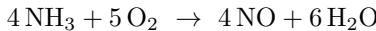


## CHAPITRE 8

# Chimie et électrochimie

## 8.1 Oxydation de l'ammoniac

La réaction chimique d'oxydation de l'ammoniac s'écrit,



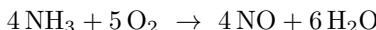
On considère que cette réaction a lieu initialement avec  $N_{\text{NH}_3}(0)$  moles de  $\text{NH}_3$  et  $N_{\text{O}_2}(0)$  moles de  $\text{O}_2$ . Déterminer la quantité de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à la fin de la réaction.

### Application numérique

$N_{\text{NH}_3}(0) = 2 \text{ mol}$ ,  $N_{\text{O}_2}(0) = 2 \text{ mol}$ ,  $N_{\text{NO}}(0) = 0 \text{ mol}$  et  $N_{\text{H}_2\text{O}}(0) = 0 \text{ mol}$ .

#### 8.1 Solution

Les coefficients stœchiométriques de la réaction chimique,



sont  $\nu_{\text{NH}_3} = -4$ ,  $\nu_{\text{O}_2} = -5$ ,  $\nu_{\text{NO}} = 4$  et  $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ . D'après la relation (8.6), l'évolution temporelle du nombre de moles d'une substance  $A$  est donnée par,

$$N_A(t) = N_A(0) + \nu_A \xi(t)$$

où  $\xi(t)$  est l'avancement de la réaction chimique. L'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  sera consommé en premier. La réaction s'arrêtera au temps  $t_f$  donné par,

$$N_{\text{O}_2}(t_f) = N_{\text{O}_2}(0) + \nu_{\text{O}_2} \xi(t_f) = 0$$

ce qui implique que l'avancement final de la réaction chimique est,

$$\xi(t_f) = -\frac{N_{\text{O}_2}(0)}{\nu_{\text{O}_2}} = -\frac{2}{5} \text{ mol}$$

A la fin de la réaction, la quantité de  $\text{NH}_3$  est,

$$N_{\text{NH}_3}(t_f) = N_{\text{NH}_3}(0) + \nu_{\text{NH}_3} \xi(t_f) = 0.4 \text{ mol}$$

la quantité de  $\text{NO}$  est,

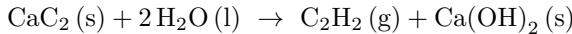
$$N_{\text{NO}}(t_f) = N_{\text{NO}}(0) + \nu_{\text{NO}} \xi(t_f) = 1.6 \text{ mol}$$

et la quantité de  $\text{H}_2\text{O}$  est,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = N_{\text{H}_2\text{O}}(0) + \nu_{\text{H}_2\text{O}} \xi(t_f) = 2.4 \text{ mol}$$

## 8.2 Lampe à acétylène

L'acétylène ( $C_2H_2$ ) peut être produite par réaction chimique entre l'eau ( $H_2O$ ) et le carbure de calcium ( $CaC_2$ ) :



où (s) et (l) indique si la substance est solide ou liquide. Un spéléologue envisage d'utiliser une lampe à acétylène qui consomme le gaz produit par la lampe avec un débit de  $\dot{V}$  (aux conditions standard de température et de pression). Etant donné que l'expédition est sensée durer un temps  $t$ , déterminer la quantité de carbure de calcium dont l'explorateur aurait besoin s'il choisissait ce type de lampe. Déterminer le quantité d'eau utilisée par cette lampe durant ce temps.

### Application numérique

$T = 0^\circ C$ ,  $p = 10^5$  atm,  $\dot{V} = 10$  l/h et  $t = 8$  h.

#### 8.2 Solution

L'acétylène peut être considéré comme un gaz parfait. Ainsi, aux conditions standard de pression et de température, le nombre of moles de  $C_2H_2$  requises pour cette expédition est,

$$N_{C_2H_2} = \frac{p V}{R T} = \frac{p \dot{V} t}{R T} = 3.52 \text{ mol}$$

Vu que les coefficients stœchiométriques de l'acétylène et du carbure de calcium sont égaux et opposés, i.e.  $\nu_{C_2H_2} = -\nu_{CaC_2} = 1$ , cela signifie que  $N_{CaC_2} = N_{C_2H_2} = 3.52$  mol de carbure de calcium sont consommées et 3.52 mol d'acétylène sont produites. La masse  $m_{CaC_2}$  de carbure de calcium est le produit du nombre de moles  $N_{C_2H_2}$  et de la masse molaire  $M_{CaC_2} = 64 g$ ,

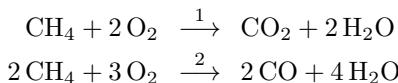
$$m_{CaC_2} = N_{CaC_2} M_{CaC_2} = N_{C_2H_2} M_{CaC_2} = 225 \text{ g}$$

Vu que le coefficient stœchiométrique de l'eau est le double de l'opposé du coefficient stœchiométrique de l'acétylène, i.e.  $\nu_{H_2O} = -2 \nu_{C_2H_2} = 2$ , cela signifie que  $N_{H_2O} = 2N_{C_2H_2} = 7.05$  mol d'eau sont consommées afin de produire 3.52 mol d'acétylène. La masse  $m_{H_2O}$  d'eau est le produit du nombre de moles  $N_{H_2O}$  et de la masse molaire  $M_{H_2O} = 18 g$ ,

$$m_{H_2O} = N_{H_2O} M_{H_2O} = 2 N_{C_2H_2} M_{H_2O} = 127 \text{ g}$$

## 8.3 Réactions chimiques couplées

L'oxydation du méthane peut avoir lieu par une des deux réactions suivantes :



Lorsque les réactions s'arrêtent au temps  $t_f$  parce que tout le méthane a été brûlé, la masse totale des produits ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) est

$$m(t_f) = m_{\text{CO}_2}(t_f) + m_{\text{CO}}(t_f) + m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$$

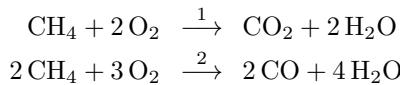
Déterminer la masse initiale de méthane  $m_{\text{CH}_4}(0)$  en termes de la masse totale  $m(t_f)$  des produits et de la masse d'eau  $m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$ .

### Application numérique

$$m(t_f) = 24.8 \text{ g} \text{ et } m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 12.6 \text{ g}.$$

#### 8.3 Solution

Les coefficients stoechiométriques de la réaction chimique,



sont  $\nu_{1,\text{CH}_4} = -1$ ,  $\nu_{1,\text{O}_2} = -2$ ,  $\nu_{1,\text{CO}_2} = 1$ ,  $\nu_{1,\text{H}_2\text{O}} = 2$ ,  $\nu_{2,\text{CH}_4} = -2$ ,  $\nu_{1,\text{O}_2} = -3$ ,  $\nu_{2,\text{CO}} = 2$  et  $\nu_{2,\text{H}_2\text{O}} = 4$ . D'après la relation (8.11), l'évolution temporelle du nombre de moles d'une substance  $A$  qui prend part aux réactions couplées 1 et 2 est donnée par,

$$N_A(t) = N_A(0) + \nu_{1,A} \xi_1(t) + \nu_{2,A} \xi_2(t)$$

Les réactions s'arrêtent au temps  $t_f$  lorsque tout le méthane est consommé. Ainsi, d'après la relation (8.11),

$$N_{\text{CH}_4}(t_f) = N_{\text{CH}_4}(0) + \nu_{1,\text{CH}_4} \xi_1(t_f) + \nu_{2,\text{CH}_4} \xi_2(t_f) = 0$$

ce qui implique que le nombre initial de moles de méthane s'écrit,

$$N_{\text{CH}_4}(0) = \xi_1(t_f) + 2 \xi_2(t_f)$$

Initialement, il n'y a pas d'eau, i.e.  $N_{\text{H}_2\text{O}}(0) = 0$ . Ainsi, d'après la relation (8.11), on écrit,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = N_{\text{H}_2\text{O}}(0) + \nu_{1,N_{\text{H}_2\text{O}}} \xi_1(t_f) + \nu_{2,N_{\text{H}_2\text{O}}} \xi_2(t_f)$$

Comme  $m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 12.6 \text{ g}$  et  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$ , on obtient l'identité suivante,

$$N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 2 \xi_1(t_f) + 4 \xi_2(t_f) = 0.7 \text{ mol}$$

Initialement, il n'y a ni dioxyde ni monoxyde de carbone, i.e.  $N_{\text{CO}_2}(0) = 0$  et  $N_{\text{CO}}(0) = 0$ . D'après la relation (8.6), l'évolution temporelle du dioxyde et du monoxyde de carbone sont données par,

$$\begin{aligned} N_{\text{CO}_2}(t_f) &= N_{\text{CO}_2}(0) + \nu_{1,\text{CO}_2} \xi_1(t_f) = \xi_1(t_f) \\ N_{\text{CO}}(t_f) &= N_{\text{CO}}(0) + \nu_{2,\text{CO}} \xi_2(t_f) = 2 \xi_2(t_f) \end{aligned}$$

La masse totale  $m(t_f)$  est le produit de leur nombre de moles et de leurs masses molaires,

$$m(t_f) = N_{\text{CO}_2}(t_f) M_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO}}(t_f) M_{\text{CO}} + N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) M_{\text{H}_2\text{O}} = 24.8 \text{ g}$$

ce qui implique que,

$$\frac{M_{\text{CO}_2}}{m(t_f)} N_{\text{CO}_2}(t_f) + \frac{M_{\text{CO}}}{m(t_f)} N_{\text{CO}}(t_f) + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{m(t_f)} N_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 1 \text{ mol}$$

qui peut être mis sous la forme,

$$\left( \frac{M_{\text{CO}_2}}{m(t_f)} + 2 \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{m(t_f)} \right) \xi_1(t_f) + \left( 2 \frac{M_{\text{CO}}}{m(t_f)} + 4 \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{m(t_f)} \right) \xi_2(t_f) = 1 \text{ mol}$$

Comme  $m(t_f) = 24.8 \text{ g}$ ,  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g}$ ,  $M_{\text{CO}} = 28 \text{ g}$  et  $M_{\text{CO}_2} = 48 \text{ g}$ , on obtient les identités suivantes,

$$3.39 \xi_1(t_f) + 5.26 \xi_2(t_f) = 1 \text{ mol}$$

En résolvant le système d'équations,

$$2 \xi_1(t_f) + 4 \xi_2(t_f) = 0.7 \text{ mol}$$

$$3.39 \xi_1(t_f) + 5.26 \xi_2(t_f) = 1 \text{ mol}$$

on trouve que,

$$\xi_1(t_f) = 0.10 \text{ mol} \quad \text{et} \quad \xi_2(t_f) = 0.12 \text{ mol}$$

Comme  $M_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g}$ , la masse initiale de méthane  $m_{\text{CH}_4}(t_f)$  consommée dans cette réaction est,

$$m_{\text{CH}_4}(t_f) = N_{\text{CH}_4}(t_f) M_{\text{CH}_4} = (\xi_1(t_f) + 2 \xi_2(t_f)) M_{\text{CH}_4} = 5.4 \text{ g}$$

## 8.4 Variance

La variance  $v$  est le nombre de degrés de liberté d'un système constitué de  $r$  substances dans  $m$  phases qui participent à  $n$  réactions chimiques. La variance  $v$  est obtenue en soustrayant  $n$  contraintes du nombre de degrés de liberté  $f$  déterminé par la règle des phases de Gibbs (6.63),

$$v = f - n = r - m - n + 2$$

La pression  $p$  et la température  $T$  ne sont pas fixées. Sinon, il y a deux contraintes supplémentaires pour fixer  $p$  et  $T$ . Appliquer ce concept à la situation suivante.

- Déterminer la variance du craquage du méthane décrit par la réaction chimique :



- 2) Un système est constitué de trois phases et il y a une réaction chimique entre les substances. La variance est deux. Déterminer le nombre  $r$  de substances dans le système.
- 3) Un système est à température fixée et il est constitué de trois phases. Sa variance est deux et il y a deux réactions chimiques entre les substances. Déterminer le nombre  $r$  de substances dans le système.

#### 8.4 Solution

- 1) Il y a trois substances ( $\text{CH}_4$ , C and  $\text{H}_2$ ), i.e.  $r = 3$ . Il y a une phase gazeuse, i.e.  $m = 1$ . Il y a une réaction chimique, i.e.  $n = 1$ . Ainsi, la variance  $v$  est,

$$v = r - m - n + 2 = 3$$

- 2) Il y a trois phases, i.e.  $m = 3$ . Il y a une réaction chimique, i.e.  $n = 1$ . La variance vaut deux, i.e.  $v = 2$ . Ainsi, le nombre  $r$  de substances est,

$$r = v + m + n - 2 = 4$$

- 3) Il y a trois phases, i.e.  $m = 3$ . Il y a deux réactions chimiques, i.e.  $n = 2$ . La variance vaut deux, i.e.  $v = 2$ . Cependant, il y a une contrainte supplémentaire due au fait que la température est fixée. Dans ce cas particulier, il y a un degré de liberté en moins. Ainsi, la variance est donnée par,

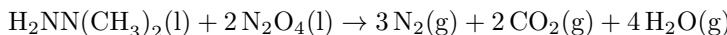
$$v = r - m - n + 1$$

ce qui implique que le nombre  $r$  de substances est,

$$r = v + m + n - 1 = 6$$

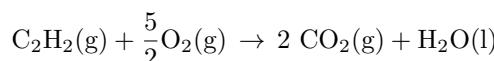
## 8.5 Enthalpie de formation

- 1) Il y a deux isomères du butane : le butane ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) et l'isobutane (methylpropane) ( $\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$ ). Déterminer l'enthalpie standard  $\Delta h^\circ$  de la réaction d'isomérisation du butane en isobutane en termes des enthalpies of formation des deux isomères,  $h_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$  et  $h_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}}$ .
- 2) Le module lunaire "Eagle" de la mission Apollo était propulsé en utilisant l'énergie libérée par la réaction :



Déterminer l'enthalpie molaire  $\Delta h^\circ$  de cette réaction exothermique en termes des enthalpies de formation des réactifs,  $h_{\text{H}_2\text{NN(CH}_3)_2(\text{l})}$ ,  $h_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})}$  et des produits  $h_{\text{N}_2(\text{g})}$ ,  $h_{\text{CO}_2(\text{g})}$ ,  $h_{\text{H}_2\text{O}}$ .

- 3) La combustion de l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) est décrite par la réaction chimique :



Déterminer l'enthalpie de formation  $h_{\text{C}_2\text{H}_2}$  de l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) en termes des enthalpies molaires  $h_{\text{O}_2(\text{g})}$ ,  $h_{\text{CO}_2(\text{g})}$ ,  $h_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ , l'enthalpie molaire de la réaction  $\Delta h^\circ$  et l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau  $h_{\text{vap}}$ .

## Application numérique

- 1)  $h_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = -2877 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{i-C}_4\text{H}_{10}} = -2869 \text{ kJ/mol}$ ,
- 2)  $h_{\text{H}_2\text{O(g)}} = -242 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{CO}_2(\text{g})} = -394 \text{ kJ/mol}$ ,  
 $h_{\text{N}_2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})} = 10 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{H}_2\text{NN(CH}_3)_2(\text{l})} = 52 \text{ kJ/mol}$
- 3)  $\Delta h^\circ = -1300 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{vap}} = 44 \text{ kJ/mol}$ ,  $h_{\text{O}_2(\text{g})} = 0 \text{ kJ/mol}$ ,

### 8.5 Solution

- 1) D'après la loi de Hess (8.53), l'enthalpie standard d'isomérisation  $\Delta h^\circ$  du butane en isobutane est la différence entre les enthalpies de formation de l'isobutane et du butane,

$$\Delta h^\circ = h_{\text{iso-C}_4\text{H}_{10}} - h_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 8 \text{ kJ/mol}$$

ce qui signifie que l'isomérisation en endothermique vu que  $\Delta h^\circ > 0$ .

- 2) L'enthalpie molaire  $\Delta h^\circ$  libérée par cette réaction exothermique est obtenue à l'aide de la loi d'Hess (8.53),

$$\begin{aligned}\Delta h^\circ &= 3 h_{\text{N}_2(\text{g})} + 2 h_{\text{CO}_2(\text{g})} + 4 h_{\text{H}_2\text{O(g)}} - h_{\text{H}_2\text{NN(CH}_3)_2(\text{l})} - 2 h_{\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})} \\ &= -1828 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

- 3) L'enthalpie molaire libérée  $\Delta h^\circ$  par la combustion de l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) est obtenue à l'aide de la loi d'Hess (8.53),

$$\Delta h^\circ = 2 h_{\text{CO}_2(\text{g})} + h_{\text{H}_2\text{O(l)}} - h_{\text{C}_2\text{H}_2} - \frac{5}{2} h_{\text{O}_2}$$

L'enthalpie molaire de la vapeur d'eau  $h_{\text{H}_2\text{O(g)}}$  est égale à la somme de l'enthalpie molaire de l'eau liquide  $h_{\text{H}_2\text{O(l)}}$  et de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau  $h_{\text{vap}}$ ,

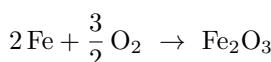
$$h_{\text{H}_2\text{O(l)}} = h_{\text{H}_2\text{O(g)}} + h_{\text{vap}}$$

Ainsi, l'enthalpie de formation  $h_{\text{C}_2\text{H}_2}$  de l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) est donnée par,

$$h_{\text{C}_2\text{H}_2} = 2 h_{\text{CO}_2(\text{g})} + h_{\text{H}_2\text{O(g)}} - \frac{5}{2} h_{\text{O}_2} - \Delta h^\circ - h_{\text{vap}} = 226 \text{ kJ/mol}$$

## 8.6 Travail et chaleur d'une réaction chimique

De la paille de fer est placée dans un cylindre rempli d'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$ , considérée comme un gaz parfait. Un piston garantit une pression constante du gaz. La paille de fer réagit avec l'oxygène moléculaire pour former de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,



Cette réaction est lente, de sorte que le gaz reste à température ambiante  $T_0$ . Déterminer la chaleur  $Q_{if}$ , le travail  $W_{if}$  et la variation d'énergie interne  $\Delta U_{if}$  en termes de l'enthalpie de réaction  $\Delta H_{if}$  pour une réaction faisant intervenir deux moles de fer.

## Application numérique

$$\Delta H_{if} = -830 \text{ kJ}, T_0 = 25^\circ\text{C}.$$

### 8.6 Solution

Comme le système est couplé à un réservoir de travail à pression constante, d'après la relation (4.61) le transfert de chaleur  $Q_{if}$  est égale à l'enthalpie de réaction,

$$Q_{if} = \Delta H_{if} = -830 \text{ kJ}$$

D'après la relation (2.28), le travail  $W_{if}$  effectué sur le gaz parfait à pression constante  $p_0$  est donné par,

$$W_{if} = - \int_{V_i}^{V_f} p_0 \, dV = -p_0 \int_{V_i}^{V_i - \Delta V} dV = p_0 \Delta V$$

Pour 2 moles de Fe consumées,  $3/2$  moles de  $\text{O}_2$  sont oxydées, i.e.  $\Delta N = 3/2$ . La variation de volume de l'oxygène moléculaire  $\Delta V$  à pression constante  $p_0$  s'écrit,

$$p_0 \Delta V = \Delta N R T_0$$

Ainsi, le travail  $W_{if}$  est mis sous la forme suivante,

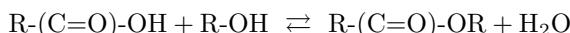
$$W_{if} = p_0 \Delta V = \Delta N R T_0 = 3715 \text{ kJ}$$

D'après le premier principe (1.44), la variation d'énergie interne  $\Delta U_{if}$  est donnée par,

$$\Delta U_{if} = W_{if} + Q_{if} = 2885 \text{ kJ}$$

## 8.7 Loi d'action de masse : estérification

La réaction d'estérification de Fischer est donnée par,



Déterminer la constante d'équilibre  $K$  de cette réaction en termes de la concentration des réactifs  $c_{\text{R-(C=O)-OH}}$ ,  $c_{\text{R-OH}}$  et des produits  $c_{\text{R-(C=O)-OR}}$  et  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  à l'équilibre.

## Application numérique

$$c_{\text{R-(C=O)-OH}} = 1/3, c_{\text{R-OH}} = 1/3, c_{\text{R-(C=O)-OR}} = 2/3, c_{\text{H}_2\text{O}} = 2/3.$$

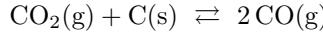
### 8.7 Solution

Dans cette réaction, les coefficients stœchiométriques des produits valent 1 et les coefficients stœchiométriques des réactants valent  $-1$ . A l'aide de la loi d'action de masse (8.80), on détermine la constante d'équilibre,

$$K = \frac{c_{\text{R-(C=O)-OR}} c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{R-(C=O)-OH}} c_{\text{R-OH}}} = 4$$

## 8.8 Loi d'action de masse : monoxyde de carbone

Dans un réacteur de volume  $V_0$ , initialement vide, du carbone solide est introduit en excès ainsi que  $N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0)$  moles de dioxyde de carbone. Le réacteur est amené à la température  $T_0$  et le système atteint un équilibre chimique,



A l'équilibre, qui est complètement établi au temps  $t_f$ , la densité des gaz relativement à l'air est  $\delta$ . Déterminer :

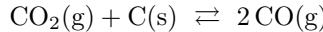
- 1) la pression  $p(t_f)$  dans le réacteur.
- 2) la constante d'équilibre  $K$ .
- 3) la variance  $v$  définie en exercice (8.4).

### Application numérique

$V_0 = 11$ ,  $T_0 = 1000^\circ\text{C}$ ,  $N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) = 0.1$  mol,  $\delta = 1.24$ ,  $M_{\text{air}} = 29$  g.

#### 8.8 Solution

- 1) Les coefficients stœchiométriques de la réaction,



sont  $\nu_{\text{CO}_2(\text{g})} = -1$ ,  $\nu_{\text{C(s)}} = -1$  et  $\nu_{\text{CO(g)}} = 2$ . D'après la relation (8.6), les évolutions temporelles du nombre de moles de  $\text{CO}_2(\text{g})$  et de  $\text{CO(g)}$  sont données par,

$$\begin{aligned} N_{\text{CO}_2(\text{g})}(t) &= N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) - \xi(t) \\ N_{\text{CO(g)}}(t) &= 2\xi(t) \end{aligned}$$

vu que  $N_{\text{CO(g)}}(0) = 0$ . Le nombre total de moles de gaz est,

$$N_{\text{gaz}}(t) = N_{\text{CO}_2(\text{g})}(t) + N_{\text{CO(g)}}(t) = N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) + \xi(t)$$

Quand l'équilibre chimique est atteint au temps  $t_f$ , la densité  $\delta$  des gaz relativement à la densité qu'aurait le même nombre de molécules d'air est donnée par,

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{N_{\text{CO}_2(\text{g})}(t_f) M_{\text{CO}_2} + N_{\text{CO(g)}}(t_f) M_{\text{CO}}}{N_{\text{gaz}}(t_f) M_{\text{air}}} \\ &= \frac{\left(N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) - \xi(t_f)\right) M_{\text{CO}_2} + 2\xi(t_f) M_{\text{CO}}}{\left(N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) + \xi(t_f)\right) M_{\text{air}}} \end{aligned}$$

Ainsi, l'avancement de la réaction est,

$$\xi(t_f) = \frac{N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) \left(M_{\text{CO}_2} - M_{\text{air}} \delta\right)}{M_{\text{air}} \delta + M_{\text{CO}_2} - 2 M_{\text{CO}}} = 0.043 \text{ mol}$$

vu que  $M_{\text{CO}} = 28 \text{ g}$  et  $M_{\text{CO}_2} = 48 \text{ g}$ . La pression du gaz  $p(t_f)$  dans le réacteur est donnée par la loi du gaz parfait,

$$p(t_f) = \frac{N_{\text{gaz}}(t_f) R T_0}{V_0} = \frac{\left(N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) + \xi(t_f)\right) R T_0}{V_0} = 1.51 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

2) Les concentrations des gaz à l'équilibre sont,

$$\begin{aligned} c_{\text{CO}} &= \frac{N_{\text{CO}(\text{g})}(t_f)}{N_{\text{gaz}}(t_f)} = \frac{2\xi(t_f)}{N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) + \xi(t_f)} \\ c_{\text{CO}_2} &= \frac{N_{\text{CO}_2(\text{g})}(t_f)}{N_{\text{gaz}}(t_f)} = \frac{N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) - \xi(t_f)}{N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0) + \xi(t_f)} \end{aligned}$$

A l'aide de la loi d'action de masse (8.80), on détermine la constante d'équilibre,

$$K = \frac{(c_{\text{CO}})^2}{c_{\text{CO}_2}} = \frac{4\xi^2(t_f)}{\left(N_{\text{CO}_2(\text{g})}(0)\right)^2 - \xi^2(t_f)} = 0.91$$

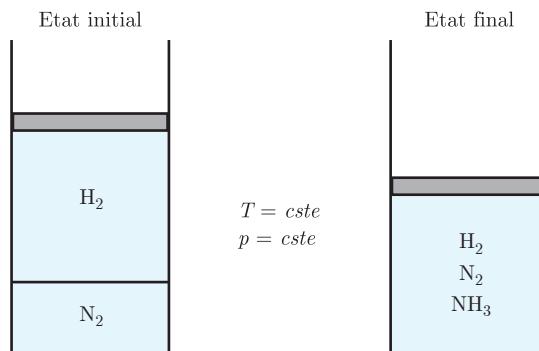
3) Il y a trois substances,  $\text{CO}(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $C(\text{S})$ , donc  $r = 3$ , deux phases ( $\text{g}$ ), ( $\text{s}$ ), donc  $m = 2$ , et une réaction chimique, donc  $n = 1$ . Vu que la température  $T_0$  est fixée, il y a une contrainte supplémentaire. La variance vaut,

$$v = r - m - n + 1 = 1$$

## 8.9 Equilibre chimique

Dans un cylindre, on place  $N_{\text{N}_2}$  moles d'azote moléculaire  $\text{N}_2$  et  $N_{\text{H}_2}$  moles d'hydrogène moléculaire  $\text{H}_2$  qui peuvent être considérés comme des gaz parfaits. Le système est fermé par un piston dont le poids est négligeable. Les gaz parfaits sont initialement séparés par une paroi imperméable de masse négligeable (fig. 8.1). Ils sont maintenus à température constante  $T$  et à pression constante  $p$ . Lorsque la paroi est enlevée, une réaction chimique, notée  $a$ , a lieu grâce à un catalyseur que l'on peut ignorer dans l'analyse. La réaction chimique produit de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , qui peut être considéré comme un gaz parfait. On suppose que la température et la pression sont constantes lors de la réaction chimique.

- 1) Définir la réaction chimique  $a$  et déterminer les coefficients stoechiométriques  $\nu_{a\text{N}_2}$ ,  $\nu_{a\text{H}_2}$  et  $\nu_{a\text{NH}_3}$ .
- 2) Dans le cas particulier où le système est constitué initialement de  $N$  moles d'azote moléculaire et de  $3N$  moles d'hydrogène moléculaire qui se transforment entièrement en ammoniac, déterminer le rapport des volumes  $V_{\text{NH}_3} / (V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2})$ .
- 3) Déterminer la condition d'équilibre des potentiels chimiques.

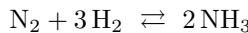


**Fig. 8.1** Dans l'état initial, de l'hydrogène moléculaire H<sub>2</sub> et de l'azote moléculaire N<sub>2</sub> sont séparés par une paroi dans un cylindre fermé par un piston. Après avoir retiré la paroi, une réaction chimique produit de l'ammoniac NH<sub>3</sub>.

- 4) Exprimer cette condition d'équilibre explicitement en fonction des concentrations d'azote moléculaire  $c_{N_2}$  et d'hydrogène moléculaire  $c_{H_2}$ .

## 8.9 Solution

- 1) Les coefficients stœchiométriques de la réaction chimique  $a$  sont  $\nu_{aN_2} = -1$ ,  $\nu_{aH_2} = -3$  et  $\nu_{aNH_3} = 2$ ,



- 2) Dans le cas particulier où la réaction chimique transforme entièrement l'azote et l'hydrogène moléculaires en ammoniac, les volumes initiaux de gaz parfaits  $V_{N_2}$ ,  $V_{H_2}$  et le volume final de gaz parfait  $V_{NH_3}$  sont donnés par,

$$V_{\text{N}_2} = \frac{NRT}{p} \quad \text{et} \quad V_{\text{H}_2} = \frac{3NRT}{p} \quad \text{et} \quad V_{\text{NH}_3} = \frac{2NRT}{p}$$

Par conséquent, le rapport des volumes de gaz parfaits est donné par,

$$\frac{V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2}} = \frac{1}{2}$$

Cela implique que la réaction chimique *a* provoque la diminution du volume de gaz lors de la production d'ammoniac.

- 3) Compte tenu de l'expression explicite des coefficients stoechiométriques, la condition d'équilibre (8.15) des potentiels chimiques s'écrit,

$$-\mu_{N_2} - 3\mu_{H_2} + 2\mu_{NH_3} = 0$$

- 4) D'après la définition (8.68) des potentiels chimiques en fonction de la concentration,

$$\mu_{N_2}(T, p, c_{N_2}) = \mu_{N_2}(T, p) + R T \ln(c_{N_2})$$

$$\mu_{\text{H}_2}(T, p, c_{\text{H}_2}) = \mu_{\text{N}_2}(T, p) + R T \ln(c_{\text{H}_2})$$

$$\mu_{\text{NH}_3}(T, p, c_{\text{NH}_3}) = \mu_{\text{NH}_3}(T, p) + R T \ln(c_{\text{NH}_3})$$

et du fait que la concentration d'ammoniac est liée aux concentrations d'azote et d'hydrogène moléculaires,

$$c_{\text{NH}_3} = 1 - c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2}$$

la condition d'équilibre chimique est mise sous la forme,

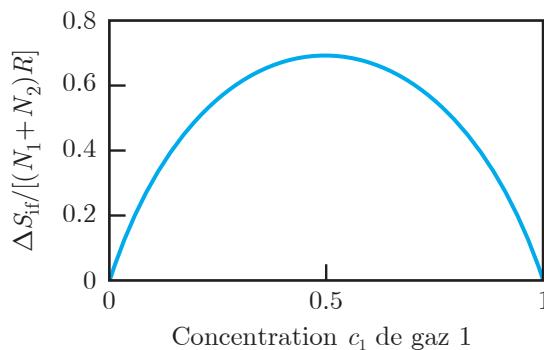
$$-\mu_{\text{N}_2}(T, p) - 3\mu_{\text{H}_2}(T, p) + 2\mu_{\text{NH}_3}(T, p) = R T \ln \left( \frac{c_{\text{N}_2} c_{\text{H}_2}^3}{(1 - c_{\text{N}_2} - c_{\text{H}_2})^2} \right)$$

## 8.10 Entropie de mélange

Un récipient de volume  $V$  est divisé en deux compartiments par une paroi imperméable fixe. Un compartiment contient un gaz parfait 1, l'autre contient un gaz parfait 2. Les deux compartiments sont à la pression  $p$  et la température  $T$ . Si la paroi est enlevée, le système évolue vers l'équilibre. Durant ce processus, de l'état initial  $i$  à l'état final  $f$ , le système est maintenu à température constante  $T$ . Il n'y a ni réaction chimique ni interaction entre les deux gaz. Par conséquent, le mélange est également un gaz parfait.

- 1) Déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U_{if}$  durant ce processus.
- 2) Montrer que la variation totale d'entropie  $\Delta S_{if}$  s'écrit (fig. 8.2),

$$\Delta S_{if} = - (N_1 + N_2) R \sum_{A=1}^2 c_A \ln (c_A)$$



**Fig. 8.2** Entropie de mélange, comme fonction de la concentration  $c_1$  du gaz 1.

### 8.10 Solution

- 1) L'énergie interne reste constante durant ce processus, car la température des deux gaz parfaits est constante et l'énergie interne du gaz parfait est proportionnelle à sa température. Le mélange de deux gaz parfaits qui n'interagissent pas est aussi un gaz parfait. Ainsi,

$$\Delta U_{if} = U_f - U_i = 0$$

- 2) D'après l'équation d'Euler (4.7), on exprime l'énergie interne initiale  $U_i(S_1, S_2, N_1, N_2)$  et l'énergie interne finale  $U_f(S, N_1, N_2)$  en termes de leurs variables d'état,

$$U_i(S_1, S_2, N_1, N_2) = T(S_1 + S_2) + \sum_{A=1}^2 \mu_A(T, p) N_A$$

$$U_f(S, N_1, N_2) = T S + \sum_{A=1}^2 \mu_A(T, p, c_A) N_A$$

Etant donné que l'énergie interne reste constante,

$$\Delta U_{if} = T(S - S_1 - S_2) + \sum_{A=1}^2 (\mu_A(T, p, c_A) - \mu_A(T, p)) N_A = 0$$

A l'aide de l'expression pour la variation d'entropie,

$$\Delta S_{if} = S_f - S_i = S - S_1 - S_2$$

et du potentiel chimique pour un mélange de gaz parfaits (8.68),

$$\mu_A(T, p, c_A) = \mu_A(T, p) + R T \ln(c_A)$$

la relation précédente peut être mise sous la forme,

$$T \Delta S_{if} + R T \sum_{A=1}^2 \ln(c_A) N_A = 0$$

A l'aide de l'expression (8.35) pour la concentration  $c_A = N_A / (N_1 + N_2)$ , on obtient l'entropie de mélange  $\Delta S_{if}$ ,

$$\Delta S_{if} = - (N_1 + N_2) R \sum_{A=1}^2 c_A \ln(c_A)$$

où  $\Delta S_{if} \geq 0$  car  $0 \leq c_A \leq 1$ . Cette expression de la variation d'entropie est analogue à l'entropie de **von Neumann**.

## 8.11 Mélange isotherme

Un système isolé de volume  $V$  est constitué de deux sous-systèmes simples de volumes  $V_1$  et  $V_2$  initialement séparés par une paroi diatherme fixe. La température  $T$  et la pression  $p$  sont les mêmes dans les deux sous-systèmes. La température  $T$  est constante. Le volume total  $V$  est fixe. Initialement, il y a  $N_1$  moles d'un gaz parfait 1 dans un sous-système et  $N_2$  moles d'un gaz parfait 2 dans l'autre. On laisse les gaz parfaits diffuser et se mélanger en enlevant la paroi.<sup>(1)</sup> Il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz parfaits.

- 1) Déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U$  du système lors du mélange.
- 2) Déterminer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système lors du mélange.
- 3) Déterminer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système lors du mélange en fonction des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des gaz parfaits dans le mélange et montrer qu'elle est positive.
- 4) Déterminer la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  du système lors du mélange en fonction des concentrations  $c_1$  et  $c_2$  des gaz parfaits dans le mélange et montrer qu'elle est négative.

### 8.11 Solution

- 1) Comme le système est isolé, la variation d'énergie interne (1.30) lors du mélange est nulle,

$$\Delta U = 0$$

- 2) D'après l'expression (5.65), la variation d'enthalpie d'un gaz parfait lors d'un processus isotherme est nulle. Par conséquent, la variation d'enthalpie totale lors du mélange est nulle,

$$\Delta H = 0$$

- 3) Compte tenu de l'expression (7.17) de la variation d'entropie pour un processus isotherme, la variation d'entropie du système s'écrit,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = N_1 R \ln \left( \frac{V}{V_1} \right) + N_2 R \ln \left( \frac{V}{V_2} \right)$$

Avant le mélange les gaz parfaits satisfont les équations d'état (5.47),

$$V_1 = \frac{N_1 R T}{p} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{N_2 R T}{p}$$

En sommant les deux équations précédentes on obtient une expression pour le volume total  $V$ ,

$$V = V_1 + V_2 = \frac{(N_1 + N_2) R T}{p}$$

---

<sup>(1)</sup> Howard Reiss Dover, *Methods of thermodynamics*, 1996, sections 5.39 et suivantes.

En substituant les deux équations précédentes dans l'expression de  $\Delta S$ , on obtient,

$$\Delta S = N_1 R \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_1} \right) + N_2 R \ln \left( \frac{N_1 + N_2}{N_2} \right)$$

D'après l'expression (8.35), les concentrations de gaz parfaits sont définies comme,

$$c_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

En substituant les deux équations précédentes dans l'expression de  $\Delta S$ , on obtient,

$$\Delta S = -N_1 R \ln(c_1) - N_2 R \ln(c_2) = -R \ln(c_1^{N_1} c_2^{N_2})$$

Comme les concentrations  $0 < c_1 < 1$  et  $0 < c_2 < 1$ ,

$$\ln(c_1^{N_1} c_2^{N_2}) < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S > 0$$

Par conséquent, l'entropie augmente lors du mélange.

- 4) D'après les équations (4.31) et (4.38) pour un processus isotherme, la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  est liée à la variation d'enthalpie  $\Delta H$ ,

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T = -T \Delta S = RT \ln(c_1^{N_1} c_2^{N_2}) < 0$$

Par conséquent, la variation d'énergie libre de Gibbs lors d'un mélange isotherme est négative. De plus, l'inégalité précédente signifie que le mélange à pression et température constantes est un processus spontané.

## 8.12 Loi de Raoult

Un récipient à pression  $p$  et à température  $T$  contient deux substances 1 et 2, présentes les deux en phases liquide et gazeuse. Déterminer la pression partielle  $p_A$  de la substance  $A$  dans la phase gazeuse ( $A = 1, 2$ ) comme fonction des concentrations  $c_1^{(\ell)}$  et  $c_2^{(\ell)}$  des substances 1 et 2 dans la phase liquide. La loi de Raoult relie la pression partielle  $p_A$  de la substance  $A$  à la pression de saturation  $p_A^\circ$ ,

$$p_A = p_A^\circ c_A^{(\ell)}$$

où la pression de saturation  $p_A^\circ$  est la pression que la substance pure  $A$  aurait dans une phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide à température  $T$ . Etablir la loi de Raoult en supposant que les mélanges liquides et gazeux peuvent être traités comme des mélanges idéaux (sect. 8.5.2) et en considérant que les volumes molaires dans la phase liquide sont négligeables par rapport aux volumes molaires dans la phase gazeuse.

### 8.12 Solution

Les potentiels chimiques de la substance  $A$  dans les phases liquide et gazeuse dépendent des concentrations  $c_A^{(g)}$  dans la phase gazeuse et  $c_A^{(\ell)}$  dans la phase liquide d'après la loi de mélange pour un mélange idéal (8.68),

$$\begin{aligned}\mu_A^{(\ell)}(T, p, c_A^{(\ell)}) &= \mu_A^{(g)}(T, p) + RT \ln(c_A^{(\ell)}) \\ \mu_A^{(g)}(T, p, c_A^{(g)}) &= \mu_A^{(g)}(T, p) + RT \ln(c_A^{(g)})\end{aligned}$$

Ici,  $\mu_A^{(g)}(T, p)$  et  $\mu_A^{(\ell)}(T, p)$  sont les potentiels chimiques de la substance pure dans les phases liquide et gazeuse. Lorsqu'une concentration apparaît dans l'argument, alors la substance fait partie d'un mélange. Comme le problème se réfère à la pression de saturation  $p_A^\circ$ , on désire l'introduire dans les relations ci-dessus. Pour la phase gazeuse, à l'aide de la relation (8.58) on écrit,

$$\mu_A^{(g)}(T, p, c_A^{(g)}) = \mu_A^{(g)}(T, p_A^\circ) + RT \ln\left(\frac{p}{p_A^\circ}\right) + RT \ln(c_A^{(g)})$$

Pour la phase liquide, à l'aide de la relation (8.85) établie pour des liquides incompressibles, on écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, p, c_A^{(\ell)}) = \mu_A^{(g)}(T, p_A^\circ) + (p - p_A^\circ) v_A^{(\ell)} + RT \ln(c_A^{(\ell)})$$

La condition d'équilibre pour la substance  $A$  dans le mélange s'écrit,

$$\mu_A^{(g)}(T, p, c_A^{(g)}) = \mu_A^{(\ell)}(T, p, c_A^{(\ell)})$$

La pression de saturation  $p_A^\circ$  est définie par la condition d'équilibre chimique entre les phases liquide et gazeuse,

$$\mu_A^{(g)}(T, p_A^\circ) = \mu_A^{(\ell)}(T, p_A^\circ)$$

Ainsi, l'égalité des potentiels chimiques de la substance  $A$  dans les phases liquide et gazeuse implique que,

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_A^\circ}\right) + RT \ln(c_A^{(g)}) = (p - p_A^\circ) v_A^{(\ell)} + RT \ln(c_A^{(\ell)})$$

qui peut être mis sous la forme suivante,

$$RT \ln\left(\frac{p c_A^{(g)}}{p_A^\circ c_A^{(\ell)}}\right) = (p - p_A^\circ) v_A^{(\ell)}$$

D'après la relation (8.67), la pression partielle de la substance  $A$  dans la phase gazeuse est  $p_A = p c_A^{(g)}$ , et d'après la relation (8.89),

$$(p - p_A^\circ) v_A^{(g)} = RT$$

ce qui implique que,

$$\ln \left( \frac{p_A}{p_A^\circ c_A^{(\ell)}} \right) = \frac{v_A^{(\ell)}}{v_A^{(g)}}$$

Etant donné que le volume molaire dans la phase liquide est négligeable par rapport au volume molaire dans la phase gazeuse, i.e.  $v_A^{(\ell)} \ll v_A^{(g)}$ ,

$$\ln \left( \frac{p_A}{p_A^\circ c_A^{(\ell)}} \right) \simeq 0$$

Ainsi, on obtient la loi de Raoult,

$$p_A = p_A^\circ c_A^{(\ell)}$$

### 8.13 Température d'évaporation de l'eau salée

On considère un mélange d'eau et de sel avec une faible concentration de sel. Utiliser la loi des mélange idéaux (8.68) pour évaluer le potentiel chimique de l'eau dans l'eau salée. D'après la relation (8.51), pour toute substance  $A$  dans n'importe quelle phase,  $\mu_A(T) = h_A - T s_A$ . Supposer que dans le voisinage de la température d'évaporation  $T_0$  de l'eau pure, l'enthalpie molaire  $h_A$  et l'entropie molaire  $s_A$  des phases liquide et gazeuse ne dépendent pas de la température. Déterminer la variation de la température d'évaporation  $T - T_0$  comme fonction de la concentration de sel  $c_A$ .

#### 8.13 Solution

Etant donné que la concentration de sel est  $c_A$ , la concentration d'eau est  $1 - c_A$ , où  $c_A \ll 1$ . Comme le mélange est supposé idéal, le potentiel chimique de l'eau s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, 1 - c_A) = \mu_A^{(\ell)}(T) + RT \ln(c_A) \simeq \mu_A^{(\ell)}(T) - RTc_A$$

Lorsque la vapeur d'eau et l'eau salée sont à l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau dans les phases liquide et gazeuse sont égaux. Ainsi, on a pour de l'eau pure à la température d'évaporation  $T_0$ ,

$$\mu_A^{(\ell)}(T_0) = \mu_A^{(g)}(T_0)$$

Lorsque la solution d'eau salée est à la température d'évaporation  $T$ , la même condition d'équilibre s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, 1 - c_A) = \mu_A^{(g)}(T)$$

La différence entre ces deux conditions s'écrit,

$$\mu_A^{(\ell)}(T, 1 - c_A) - \mu_A^{(\ell)}(T_0) = \mu_A^{(g)}(T) - \mu_A^{(g)}(T_0)$$

Compte tenu de la relation pour un mélange idéal, on obtient,

$$\mu_A^{(\ell)}(T) - \mu_A^{(\ell)}(T_0) - RTc_A = \mu_A^{(g)}(T) - \mu_A^{(g)}(T_0)$$

A présent, on exprime les potentiels chimiques en termes des enthalpies molaires et des entropies molaires,

$$h_A^{(\ell)} - T s_A^{(\ell)} - h_A^{(\ell)} + T_0 s_A^{(\ell)} - RTc_A = h_A^{(g)} - T s_A^{(g)} - h_A^{(g)} - T_0 s_A^{(g)}$$

qui se réduit à,

$$(T - T_0) s_A^{(\ell)} + RTc_A = (T - T_0) s_A^{(g)}$$

Ainsi, la variation de la température d'évaporation de l'eau en présence de sel est,

$$T - T_0 = \frac{RTc_A}{s_A^{(g)} - s_A^{(\ell)}}$$

## 8.14 Tension d'une pile

Appliquer la définition de la tension,

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{zF_F} \sum_A \nu_{aA} \mu_A$$

aux bornes d'une pile Daniell (sect.8.7.4) et montrer qu'elle permet d'obtenir la relation (8.108). Montrer que la tension de la pile peut être écrite comme,

$$\Delta\varphi = \frac{\mathcal{A}_a}{zF_F} = -\frac{\Delta_a G}{zF_F} = -\frac{\Delta_a H - T\Delta_a S}{zF_F}$$

où

$$\Delta_a H = \sum_A \nu_{aA} h_A \quad \text{et} \quad \Delta_a S = \sum_A \nu_{aA} s_A$$

### 8.14 Solution

En plus des électrons, qui sont produits à l'anode et consumés à la cathode à l'intérieur d'une pile Daniell, il y a quatre autres substances impliquées dans ces réactions électrochimiques, i.e.  $\text{Cu}^{2+}$ , Cu,  $\text{Zn}^{2+}$  et Zn. Ainsi, la tension de la pile est donnée par,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= -\frac{1}{zF_F} \sum_A \nu_{aA} \mu_A \\ &= -\frac{1}{zF_F} (\nu_{+\text{Cu}^{2+}} \mu_{\text{Cu}^{2+}} + \nu_{+\text{Cu}} \mu_{\text{Cu}} + \nu_{-\text{Zn}^{2+}} \mu_{\text{Zn}^{2+}} + \nu_{-\text{Zn}} \mu_{\text{Zn}}) \end{aligned}$$

où le signe + dénote la réduction qui a lieu à la cathode et le signe - dénote l'oxydation qui a lieu à l'anode. D'après les équations redox à l'équilibre (8.96)

et (8.95), les coefficients stœchiométriques sont  $\nu_{+\text{Cu}^{2+}} = -1$ ,  $\nu_{+\text{Cu}} = 1$ ,  $\nu_{-\text{Zn}^{2+}} = 1$ ,  $\nu_{-\text{Zn}} = -1$ , et l'électrovalence est  $z = 2$ . Ainsi, la tension de la pile se réduit à la relation (8.108),

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2F_F} \left( (\mu_{\text{Cu}^{2+}} - \mu_{\text{Cu}}) - (\mu_{\text{Zn}^{2+}} - \mu_{\text{Zn}}) \right)$$

D'après la relation (8.18),

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{zF_F} \sum_A \nu_{aA} \mu_A = \frac{\mathcal{A}_a}{zF_F}$$

Au vu de la relation (8.16),

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{zF_F} \sum_A \nu_{aA} \mu_A = -\frac{\Delta_a G}{zF_F}$$

D'après la relation (8.51),

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{zF_F} \sum_A \nu_{aA} \mu_A = -\sum_A \nu_{aA} (h_A - T s_A) = -\frac{\Delta_a H - T \Delta_a S}{zF_F}$$

## 8.15 Cellule thermogalvanique

On considère une cellule électrochimique constituée de deux demi-cellules identiques excepté qu'elles sont maintenues à des températures différentes. C'est ce qu'on appelle une cellule thermogalvanique. Déterminer le coefficient thermogalvanique,

$$\alpha = \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T} = \frac{\Delta_a S}{zF_F}$$

en utilisant la définition de la tension aux bornes d'une pile introduite en exercice 8.14.

### 8.15 Solution

D'après la définition de la tension de la pile introduite dans l'exercice 8.14, le coefficient thermogalvanique est donné par,

$$\alpha = \frac{\partial \Delta\varphi}{\partial T} = -\frac{1}{zF_F} \frac{\partial}{\partial T} (\Delta_a H - T \Delta_a S) = \frac{\Delta_a S}{zF_F}$$

Une valeur typique pour le coefficient Seebeck d'un métal ((11.86)) est bien inférieure à la valeur typique du coefficient thermogalvanique. Les cellules thermogalvaniques ont été considérées pour convertir de la chaleur en énergie.<sup>(2)</sup>

<sup>(2)</sup> S. W. Lee, Y. Yang, H.-W. Lee, H. Ghasemi, D. Kraemer, G. Chen, Y. Cui, *An electrochemical system for efficiently harvesting low-grade heat energy*, Nature Communications **5** 3942 (2014).

## 8.16 Dissipation d'un gaz parfait

On considère un système isolé constitué de deux sous-systèmes libellés 1 et 2 contenant un gaz parfait. Les deux sous-systèmes sont séparés par une paroi diatherme, perméable et immobile (fig. 3.3). Le système est maintenu à une température constante  $T$ . On suppose que la pression  $p_2$  du sous-système 2 et très légèrement supérieure à la pression  $p_1$  du sous-système 1, i.e.  $\Delta p = p_2 - p_1 \ll p_2$ . Déterminer le taux de production d'entropie  $\Pi_S$  du système en fonction de  $\Delta p$ .

### 8.16 Solution

A température constante  $T$ , le taux de production d'entropie (3.44) s'écrit,

$$\Pi_S = -\frac{1}{T} (\mu_1 - \mu_2) \dot{N}_1 \geq 0$$

L'expression (8.58) s'écrit en termes des potentiels chimiques  $\mu_1 \equiv \mu(T, p_1)$  et  $\mu_2 \equiv \mu(T, p_2)$  comme,

$$\mu(T, p_1) = \mu(T, p_2) + RT \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = \mu(T, p_2) + RT \ln \left( 1 - \frac{\Delta p}{p_2} \right)$$

Comme  $\Delta p \ll p_2$ , on peut utiliser le développement limité suivant,

$$\ln \left( 1 - \frac{\Delta p}{p_2} \right) = -\frac{\Delta p}{p_2} + \mathcal{O} \left( \frac{\Delta p^2}{p_2} \right)$$

Par conséquent, au premier ordre en  $\Delta p/p_2$ ,

$$\mu_1 - \mu_2 = -RT \frac{\Delta p}{p_2}$$

ce qui implique que,

$$\Pi_S = R \frac{\Delta p}{p_2} \dot{N}_1 \geq 0$$

et ainsi  $\dot{N}_1 > 0$ . Par conséquent, le gaz se déplace du sous-système 2 vers le sous-système 1.

## 8.17 Osmose gazeuse

Un système isolé est constitué de deux sous-systèmes rigides de volumes  $V_1$  et  $V_2$  séparés par une membrane rigide et poreuse. L'hélium (He) peut diffuser à travers la membrane, mais pas l'oxygène (O<sub>2</sub>). On dénote l'hélium  $A$  et l'oxygène  $B$ . Le système est à l'équilibre thermique en tout temps. Chaque gaz peut être considéré comme un gaz parfait qui satisfait les équations d'état (5.46)

et (5.47), c'est-à-dire,  $pV = NRT$  et  $U = cNRT$ . Le mélange de gaz obéit la relation des mélanges idéaux (8.68). Ainsi,

$$\begin{aligned}\mu_A(T, p, c_A) &= \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \\ \mu_B(T, p, c_B) &= \mu_B(T, p) + RT \ln(c_B)\end{aligned}$$

où  $\mu_A(T, p)$  et  $\mu_B(T, p)$  sont les potentiels chimiques substances  $A$  et  $B$  pures,  $c_A$  et  $c_B$  sont les concentrations de  $A$  et  $B$ . Initialement, le système contient  $N_0$  moles d'hélium dans le sous-système 1, et  $N_B$  moles d'oxygène dans le sous-système 2 (fig. 8.3). Les nombres de moles  $N_0$  et  $N_B$  sont choisies de sorte que la pression initiale  $p_i$  soit la même dans les deux sous-systèmes. En tout temps, chaque sous-système est supposé être homogène. On note  $N_1$  et  $N_2$  le nombre de moles d'hélium dans les sous-systèmes 1 et 2, respectivement.

Initial		Final	
1	2	1	2
$A : N_0$	$B : N_B$	$A : N_0 - N_2$	$A : N_2$
pressure: $p_1$	pressure: $p_1$	pressure: $p_1$	pressure: $p_2$

**Fig. 8.3** Un système est divisé en deux sous-systèmes par une membrane osmotique qui laisse diffuser la substance  $A$ , mais pas la substance  $B$ .

- 1) A l'équilibre, montrer que  $\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2, c_A)$ .
- 2) Déduire du résultat précédent une relation entre les pressions  $p_1$  et  $p_2$  lorsque les deux sous-systèmes atteignent l'équilibre. Exprimer  $c_A$ ,  $p_1$  et  $p_2$  en termes de  $N_2$ . Déterminer  $p_1$  et  $p_2$  en termes de la pression initiale  $p_i$  sous la condition de volume égal, i.e.  $V_1 = V_2 = V_0$ .

### 8.17 Solution

- 1) A l'aide de la relation (2.12) pour l'hélium dans chaque sous-système, on obtient,

$$\dot{U}_1 = T \dot{S}_1 + \mu_1 \dot{N}_1 \quad \text{et} \quad \dot{U}_2 = T \dot{S}_2 + \mu_2 \dot{N}_2$$

ce qui implique que,

$$\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \frac{1}{T} (\dot{U}_1 + \dot{U}_2) - \frac{\mu_1}{T} \dot{N}_1 - \frac{\mu_2}{T} \dot{N}_2$$

Comme le système est isolé  $\dot{U} = 0$ , cela implique que  $\dot{U}_1 = -\dot{U}_2$ . La loi de conservation de l'hélium implique que  $\dot{N}_1 = -\dot{N}_2$ . Ainsi,

$$\dot{S} = -\frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \dot{N}_1$$

et de manière équivalente,

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = - \frac{\mu_1 - \mu_2}{T}$$

D'après le deuxième principe, l'entropie totale  $S$  du système est maximale à l'équilibre. Ainsi, à l'équilibre,

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (\text{équilibre})$$

ce qui implique que  $\mu_1 \equiv \mu_A(T, p_1)$  est égal à  $\mu_2 \equiv \mu_A(T, p_2, c_A)$ ,

$$\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2, c_A) \quad (\text{équilibre})$$

2) La relation (8.68) pour un mélange idéal,

$$\mu_A(T, p_2, c_A) = \mu_A(T, p_2) + RT \ln(c_A)$$

implique qu'à l'équilibre chimique,

$$\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2) + RT \ln(c_A)$$

De plus, d'après la relation (8.58),

$$\mu_A(T, p_1) = \mu_A(T, p_2) + RT \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

En comparant les deux relations précédentes et en utilisant la définition de la concentration  $c_A$ , on obtient,

$$c_A = \frac{p_1}{p_2} \quad \text{et} \quad c_A = \frac{N_2}{N_2 + N_0}$$

L'équation d'état du gaz parfait implique que,

$$p_1 = \frac{(N_0 - N_2) RT}{V_0} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{(N_0 + N_2) RT}{V_0}$$

A l'aide des quatre équations précédentes, on obtient,

$$N_2 = \frac{N_0}{2}$$

Ainsi,

$$p_1 = \frac{N_0 RT}{2 V_0} \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{3 N_0 RT}{2 V_0}$$

De plus, comme,

$$p_i = \frac{N_0 RT}{V_0}$$

on en déduit que,

$$p_1 = \frac{1}{2} p_i \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{3}{2} p_i$$

## 8.18 Centrale osmotique

Au niveau de la mer, l'eau d'un fleuve est détournée vers une centrale qui opère selon le principe de l'osmose. Une turbine est installée le long de la conduite qui amène l'eau du fleuve vers la membrane qui sépare l'eau douce du fleuve de l'eau salée de la mer. L'eau salée proche de la membrane est supposée avoir une faible concentration de sel  $c \ll 1$ . La pression de l'eau pure dans le fleuve et dans la mer est  $p_0$ . A cause de l'osmose, l'eau du fleuve passe à travers la turbine puis à travers la membrane osmotique dans la mer. Juste après la turbine et avant la membrane la pression est  $p_1 = p_0 - \Delta p$ . Déterminer la puissance mécanique de l'eau qui traverse la turbine,

$$P_W = \Delta p \dot{N} v$$

où  $v$  est le volume molaire de l'eau et  $\dot{N}$  est le nombre de moles d'eau qui traversent la membrane osmotique par unité de temps. L'hydrodynamique de la turbine est telle que l'on peut supposer que,

$$\Delta p = \frac{R_H \dot{N}}{v}$$

de sorte que  $P_W = R_H \dot{N}^2$ . On note que la puissance mécanique a une forme similaire à la puissance de Joule pour le chauffage électrique. Utiliser la relation pour un mélange idéal (8.68) et déterminer la puissance mécanique  $P_W$ . Comme la concentration de sel est suffisamment faible, on peut supposer à température ambiante que  $\Delta\mu \gg RTc$ . Monter que la puissance mécanique s'écrit,

$$P_W = \Delta\mu \dot{N}$$

où  $\Delta\mu$  est la chute de potentiel chimique entre le fleuve et l'eau de mer.

### 8.18 Solution

La différence de potentiel chimique de l'eau entre les deux côtés de la membrane est donné par,

$$\Delta\mu = \mu(p_0, 1 - c) - \mu(p_1)$$

Ici, on utilise la notation de sect. 8.6. En particulier, lorsqu'un potentiel chimique ne dépend pas de la concentration, cela signifie qu'on se réfère à une substance pure. D'après la relation (8.85), on obtient pour l'eau pure,

$$\mu(p_1) = \mu(p_0) + v(p_1 - p_0) = \mu(p_0) - v\Delta p$$

Pour de l'eau salée, on suppose que  $c \ll 1$ , et à l'aide de la relation (8.84) on écrit,

$$\mu(p_0, 1 - c) = \mu(p_0) - RTc$$

Ainsi, étant donné que  $\Delta\mu \gg RTc$ , on obtient,

$$\Delta\mu = v\Delta p - RTc \simeq v\Delta p$$

Ainsi, en utilisant la relation précédente et l'hypothèse  $v \Delta p = R_H \dot{N}$ , on obtient

$$\Delta\mu = R_H \dot{N}$$

Ainsi, la puissance mécanique est donnée par,

$$P_W = R_H \dot{N}^2 = \Delta\mu \dot{N}$$

Cette expression est analogue à la puissance électrique, exprimée comme le produit d'un courant (i.e.  $\dot{N}$ ) et d'une différence de potentiel (i.e.  $\Delta\mu$ ).