

**Ex 1 : variation de fonction d'état:**

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène : 1 mol de  $H_2(g)$  et 1 mol de  $Cl_2(g)$  sous  $T_0 = 298 K$  et  $P^0 = 1 \text{ bar}$ .

Il se produit la réaction :  $H_2(g) + Cl_2(g) = 2 HCl(g)$

on donne :  $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

1. Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  à 298 K. Que peut-on en déduire pour l'état d'équilibre.
2. Calculer la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système. Commenter son signe.
3. Exprimer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  du système en fonction de  $\Delta_r G^\circ$ ,  $R$  et  $T_0$ . Calculer  $\Delta G$ .
4. Exprimer  $S_{\text{créé}}$  en fonction de  $\Delta G$  et  $T_0$ . Calculer  $S_{\text{créé}}$ .
5. Calculer la variation d'entropie  $\Delta S$  du système.
6. Commenter les signes de  $S_{\text{créé}}$  et de  $\Delta S$

**Ex 2 : changement d'état : L'eau**

- 1) rappeler la condition d'évolution pour une transformation isotherme, isobare.
- 2) à 298 K et sous  $P^\circ$ , donner en le justifiant l'état le plus stable de l'eau.  $\mu^\circ$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) :  $H_2O_{\text{liquide}}$  : -237.1;  $H_2O_{\text{gaz}}$  : -228.6
- 2) calculer la pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K en considérant l'équilibre  $H_2O_{\text{liquide}}=H_2O_{\text{gaz}}$
- 3) Dans une buanderie, de dimensions 3.0 m  $\times$  4.0 m  $\times$  2.5 m, supposée hermétiquement fermée et à la température de 20°C, règne une flaque d'eau de volume 1.0 L. Le taux initial d'humidité de la buanderie est de 60%, c'est à dire que la pression partielle de la vapeur d'eau est égale à 60% de la pression de vapeur saturante.
  - a) Quelle transformation va se produire ? Expliquer pourquoi.
  - b) Déterminer l'état final du système : pression partielle de l'eau dans l'air, quantité d'eau liquide restant ... s'il en reste !

**Ex 3 : extraction**

On dispose de 200mL d'une solution aqueuse de  $I_2$  à  $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . On cherche à extraire ce diiode par 10mL de  $CCl_4$ . Le diiode est beaucoup plus soluble dans  $CCl_4$  que dans  $H_2O$ .

- 1) Calculer la constante de partage de  $I_2$  entre  $H_2O$  et  $CCl_4$  à 298K.

Données :

$$\mu_{\text{eau}}^{0\infty}(I_2)=16.38 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\mu_{CCl_4}^{0\infty}(I_2)=5.23 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2) 1<sup>ère</sup> méthode : on extrait directement avec les 10mL. Calculer les quantités de matière de  $I_2$  restant dans les 200mL de  $H_2O$  et dans les 10mL de  $CCl_4$ .

3) 2<sup>ème</sup> méthode : on extrait successivement la phase aqueuse par 2 fois 5mL de  $CCl_4$ . Calculer chaque quantité de matière de  $I_2$  obtenues dans chaque phase, lors de la première extraction puis lors de la seconde. Calculer le nombre total de mole restant dans les 200mL de  $H_2O$  et dans les 10mL de  $CCl_4$ .

- 4) Conclure sur la méthode la plus efficace.

$\bullet \bullet \bullet \bullet$  :  $n_i \neq C_i$

$\Rightarrow$  les tableaux d'avancement sont toujours vrais en quantité de matière (ils peuvent être faits en concentration uniquement si le volume ne varie pas, or ici il y a 2 volumes :  $V_{\text{orga}}$  et  $V_{\text{aq}}$ )

$\Rightarrow$  l'expression de  $Q$  fait intervenir les concentrations et non les quantités de matière.

**Ex 4 : solubilité d'un gaz**

Dans les conditions standard à 298 K, le potentiel chimique du dioxygène en solution aqueuse vaut  $\mu^\circ O_2(aq) = +16,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  tandis que celui en phase gazeuse vaut  $\mu^\circ O_2(g) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Déterminer la concentration en dioxygène aqueux d'une eau en présence de dioxygène gazeux dans les conditions atmosphériques à 298 K. Interpréter cette valeur.

**Ex 5 : écart à l'idéalité : coefficient d'activité**

On s'intéresse à un mélange binaire où les phases liquide et gaz sont en équilibre.

Les constituants gazeux seront assimilés à des gaz parfaits

1/ Donnez l'expression du potentiel chimique  $\mu_i^g$  d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange de gaz parfait en faisant apparaître, entre autres, la pression  $P$  totale et la fraction molaire  $y_i$  du gaz  $i$  dans le mélange gazeux

2/ Donnez l'expression du potentiel chimique  $\mu_i^l$  d'un constituant  $i$  dans un mélange idéal en phase liquide dans la référence corps pur en faisant apparaître entre autres fraction molaire  $x_i$  du constituant  $i$  dans le mélange liquide.

Dans le cas réel  $a_i^l = \gamma_i x_i$  où  $\gamma_i$  est appelé le coefficient d'activité du composé  $i$ , il prend en compte l'écart à l'idéalité de la solution.

3/ Dans le cas de 2/ que représente le terme de l'expression (noté  $\mu_i^0$ ) qui ne dépend que de la température.

## Chap T-4 : $\mu$

4/ Dans la référence corps pur démontrez que l'activité du constituant i en phase liquide est donnée par la relation:  $a_i = y_i P / P_i^*$

5/ Explicitez  $P_i^*$ , que représente-t-il physiquement ?

Soit un système constitué d'acétone (noté 1) et de méthanol (noté 2) sous une pression totale de 760 mm Hg, ou les phases liquide et gaz sont en équilibre.

Les fractions molaires en phase liquide (x) et en phase gaz (y) sont:

$x_1$	$y_1$	T (°C)	$P_1^*$ (mmHg)	$P_2^*$ (mmHg)
0.400	0.516	57.2	786	551

6/ Montrer que le mélange n'est pas idéal .

7/ De quel type sont les interactions acétone – acétone, méthanol – méthanol et acétone - méthanol ?

8/ Calculez les coefficients d'activité des deux constituants en solution pour la référence corps pur à la composition considérée.

### Ex 6 : abaissement cryoscopique

Il s'agit ici de montrer qu'une impureté B dans un solide A diminue, à pression donnée, la température de fusion de ce solide A. On supposera, comme c'est souvent le cas, les solides NON miscibles (purs dans leurs phase) et les liquides miscibles.

1/ Ecrire la condition d'équilibre (1) de A solide pur dans sa phase avec A liquide et B soluté, sous  $P^\circ$  et à  $T_{Fus,A,impur}$ .

2/ Ecrire la condition d'équilibre (2) de A solide pur dans sa phase avec A liquide et B soluté, sous  $P^\circ$  et à  $T_{Fus,A,pur}$ .

3/ Rappeler la dépendance de  $\mu_A^\circ$  avec T (sous  $P^\circ$ )

4/ On rappelle que  $\Delta_{fus,A} S^\circ = \frac{\Delta_{fus,A} H^\circ}{T_{fus}}$

Montrer alors au prix d'approximations explicitées que :

$T_{Fus,A,pur} - T_{Fus,A,impur} = \Delta T = K_A x_B$  avec  $K_A \approx \frac{R \times T_{fus}^2}{\Delta_{fus,A} H^\circ}$ , avec  $x_B$  la fraction

moléculaire en B

5/ Montrer alors que  $T_{Fus,A,impur}$  est toujours inférieur à  $T_{Fus,A,pur}$  !

### Ex 7 : Mise en évidence du phénomène d'osmose par fluorescence

Pour traiter cette partie, on utilisera les **documents 1 et 2** dont il est recommandé de prendre connaissance avant de commencer à traiter les

questions. Aucune connaissance sur le phénomène de fluorescence n'est nécessaire.

**Document 1** : Description de l'expérience

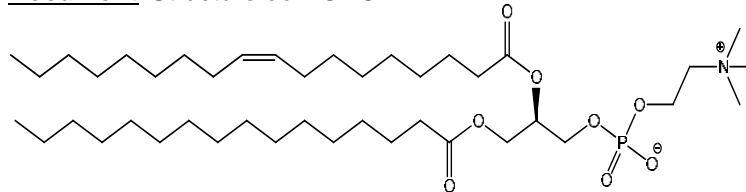
*Étape 1 : Synthèse de vésicules contenant une solution de NaCl et un fluorophore.*

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  et un fluorophore (molécule capable de fluorescer) sont synthétisées à partir du 1-palmitoyl-2-oléoyl-sn-glycéro-3-phosphocholine (POPC) dont la structure est donnée dans le **document 2**. Cette molécule amphiphile est capable de former une membrane pouvant modéliser la paroi cellulaire en s'autoassemblant.

*Étape 2 :*

Les vésicules synthétisées dans l'étape 1 sont isolées puis placées dans différents tubes à essai contenant des solutions aqueuses de chlorure de sodium de différentes concentrations molaires :  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Lorsque les tubes à essai sont éclairés par une lampe UV, certains émettent une lumière verte issue d'un phénomène de fluorescence alors que d'autres restent noirs. Tant que la vésicule reste formée et que le fluorophore est piégé à l'intérieur, la fluorescence n'est pas observée. En revanche, si la vésicule se casse, le fluorophore peut se répandre dans l'ensemble de la solution contenue dans le tube à essai et la fluorescence est observée.

### Document Structure du POPC



1) La molécule POPC présente un carbone asymétrique. Indiquer, en justifiant, sa configuration absolue.

2) La molécule de POPC présente deux zones ayant des interactions différentes avec l'eau. Identifier chacune d'entre elles en précisant son affinité avec l'eau et en justifiant brièvement. Une telle molécule est dite amphiphile. Proposer une schématisation usuelle et légendée d'une molécule amphiphile.

3) Proposer une schématisation des vésicules formées en faisant apparaître :

- le milieu intra et le milieu extra-vésiculaire,
- les molécules de POPC formant la membrane via leur représentation schématique. Expliquer à l'aide des interactions intermoléculaires la phrase en gras dans le **document 1**.

On cherche à présent à modéliser le phénomène observé lorsque les vésicules sont mises dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. La membrane de la vésicule est semi-perméable. Des échanges de solvant sont possibles entre les milieux intra et extra-vésiculaires, contrairement au soluté pour lequel la membrane est imperméable.

4) Écrire la relation entre les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane lorsque l'équilibre est atteint.

5) Exprimer la fraction molaire de l'eau  $x_S$  en fonction de la fraction molaire des ions sodium  $x_{Na^+}$  et chlorure  $x_{Cl^-}$ . On négligera la fraction molaire en fluorophore dans le milieu intra-vésiculaire.

6) En supposant que le volume molaire de l'eau est peu sensible à la pression, montrer que la pression osmotique  $\pi = P_{intra} - P_{extra}$  peut se mettre sous la forme suivante :

$$\pi = P_{intra} - P_{extra} = \frac{RT}{v_m} (2x_{Cl^-}^{intra} - 2x_{Cl^-}^{extra})$$

avec  $P_{intra}$  la pression dans le milieu intra-vésiculaire,  $P_{extra}$  la pression dans le milieu extravésiculaire, et  $x_{Cl^-}^{intra}$  (respectivement  $x_{Cl^-}^{extra}$ ) la fraction molaire en ions chlorure dans le milieu intra-vésiculaire (respectivement extra-vésiculaire).

7) En déduire que  $\pi = 2RT(C_{intra} - C_{extra})$  avec  $C_{intra}$  la concentration intra-vésiculaire en chlorure de sodium et  $C_{extra}$  la concentration extra-vésiculaire en chlorure de sodium.

En présence d'une lampe UV, l'un des tubes à essai reste noir alors que les autres présentent une lumière verte plus ou moins intense.

8) Identifier le tube restant noir.

9) Classer les tubes à essai par intensité croissante de la lumière verte émise en proposant une explication.