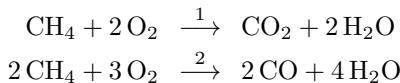


Chimie et électrochimie

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 (CO_2 , CO , H_2O) est

$$M(t_f) = M_{\text{CO}_2}(t_f) + M_{\text{CO}}(t_f) + M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$$

Déterminer les avancements finaux $\xi_1(t_f)$ et $\xi_2(t_f)$ des réactions chimiques couplées 1 et 2. En déduire la masse initiale de méthane $M_{\text{CH}_4}(0)$ en termes de la masse totale $M(t_f)$ des produits, de la masse d'eau $M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f)$ à l'aide des masses molaires du méthane m_{CH_4} , de l'eau $m_{\text{H}_2\text{O}}$, du monoxyde de carbone m_{CO} et du dioxyde de carbone m_{CO_2} .

Application numérique

$$\begin{aligned} M(t_f) &= 24,8 \text{ g}, M_{\text{H}_2\text{O}}(t_f) = 12,6 \text{ g}, m_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g mol}^{-1} \\ m_{\text{H}_2\text{O}} &= 18 \text{ g mol}^{-1}, m_{\text{CO}} = 28 \text{ g mol}^{-1} \text{ et } m_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

8.9 Équilibre chimique

★★★★ Dans un cylindre, on place N_{N_2} moles d'azote moléculaire N_2 et N_{H_2} moles d'hydrogène moléculaire H_2 qui peuvent être considérés comme des gaz parfaits. Le système est fermé par un piston. 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 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.

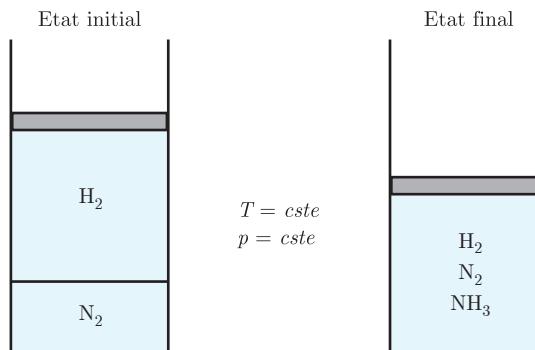
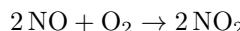


Fig. 8.1 Dans l'état initial, de l'hydrogène moléculaire H_2 et de l'azote moléculaire N_2 sont séparés par une paroi dans un cylindre fermé par un piston. Après avoir retiré la paroi, une réaction chimique produit de l'ammoniac NH_3 .

- 1) Définir la réaction chimique a et déterminer les coefficients stoechiométriques ν_{aN_2} , ν_{aH_2} et ν_{aNH_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 $V_{NH_3} / (V_{N_2} + V_{H_2})$.
- 3) Déterminer la condition d'équilibre des potentiels chimiques en supposant qu'il s'agit d'un mélange idéal.
- 4) Exprimer cette condition d'équilibre en fonction de la constante d'équilibre K_a de la réaction chimique a .

8.10 Mélange d'oxydes d'azote

★★★★ Dans l'état initial, on considère un système isolé formé de deux sous-systèmes simples séparés par une paroi diatherme, immobile et imperméable. Le sous-système simple 1, de volume V_1 , contient $N_{NO}(0)$ moles de monoxyde d'azote NO et le sous-système simple 2, de volume V_2 , contient $N_{O_2}(0)$ moles d'oxygène moléculaire O_2 . Le monoxyde d'azote NO et l'oxygène moléculaire O_2 sont considérés comme des gaz parfaits. Les deux sous-systèmes ont initialement la même température T_i et la même pression p . Au temps $t = 0$, la paroi entre les deux sous-systèmes est subitement retirée et les gaz parfaits se mélangent. On admet que ce mélange devient homogène dès que la paroi a été retirée de sorte que le système peut alors être considéré comme un système simple de volume $V = V_1 + V_2$. Le monoxyde d'azote NO et l'oxygène moléculaire O_2 participent alors à une réaction chimique qui produit spontanément du dioxyde d'azote NO_2 , considéré comme un gaz parfait, selon les proportions suivantes,



①	Etat	initial	②	Etat final		
		$N_{\text{NO}}(0)$		$N_{\text{NO}}(t_f)$	$N_{\text{O}_2}(t_f)$	$N_{\text{NO}_2}(t_f)$
		$T_i \text{ p } V_1$		$T_i \text{ p } V_2$		$T_f \text{ p } V$

Fig. 8.2 État initial et état final du système simple

Durant la réaction chimique, on constate que la variation de pression est négligeable de sorte que la pression p du système peut être considérée comme constante. Dans l'état final, au temps $t = t_f$, le système simple atteint un état d'équilibre chimique à température T_f et pression p . Le système simple, considéré comme un mélange idéal de gaz parfaits, contient alors $N_{\text{NO}}(t_f)$ moles de monoxyde d'azote NO, $N_{\text{O}_2}(t_f)$ moles d'oxygène moléculaire O₂ et $N_{\text{NO}_2}(t_f)$ moles de dioxyde d'azote NO₂.

- 1) Déterminer les coefficients stœchiométriques ν_{NO} , ν_{O_2} et ν_{NO_2} . En déduire l'évolution temporelle des nombres de moles des gaz parfaits $N_{\text{NO}}(t)$, $N_{\text{O}_2}(t)$ et $N_{\text{NO}_2}(t)$ en fonction de l'avancement de la réaction $\xi(t)$.
- 2) Calculer la puissance dissipée $T(t) \Sigma_S(t)$ au temps t , i.e. $0 < t < t_f$, durant la réaction chimique en termes de la vitesse de réaction chimique $\Omega(t)$.
- 3) Déterminer la condition d'équilibre chimique et l'exprimer au temps t_f en termes des potentiels chimiques des gaz parfaits purs $\mu_{\text{NO}}(T_f, p)$, $\mu_{\text{O}_2}(T_f, p)$ et $\mu_{\text{NO}_2}(T_f, p)$ ainsi que de leurs concentrations finales $c_{\text{NO}}(t_f)$, $c_{\text{O}_2}(t_f)$ et $c_{\text{NO}_2}(t_f)$.
- 4) Déterminer l'avancement de la réaction chimique $\xi(t_f)$ dans l'état final d'équilibre chimique entre les trois gaz parfaits en termes des nombres initiaux de moles de gaz parfaits $N_{\text{NO}}(0)$ et $N_{\text{O}_2}(0)$ en se basant sur l'extensivité du volume et en écrivant la pression totale comme somme des pressions partielles. En déduire une condition sur la température finale T_f .

8.13 Entropie et énergie libre de Gibbs de mélange

★★★★ Un système isolé de volume V est constitué de deux sous-systèmes simples de volumes V_1 et V_2 séparés par une paroi diatherme fixe dans l'état initial i . La température T et la pression p sont constantes et les mêmes dans les deux sous-systèmes. 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⁽¹⁾. Dans l'état final f , le mélange est homogène. Il n'y a pas de réaction chimique entre les gaz parfaits.

⁽¹⁾ Howard Reiss, *Methods of Thermodynamics*, Dover Publications Inc., New York, 1996, sect. 5.39 et suivantes.

- Déterminer la variation d'énergie interne $\Delta U_{i \rightarrow f}$ du système lors du mélange.
- Déterminer la variation d'enthalpie $\Delta H_{i \rightarrow f}$ du système lors du mélange.
- Déterminer la variation d'entropie $\Delta S_{i \rightarrow f}$ 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.
- Déterminer la variation d'énergie libre de Gibbs $\Delta G_{i \rightarrow f}$ 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.

8.14 Évolution de l'entropie lors d'un mélange

★★★★★ Un récipient rigide et adiabatiquement fermé de volume V est divisé en deux compartiments de volumes identiques $V/2$ par une paroi diatherme, imperméable et fixe. Initialement, le compartiment 1 contient un gaz parfait A et le compartiment 2 contient un gaz parfait B (fig. 8.3). Les gaz dans les deux compartiments sont à l'équilibre thermique et mécanique, c'est-à-dire qu'ils ont une température T et une pression p identiques. Lorsque la paroi est enlevée, le système évolue progressivement vers l'équilibre chimique. Durant le mélange, la température et la pression du système sont constantes. Il n'y a ni réaction chimique, ni interaction entre les deux gaz parfaits. Par conséquent, le mélange est également un gaz parfait.

①	Etat	initial	②
$N_{A,1} = \frac{N}{2}$		$N_{A,2} = 0$	
$N_{B,1} = 0$		$N_{B,2} = \frac{N}{2}$	

①	Etat	final	②
$N_{A,1} = \frac{N}{4}$		$N_{A,2} = \frac{N}{4}$	
$N_{B,1} = \frac{N}{4}$		$N_{B,2} = \frac{N}{4}$	

Fig. 8.3 État initial et état final du mélange des gaz parfaits A et B dans les compartiments 1 et 2.

- Montrer les identités suivantes,

$$\frac{N}{2} \equiv N_{A,1} + N_{B,1} = N_{A,2} + N_{B,2} = \text{cste}$$

$$N_{A,2} = \frac{N}{2} - N_{A,1} \quad \text{et} \quad N_{B,2} = \frac{N}{2} - N_{B,1}$$

où $N_{A,1}$, $N_{A,2}$, $N_{B,1}$ et $N_{B,2}$ sont les nombres de moles de gaz parfaits A et B dans les compartiments 1 et 2.

- Déterminer les variations infinitésimales d'énergie interne dU_1 et dU_2 dans les deux compartiments durant le mélange des gaz parfaits A et B .
- En déduire la variation infinitésimale de l'entropie dS du système de deux gaz parfaits A et B en termes de leurs concentrations molaires $c_{A,1}$, $c_{A,2}$ et $c_{B,1}$, $c_{B,2}$ dans les deux compartiments durant le mélange.

- 4) Montrer que la variation infinitésimale d'entropie peut être mise sous la forme suivante,

$$dS = -NR \left(\ln(c_{A,1}) - \ln(1 - c_{A,1}) \right) dc_{A,1}$$

- 5) À l'équilibre dans l'état final, montrer que le mélange est homogène,

$$c_{A,1} = c_{B,1} = c_{A,2} = c_{B,2} = \frac{1}{2}$$

- 6) Montrer que la variation d'entropie durant le mélange s'écrit,

$$\Delta S_{i \rightarrow f} = NR \ln 2 > 0$$

- 7) En déduire que cette variation d'entropie $\Delta S_{i \rightarrow f}$ est l'entropie de mélange déterminée dans les exercices 8.12 et 8.13.

8.16 Température d'ébullition 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 (8.92) pour évaluer le potentiel chimique de l'eau dans l'eau salée. D'après la relation (8.68), 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'ébullition 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'ébullition $T - T_0$ comme fonction de la concentration de sel c_A .

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 (O₂). 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 (5.58) et (5.66). Le mélange de gaz obéit la relation des mélanges idéaux (8.92). 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

①	Etat	initial	②
$N_{A,1} = N_0$		$N_{A,2} = 0$	
$N_{B,1} = 0$		$N_{B,2} = N_0$	

①	Etat	final	②
$N_{A,1} =$		$N_{A,2} = N_2$	
$N_0 - N_2$			
$N_{B,1} = 0$		$N_{B,2} = N_0$	

Fig. 8.4 Un système est divisé en deux sous-systèmes par une membrane osmotique qui laisse diffuser la substance A , mais pas la substance B .

N_0 moles d'hélium dans le sous-système 1 et N_0 moles d'oxygène dans le sous-système 2 (fig. 8.4). La pression initiale p_i est 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.

- 1) À 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, c'est-à-dire $V_1 = V_2 = V_0$.

8.18 Centrale osmotique

★★★★ Au niveau de la mer, l'eau d'un fleuve est détournée vers une centrale osmotique. Dans cette centrale, une turbine est installée le long de la conduite qui amène l'eau douce vers la membrane osmotique séparant l'eau douce du fleuve de l'eau salée de la mer. On modélise cette centrale comme un système constitué de deux sous-systèmes simples : l'eau douce dénotée 1 et l'eau salée dénotée 2. Ces sous-systèmes sont séparés par une membrane semi-perméable d'aire A et d'épaisseur ℓ qui laisse passer uniquement l'eau douce et par une turbine (fig. 8.5). L'écoulement de l'eau douce à travers la membrane se fait en régime stationnaire. L'eau salée et l'eau douce sont à l'équilibre thermique à température T . La thermodynamique de ce problème est similaire à celle développée en exercice 4.16 excepté qu'ici le courant de chaleur à travers la centrale est nul, c'est-à-dire $I_Q = 0$, étant donné que la température est constante.

On peut garder de l'exercice 4.16 que la puissance extérieure P^{ext} de la turbine est,

$$P^{\text{ext}} = (h_2 - h_1) I$$

où h_1 et h_2 sont les enthalpies molaires de l'eau douce et de l'eau salée, et I est le courant d'eau douce à travers la turbine et la membrane. Le courant d'entropie à travers la membrane osmotique est,

$$I_S = (s_2 - s_1) I$$

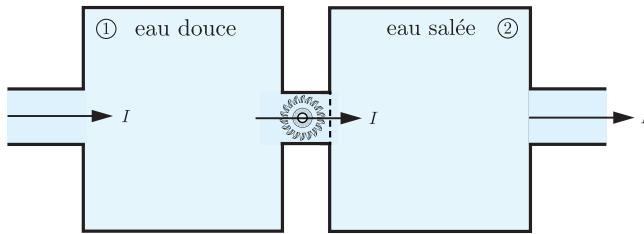


Fig. 8.5 L'osmose de l'eau douce d'un fleuve 1 vers l'eau salée de la mer 2 génère un courant d'eau I qui permet d'entrainer une turbine avec une puissance P^{ext} .

où s_1 et s_2 sont les entropies molaires de l'eau douce et de l'eau salée. La concentration de sel c est considérée comme suffisamment faible, c'est-à-dire $c \ll 1$. Pour une faible différence de pression $p_1 - p_2 \ll 1$, la loi de Fick (3.75) se réduit au premier ordre à

$$I = F \frac{A}{\ell} \frac{\partial \mu}{\partial p} (p_1 - p_2) \equiv \sigma (p_1 - p_2)$$

où le coefficient de conductance osmotique σ s'écrit,

$$\sigma = F \frac{A}{\ell} \frac{\partial V}{\partial N} = F \frac{A}{\ell} v$$

contenu de la relation de Maxwell (8.75).

- 1) Exprimer la puissance extérieure de la turbine P^{ext} en termes des potentiels chimiques de l'eau douce μ_1 et de l'eau salée μ_2 .
- 2) En déduire une expression de la puissance extérieure de la turbine P^{ext} en termes de la variation de pression $p_1 - p_2$ et du coefficient de conductance osmotique σ .