

Janvier 2009

**Licence de Chimie-Physique**

**Examen de Thermodynamique**

Durée 1h30

I - Dans le modèle dit "des solutions régulières", l'activité du constituant 1 dans une solution binaire de composés 1 et 2, peut s'écrire :

$$a_1 = X_1 \exp( BX_2^2 / RT )$$

ou B est une constante. En déduire

a - le coefficient d'activité  $f_1$  de 1.

b - l'activité  $a_2$  et le coefficient d'activité  $f_2$  de 2.

II - Le chlorure d'ammonium (solide) chauffé à 427°C se dissocie et la pression de vapeur totale des composés obtenus est égale à 4560 mm Hg (ou torr). Chauffé à 459°C, la pression passe à 8360 mm Hg.

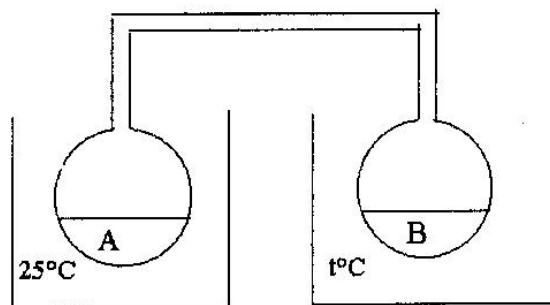
1 - Ecrire la réaction de dissociation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et donner la constante d'équilibre relative à cette dissociation pour les deux températures.

2 - Calculer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  pour les deux températures. En déduire  $\Delta H^\circ$ .

On suppose que  $\Delta H^\circ$  est constant dans l'intervalle de température considéré.

### III. Potentiels chimiques, activités

Un système constitué de deux ballons, placés dans deux thermostats communiquent entre eux, dans leur partie supérieure par un tube. Après évacuation du système sous vide, le ballon A, rempli partiellement avec une solution aqueuse de NaCl, est maintenu à 25°C. Le ballon B, rempli partiellement avec de l'eau pure est maintenu à une température  $t^\circ\text{C}$ .



1- a) Si la température du ballon B est également de 25°C, le système est-il en situation d'équilibre (justifier la réponse) ?

b) Si la réponse est non, quel phénomène peut-on observer théoriquement, la température de B doit-elle être inférieure ou supérieure à celle de A pour que l'équilibre thermodynamique puisse s'établir?

2 -. Lorsque cet équilibre est établi, on constate que l'écart de température  $\Delta T$  entre A et B est de 2,707°C et que la molalité  $m$  de la solution salée est de 4.037.

a) Si on appelle  $P_0$ , la pression d'équilibre de l'eau pure à 25°C et  $P = P_0 \pm \Delta P$  (le signe + ou - dépend de votre réponse à la question 1), la pression d'équilibre de l'eau dans le compartiment B, montrer qu'on obtient la relation:

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \Delta P / P_0$$

b) En s'aidant de la formule de Clausius-Clapeyron et des données ci-dessus ( $\Delta T$ ,  $m$ ) calculer l'activité et le facteur d'activité de l'eau dans le ballon A. Compte tenu des petites différences de température, on pourra, dans la formule de Clausius-Clapeyron, remplacer  $dP/dT$  par  $\Delta P/\Delta T$

L'enthalpie de vaporisation de l'eau vers 25°C, supposée indépendante de la température sera prise égale à 44,05 KJ/mole.