus proches voisins) et soit  $p_i$  la probabilité qu'un site adjacent d'un site donné soit occupé par un segment d'une des  $i$  molécules de polymère déjà présentes. Montrer que  $\nu_{i+1}$  peut se mettre sous la forme :

$$\nu_{i+1} = (N_0 - x \cdot i) \cdot Z \cdot (Z - 1)^{x-2} (1 - p_i)^{x-1}$$

7.2.2. La probabilité  $p_i$  est estimée par la fraction de site qui n'est pas occupée lorsque les  $i$  molécules de polymères occupent le réseau. Donner l'expression de  $1 - p_i$  en fonction de  $N_0$ ,  $x$  et  $i$ .

7.2.3. Pour simplifier encore l'expression de  $\nu_{i+1}$ , on approxime  $Z \cdot (Z - 1)^{x-2}$  à  $(Z - 1)^{x-1}$  et on utilise la formule de Stirling simplifiée :  $\ln(N!) = N \ln(N) - N$ . Montrer que, dans ces conditions,  $\nu_{i+1}$  s'écrit :

$$\nu_{i+1} = \frac{(N_0 - x \cdot i)! \left(\frac{Z-1}{N_0}\right)^{x-1}}{(N_0 - x(i+1))!}$$

7.2.4. Déduire de l'étude précedente que le nombre  $\Omega$  de façons de placer  $N_2$  molécules indiscernables de polymère sur un réseau de  $N_0$  sites s'exprime dans le cadre du modèle introduit par :

$$\Omega = \frac{\prod_{i=1}^{N_2} \nu_i}{N_2!}$$

qui peut se r ecrire :

$$\Omega = \left( \frac{Z-1}{N_0} \right)^{N_2(x-1)} \frac{N_0!}{N_1!N_2!}$$

7.2.5. En utilisant la formule de Boltzmann  $S = k \ln(\Omega)$ , en déduire l'entropie du système en fonction de  $x$ ,  $N_1$  et  $N_2$ .

7.3. Calcul de l'entropie de mélange polymère liquide/solvant

L'entropie calculée précedemment est l'entropie de mélange d'un polymère parfaitement ordonnée à l'état initial. Or, dans le cas d'un polymère liquide, on admettra que l'entropie initiale  $S_1$  est donnée par la formule démontrée au 7.2.5 avec  $N_1$  tendant vers 0.

7.3.1. A quel processus physique correspond la différence d'entropie ( $S_1 - 0$ ), où  $S_1$  est l'entropie évoquée ci-dessus? Exprimer  $S_1$ .

7.3.2. En déduire que la variation d'entropie correspondant au processus de mélange du polymère liquide avec le solvant, notée  $\Delta S_{m,r}$ , est égale à :

$$\Delta S_{m,r} = k \left[ N_1 \ln \left( \frac{N_1 + xN_2}{N_1} \right) + N_2 \ln \left( \frac{N_1 + xN_2}{xN_2} \right) \right]$$

7.4. Expression de l'enthalpie de mélange

Quand un polymère est plac e en solution, la variation d'enthalpie est due à la différence des interactions solvant/solvant, segment/segment et solvant/segment. On note  $\Delta w_{1,2}$  la variation d'enthalpie correspondant à la formation d'une interaction segment/solvant :

$$\Delta w_{1,2} = w_{1,2} - \frac{1}{2}(w_{1,1} + w_{2,2})$$

$w_{1,1}$ ,  $w_{2,2}$  et  $w_{1,2}$  étant les énergies microscopiques d'interaction.

Soit  $P_{1,2}$  le nombre moyen de contacts segment/solvant pour une molécule de polymère. La fraction de sites voisins d'un segment et occup es par une molécule de solvant est donnée de façon approchée par  $\phi_1$ , la fraction volumique du solvant. On notera de même  $\phi_2$ , la fraction volumique du polymère.

7.4.1. Montrer que le nombre de contacts 1,2 (not e  $P_{1,2}$ ) pour chaque molécule de polymère est égale à :

$$P_{1,2} = [(x-2)(Z-2) + 2(Z-1)]\phi_1$$

7.4.2. En supposant que  $Z$  est grand devant 1, montrer que la variation d'enthalpie accompagnant la dissolution de  $N_2$  molécules de polymère est égale à :

$$\Delta H_{m,r} = Z \cdot x \cdot \phi_1 \cdot \Delta w_{1,2} \cdot N_2$$

7.4.3. On introduit un paramètre d'interaction adimensionnel  $\chi$ , défini par :

$$Z \cdot N_A \cdot \Delta w_{1,2} = \chi RT$$

Donner l'expression de  $\Delta H_{m,r}$  en fonction de  $\chi$ ,  $n_1$  et  $\phi_2$ .

7.4.4. Dans le modèle développé ci-dessus, le paramètre  $\Delta w_{1,2}$  est indépendant de la température. Comment  $\chi$  varie-t-il avec la température ?

7.5. Expression de l'enthalpie libre de mélange ; conséquences

7.5.1. À partir des résultats obtenus aux questions 7.3 et 7.4, montrer que la variation d'enthalpie libre lors du mélange de  $n_1$  moles de solvant et  $n_2$  moles de polymère s'écrit, dans le cadre du modèle étudié :

$$\Delta G_{m,r} = RT (\chi n_1 \phi_2 + n_1 \ln(\phi_1) + n_2 \ln(\phi_2))$$

7.5.2. Montrer que l'activité du solvant, notée  $a_1$ , s'écrit :

$$\ln(a_1) = \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2$$

On précisera l'état de référence utilisé pour décrire le solvant.

7.6. Études de la validité du modèle - Mesures expérimentales de l'activité du solvant

7.6.1. Une possibilité est la mesure de la pression partielle de la vapeur du solvant au-dessus d'une solution de polymère. En écrivant la condition d'équilibre de phase pour le solvant (phase gazeuse/phase liquide), montrer que cette mesure permet de déterminer l'activité du solvant en phase liquide. On supposera le gaz parfait.

7.6.2. La mesure de la pression partielle du solvant est-elle une mesure directe de la fugacité du gaz dans le cas le plus général ? Pourquoi ? Comment y remédier ?

7.6.3. Une autre mesure de l'activité du solvant est l'utilisation de la technique d'osmométrie. Cette méthode est fondée sur le phénomène d'osmose à travers une membrane semi-perméable qui, au contact d'une solution macromoléculaire, n'est perméable qu'aux molécules de solvant. Le dispositif expérimental est décrit Figure 6.

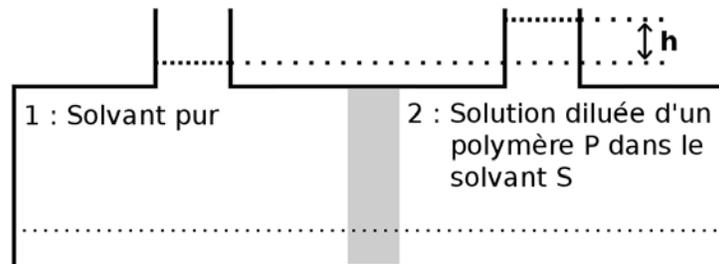


FIGURE 6 – Dispositif expérimental de l'osmométrie

7.6.3.1. Écrire la condition d'équilibre du solvant de part et d'autre de la paroi sur une horizontale.

7.6.3.2. Rappeler la signification physique de  $(\partial\mu_1/\partial P)_T$ .

- 7.6.3.3. En supposant que ce terme est constant sur l'intervalle de pression étudié, et qu'il est égal à celui du solvant pur, relier la différence de pression existant entre les deux compartiments à l'activité du solvant dans la solution de polymère et à une caractéristique du solvant pur.
- 7.6.3.4. La surpression observée dans le compartiment contenant le soluté est notée  $P$  et est appelée pression osmotique. Donner l'expression de  $P$  en fonction de  $(\partial\mu_1/\partial P)_T$ ,  $T$ ,  $x$ ,  $\phi_2$  et  $\chi$ .

8. *Pour vos révisions des écrits...*

Je n'ai ici volontairement pris que très peu d'annales de l'agreg pour vous les laisser pour les révisions. La première partie de 2007A est bien : la partie A.I vous permettra de vous exercer sur les diagrammes binaires (si vous n'en n'avez pas eu assez aujourd'hui), et je vous recommande en particulier A.II qui explique une méthode (l'analyse thermique différentielle) qui permet de mesurer un point de fusion de manière bien plus précise qu'un banc Köfler (et de remonter à des grandeurs thermodynamiques) : c'est une question classique de montage. Depuis 1998 en agreg, on trouve aussi de la thermodynamique chimique dans 2004C qui parle de transition de spin, dans 2005A pour des mesures d'énergies de liaison et dans 2009A mais assez peu ailleurs.

J'ai donné l'an passé un sujet plus accés sur le potentiel chimique si vous voulez travailler dessus. Vous pourrez aussi regarder les sujets donnés par V. Krakoviack les années précédentes. On trouve aussi de la thermodynamique dans les concours post-prépas (d'où viennent une majorité des sujets de ce DS).

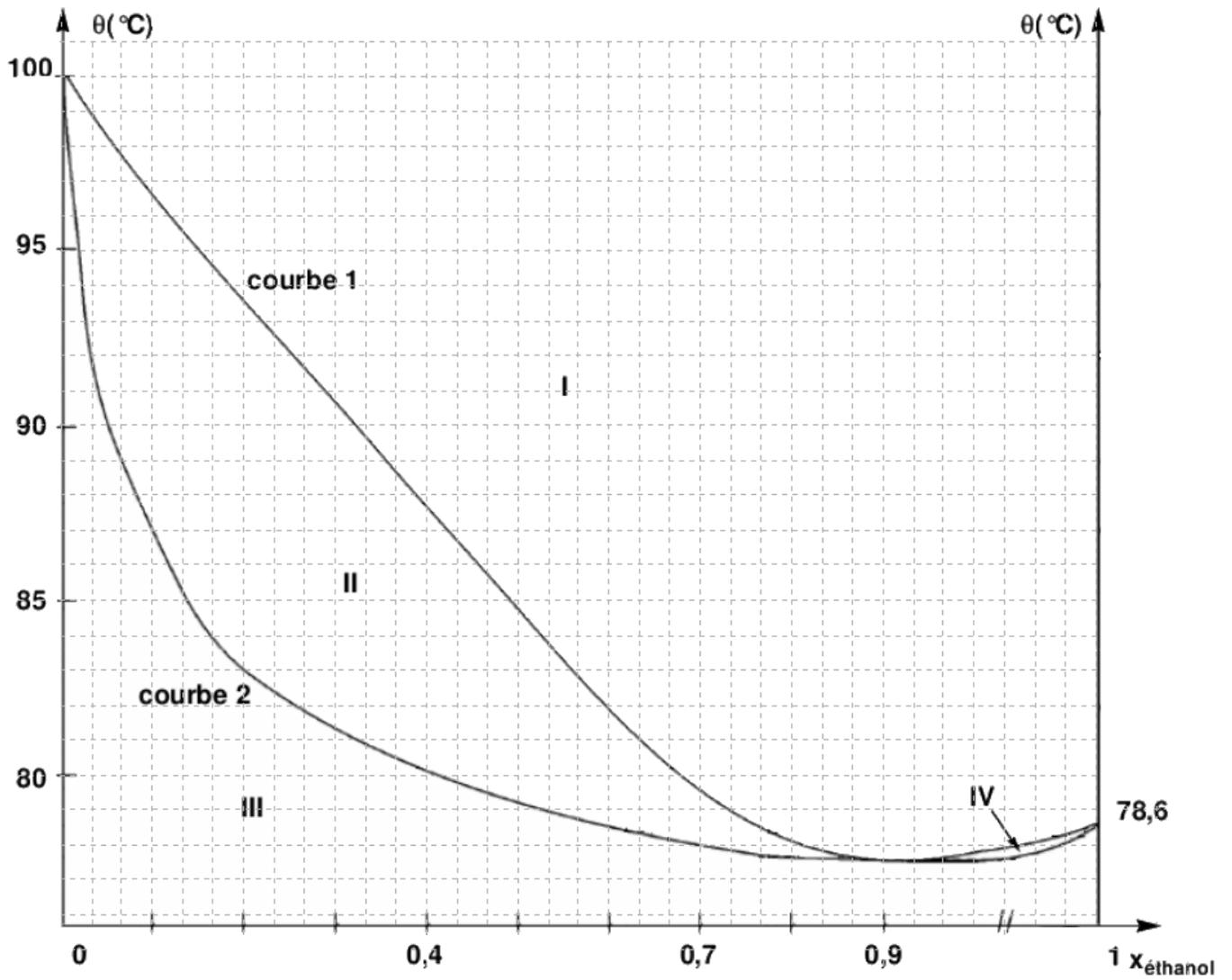


FIGURE 7 – Diagramme binaire eau-éthanol - Feuille détachable