

TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique :

Application du second principe

Données pour tous les exercices

Constante des gaz parfaits : $R=8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Conversion de température : $0^\circ\text{C} \Leftrightarrow 273,15 \text{ K}$

Applications Directes Du Cours

Ex 1. Variation Du Potentiel Chimique Du Méthanol Avec P

Le méthanol liquide a une masse volumique de $0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et une masse molaire de $32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol liquide lorsqu'il est soumis à une augmentation de pression de 1 mbar, à 25°C (à partir de $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$).
2. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol gazeux, à 25°C pour la même variation de pression. On pourra considérer que le méthanol gazeux est un gaz parfait.
3. Commenter les résultats obtenus.

Ex 2. Eau salée

Donner l'expression des potentiels chimiques de chaque constituant d'une solution d'eau salée à 25°C sous 1 bar.

Ex 3. Activité du fer

1. Rappeler l'activité du fer solide à 298 K sous 1 bar.
2. La comparer avec son activité à la même température sous 10 bar.

Données : $M_{\text{Fe}} = 55,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{Fe(s)}} = 7,86 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 298 K, supposée indépendante de la pression.

Ex 4. Expressions des potentiels chimiques

Dans chaque cas, donner l'expression du potentiel chimique associé.

1. Vapeur d'eau dans l'air à 25°C sous pression atmosphérique (1013 hPa).
2. Éther diéthylique lors de l'extraction de l'acide benzoïque à 25°C sous la pression standard.
3. Acide benzoïque (noté A) dans chaque phase lors de l'extraction précédente.
4. Glace dans le congélateur à -6°C sous la pression standard.

S'entraîner

Ex 1. (d'après écrit e3a PC 2019)

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées. On étudie la réaction de solubilisation dans l'eau du $\text{SO}_{2(\text{g})}$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $\text{SO}_{2(\text{aq})}$. L'équation de la réaction de dissolution est $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$.

1. Exprimer le potentiel chimique du dioxyde de soufre gazeux $\mu_{\text{SO}_{2(\text{g})}}$ à la température T , en fonction de la pression partielle en dioxyde de soufre P_{SO_2} .
2. Exprimer le potentiel chimique du dioxyde de soufre hydraté $\mu_{\text{SO}_{2(\text{aq})}}$, supposé infiniment dilué à la température T , en fonction de sa concentration molaire c_{SO_2} .
3. Sous une pression de 1 bar de dioxyde de soufre maintenue constante, on peut dissoudre 35 L de $\text{SO}_{2(\text{g})}$ dans un litre d'eau à 25 °C. En déduire la valeur de $\mu_{\text{SO}_{2(\text{aq})}}^{\circ, \infty}$.

Données : $\mu_{\text{SO}_{2(\text{g})}}^{\circ} = -300,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K

Ex 2.

Dans cet exercice, on considère que les solutés sont très dilués.

1. La solubilité du diiode solide dans l'eau pure à 25 °C vaut $s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la valeur du potentiel chimique standard à dilution infinie du diiode dans l'eau $\mu_{\text{I}_{2(\text{aq})}}^{\circ, \infty}$.
On prendra $\mu_{\text{I}_{2(\text{s})}}^{\circ} = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On réalise maintenant, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase organique constituée de tétrachlorométhane $\text{CCl}_4(\ell)$ non miscible à l'eau. On détermine les concentrations : $[\text{I}_{2(\text{org})}] = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{I}_{2(\text{aq})}] = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Montrer que les concentrations de diiode dans les deux solvants vérifient la relation :

$$\frac{[\text{I}_{2(\text{aq})}]}{[\text{I}_{2(\text{org})}]} = P$$

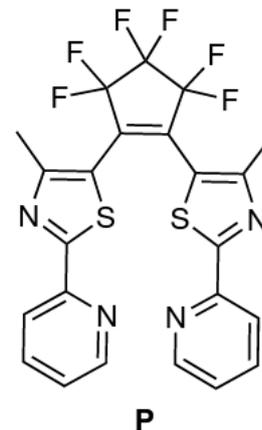
où P est le coefficient de partage de I_2 entre les deux solvants. Préciser l'expression de P en fonction de T , $\mu_{\text{I}_{2(\text{s})}}^{\circ}$ et $\mu_{\text{I}_{2(\text{aq})}}^{\circ, \infty}$.

3. En déduire la valeur de la solubilité s' du diiode solide dans CCl_4 à 25 °C.
4. Comment expliquer les valeurs relatives de s' et de s ?

Ex 3.

Une réaction photochrome est une transformation induite par la lumière entre deux isomères d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption UV-visible différents. Les composés capables de subir ce type de transformation sont qualifiés de composés photochromes et font l'objet de beaucoup d'attention depuis quelques années pour leurs applications potentielles dans le domaine du stockage optique de l'information.

Dans cet exercice, on se propose d'étudier une solution saturée d'un composé photochrome que nous noterons **P** dans du chloroforme (CHCl_3), dont la fraction molaire dans cette solution est notée x_P . Les cristaux de **P** sont en équilibre avec **P** dissous dans le chloroforme. Le mélange entre le composé **P** et le chloroforme est supposé idéal.



On se propose de montrer que l'on peut avoir accès à la solubilité théorique connaissant $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$. On notera $\mu_{i,\text{cd}}^\circ(T)$ le potentiel chimique de l'état standard d'un constituant i en phase condensée.

1. Quel est l'état standard d'un constituant en phase condensée ?
2. Rappeler la définition générale du potentiel chimique pour un constituant i . Comment varie le potentiel chimique avec la pression ?
3. En utilisant les questions précédentes et en effectuant une hypothèse que l'on précisera, donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant i pur en phase condensée $\mu_{i,\text{cd}}^*(T, P)$.
4. En négligeant l'influence de la pression sur les phases condensées, exprimer le potentiel chimique de **P** en phase solide en fonction de $\mu_{\text{P},s}^\circ(T)$, potentiel chimique de l'état standard de **P** à l'état solide.
5. Rappeler la définition d'un mélange idéal en phase condensée. Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange condensé $\mu_{i,\ell}(T, P, x_i)$.
6. En faisant la même hypothèse que précédemment, exprimer le potentiel chimique de **P** dans le mélange en fonction de $\mu_{\text{P},\ell}^\circ(T)$, potentiel chimique de l'état standard de **P** à l'état liquide.
7. Écrire la condition d'équilibre pour **P** entre la solution saturée et les cristaux.
8. En déduire une expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion, notée $\Delta_{\text{fus}}G^\circ$, en fonction de x_P .

9. La relation suivante, appelée relation de Gibbs-Helmoltz, relie l'enthalpie libre standard de fusion à l'enthalpie standard de fusion.

$$\frac{d\left(\frac{\Delta_{\text{fus}}G^\circ}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T^2}$$

Grâce à cette relation, écrire l'équation différentielle reliant x_P à $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$.

10. Intégrer cette équation entre T et T_{fus} , température de fusion de **P**, en supposant $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ constant sur cet intervalle. En déduire une expression de x_P en fonction de $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et T_{fus} .
11. La question précédente permet d'aboutir à $x_P = 0,051$ et donc $s = 350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le chloroforme à 25°C . Comment peut-on qualifier cette solubilité? Pouvait-on s'y attendre?

Ex 5.

La diamant et le graphite sont deux variétés allotropiques du carbone. Les deux espèces sont respectivement notées $C_{(d)}$ et $C_{(gr)}$.

1. Quelle est la forme du carbone solide stable à $T_a = 25^\circ\text{C}$ et sous pression atmosphérique?
2. Quelle pression faut-il imposer au système à 25°C pour rendre l'autre forme stable?
3. Démontrer que le potentiel chimique standard d'un solide pur i varie avec la température selon l'équation :

$$\mu_i^\circ(T) = \mu_i^\circ(T_a) - S_{mi}^\circ(T - T_a)$$

4. En déduire à quelle température l'autre forme du carbone devient stable sous pression atmosphérique. Commenter.

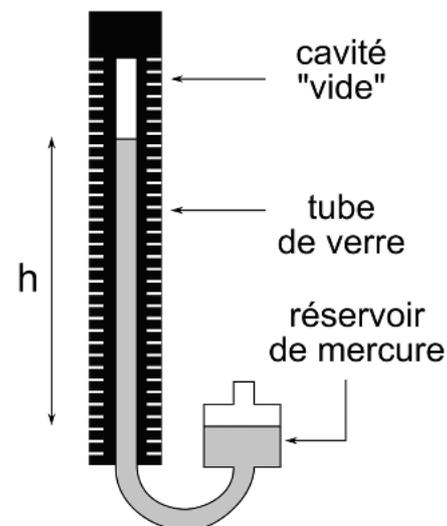
Données : à 298 K,

| | $\mu^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $V_m^\circ / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ | $S_m^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
|------------|---|---|--|
| $C_{(gr)}$ | 0 | 5,5 | 5,5 |
| $C_{(d)}$ | 2,9 | 3,4 | 2,4 |

Ex 6.

Les baromètres à mercure sont encore utilisés de nos jours pour mesurer des pressions selon le principe illustré ci-contre.

1. Dans un premier temps on suppose qu'il y a du « vide » au-dessus de la colonne de mercure. En utilisant la loi de la statique des fluides, calculer la hauteur de mercure dans le tube pour une pression extérieure de $P_{\text{ext}} = 1013 \text{ hPa}$.
2. Déterminer maintenant la valeur de la pression qui règne en haut de la colonne à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. En déduire la différence de hauteur que l'on trouve avec et sans l'hypothèse du « vide » en haut de colonne. Commenter quant à l'usage du baromètre.



Données : à 298 K ,

| Espèce | $\text{Hg}(\ell)$ | $\text{Hg}(\text{g})$ |
|---|-------------------|-----------------------|
| $\mu^\circ(298, P^\circ) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 0 | 31,8 |
| $\rho / \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 13,5 | |

Loi de la statique des fluides :

$$\Delta P = \rho g \Delta z$$

où Δz est la hauteur d'une colonne de fluide de masse volumique ρ soumise à une différence de pression verticale ΔP . On prendra $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Approfondir

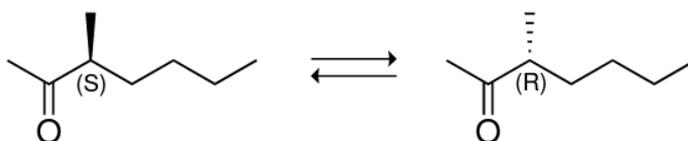
Ex 1.

L'eau de mer contient environ 35 g de chlorure de sodium par litre.

À quelle pression faut-il se placer pour que l'eau de mer bouille à la même température que l'eau pure à pression atmosphérique ?

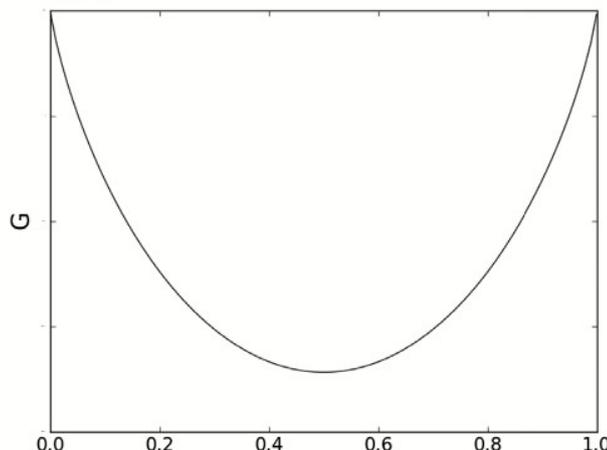
Ex 2.

On considère la réaction d'isomérisation entre deux cétones nommées S et R :



On suppose que les deux molécules sont liquides et forment un mélange liquide idéal. On part d'un système contenant $n_0 = 1$ mol de réactif S. On se place à $P = P^\circ$ et à température T constante.

1. Quelle relation d'isomérisation relie les deux molécules ? Expliquer pourquoi $\mu_R^\circ = \mu_S^\circ$.
2. Exprimer l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ en fonction de l'avancement ξ . Montrer que le système initial ne peut qu'évoluer et déterminer l'état final.
3. On a tracé ci-contre l'enthalpie libre G en fonction de l'avancement. Vérifier que l'état final du système est en accord avec ce qui a été trouvé ci-dessus.
4. En déduire l'expression de $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$.
5. Déterminer les expressions de ΔH et ΔS (définis comme ΔG) et commenter leur signe. Conclure.
6. Quelle est la force motrice de la réaction ?



Ex 5.

On a mesuré à 293 K, la pression osmotique d'une solution aqueuse de protéine à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide d'un dispositif identique à celui présenté dans le cours. La différence de hauteur du liquide dans les deux compartiments vaut $h = 4,1 \text{ cm}$. En déduire la masse molaire de la protéine.

Données : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.