

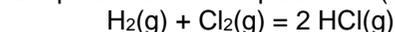
Correction TD Chap T-4 :

Ex 1 :

$$1. \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -191 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\text{Or } K = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = 2.97 \cdot 10^{33}$$

L'équilibre est donc quasi-total (quantitative)



$$\text{EI} \quad 1 \quad 1 \quad 0$$

$$\text{EF} \quad \varepsilon \quad \varepsilon \quad 2$$

$$2. \text{ On est à } T \text{ et } P \text{ constant} \Rightarrow \Delta H = \Delta_r H^\circ \times \xi = -185 \text{ kJ}$$

$\Delta H < 0 \Rightarrow$ le système fournit de l'énergie à l'extérieur car la réaction est exothermique.

$$3. \Delta G = G_F - G_I \text{ or } G = \sum n_i \mu_i$$

$$\text{D'où } \Delta G = 2 \mu_{\text{HCl}} - 1 \mu_{\text{H}_2} - 1 \mu_{\text{Cl}_2}$$

$$\text{Soit } \Delta G = 2 (\mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln(p(\text{HCl})_F / p^\circ)) - 1 (\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln(p(\text{H}_2)_I / p^\circ)) - 1 (\mu_{\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln(p(\text{Cl}_2)_I / p^\circ))$$

.Or à l'état initial $p(\text{H}_2) + p(\text{Cl}_2) = p^\circ$ et comme le mélange est équimolaire

$$p(\text{H}_2) = p(\text{Cl}_2) \Rightarrow p(\text{H}_2)_I = p(\text{Cl}_2)_I = p^\circ / 2$$

Et à l'état final il ne reste que HCl $\Rightarrow p(\text{HCl})_F = p^\circ$

$$\text{D'où } \Delta G = 2 (\mu_{\text{HCl}}^\circ + RT \ln(1)) - 1 (\mu_{\text{H}_2}^\circ + RT \ln(1/2)) - 1 (\mu_{\text{Cl}_2}^\circ + RT \ln(1/2))$$

$$\text{Soit } \Delta G = \Delta_r G^\circ - 2RT \ln(1/2) = \Delta_r G^\circ + 2RT \ln 2$$

$$\text{AN } \Delta G = -188 \text{ kJ.}$$

$$4. G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S \text{ car la transformation est isotherme.}$$

De plus $\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{ech}}$ or $S_{\text{ech}} = Q / T_0 = \Delta H / T_0$ puisque la transformation est isobare $\Rightarrow \Delta G = \Delta H - T_0 (S_{\text{créée}} + \Delta H / T_0) = -T_0 S_{\text{créée}} \Rightarrow S_{\text{créée}} = -\Delta G / T_0$

$$\text{AN : } S_{\text{créée}} = 631 \text{ J.K}^{-1}$$

$$5. \Delta S = (\Delta H - \Delta G) / T_0 \approx 10 \text{ J.K}^{-1}.$$

6- $S_{\text{créée}} > 0 \Rightarrow$ la transformation est irréversible

ΔS très légèrement positive \Rightarrow le désordre augmente légèrement (en effet $\sum v_i^{\text{gaz}} = 0$)

Ex 2 :

$$1) dG < 0$$

2) prenons la réaction $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

$$dG = Vpd - SdT + \Delta_r G d\xi \Rightarrow dG = \Delta_r G d\xi$$

or $\Delta_r G = \mu(\text{g}) - \mu(\text{l}) = \mu^\circ(\text{g}) - \mu^\circ(\text{l})$ car on est dans des cop standard (corps pur, GP, $P = P^\circ$) $\Rightarrow \Delta_r G = 8.5 \text{ kJ.mol}^{-1} \Rightarrow d\xi < 0$ réaction dans le sens indirect

c'est donc l'eau liquide qui est stable sous P° à 298 K...

3) on est à l'équilibre à $T = 298\text{K}$ et $P = \Pi_{\text{eau}}^*(298\text{K})$ donc $\Delta_r G = 0$

$$\text{Donc } \mu(\text{g}) - \mu(\text{l}) = 0 \Rightarrow \mu(\text{g}) = \mu(\text{l}) \Rightarrow \mu^\circ(\text{g}) + RT \ln \Pi_{\text{eau}}^*(T) / P^\circ = \mu^\circ(\text{l}) + RT \ln 1$$

$$\Rightarrow \Pi_{\text{eau}}^*(T) = P^\circ \times \exp((\mu^\circ(\text{l}) - \mu^\circ(\text{g})) / RT)$$

$$\text{AN à } 298 \text{ K } \Pi_{\text{eau}}^*(298\text{K}) = 3.24 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

$$3)a- P_{\text{eau},0} = 0.6 \times \Pi_{\text{eau}}^* = 1.94 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$$

Le point de fonctionnement sur le diagramme de Clapeyron est donc en dessous de la courbe de vaporisation ($P_{\text{eau}} < \Pi_{\text{eau}}^*$) on est donc dans le domaine du gaz \Rightarrow l'eau va se vaporiser pour essayer d'atteindre l'équilibre cad $P_{\text{eau},F} = \Pi_{\text{eau}}^*$.

3)b- Déterminons le nombre de mol d'eau dans la flaque et le nombre de mole d'eau gazeuse à l'EI et celui qu'il faudrait pour être à l'équilibre.

$$n_{\text{liq},0} = \rho \times V / M = 10^3 \times 1 / 18 = 55.6 \text{ mol}$$

$$n_{\text{gaz},0} = P_{\text{eau},0} \times V_{\text{buanderie}} / RT = 1.94 \cdot 10^{-2} \times 10^5 \times (3 \times 4 \times 2.5) / (8.314 \times 298) = 23.5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{gaz},\text{eq}} = \Pi_{\text{eau}}^* \times V_{\text{buanderie}} / RT = 3.24 \cdot 10^{-2} \times 10^5 \times (3 \times 4 \times 2.5) / (8.314 \times 298) = 39.2 \text{ mol}$$

Si on est à l'équilibre :



$$\text{EI} \quad 55.6 \quad 23.5$$

$$\text{EF} \quad 55.6 - \xi \quad 23.5 + \xi$$

$$\text{EF}_{\text{eq}} \quad 55.6 - \xi_{\text{eq}} \quad 23.5 + \xi_{\text{eq}} = 39.2 \Rightarrow \xi_{\text{eq}} = 15.7 \text{ mol}$$

$$= 39.9 \quad 39.2$$

Il y avait donc assez d'eau liquide pour atteindre la saturation : il n'y a pas rupture d'équilibre

Ex 3 :

1) A l'équilibre $\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{CCl}_4)$

$$\mu_{\text{aq}}(\text{I}_2) = \mu_{\text{CCl}_4}(\text{I}_2)$$

$$\Rightarrow \mu^\circ_{\text{eau}}(\text{I}_2) + RT \ln [I_2]_{\text{eau}} / C^\circ = \mu^\circ_{\text{CCl}_4}(\text{I}_2) + RT \ln [I_2]_{\text{CCl}_4} / C^\circ$$

$$\Rightarrow P = \frac{[I_2]_{\text{CCl}_4}}{[I_2]_{\text{eau}}} = \exp\left(\frac{\mu^\circ_{\text{eau}}(\text{I}_2) - \mu^\circ_{\text{CCl}_4}(\text{I}_2)}{RT}\right)$$

$$P = 90.1$$

⚠⚠⚠ : $n_i \neq C_i$ or ici le volume de la phase organique est différent de celui de la phase aqueuse ! \Rightarrow il faut faire les tableaux d'avancement en n_i !!!

2) $\text{I}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_2(\text{org})$

$$\text{EI} \quad n_0 \quad 0 \quad \text{avec } n_0 = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{EF} \quad n_0 - \xi_1 \quad \xi_1$$

$$\text{A l'équilibre } K = Q = \frac{\xi_1 / V_{\text{org}}}{(n_0 - \xi_1) / V_{\text{aq}}} \Rightarrow \xi_1 = \frac{K n_0 V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}} + K V_{\text{org}}} = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

	$\text{I}_2(\text{aq})$	$\text{I}_2(\text{org})$
$n_{\text{eq}}(\text{mol})$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$

3) pour la 1^{ère} extraction, même calcul que précédemment, mais $V_{\text{org}} = 5 \text{ mL}$

$$\Rightarrow \xi_2 = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Correction TD Chap T-4 :

	$l_2(aq)$	$l_2(org)$
$n_{eq,1\text{ère extraction}}$ (mol)	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$

Lors de la 2^{nde} extraction, on prend comme nouvel état initial que l'EF de la phase orga :

$l_2(aq)$	\rightleftharpoons	$l_2(org)$
EI	$3.1 \cdot 10^{-5}$	0
EF	$3.1 \cdot 10^{-5} - \xi_2'$	ξ_2'

$$\Rightarrow \xi_2' = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

	$l_2(aq)$	$l_2(org)$
$n_{eq,2\text{ème extraction}}$ (mol)	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$

Bilan

	$l_2(aq)$	$l_2(org)$ (on rassemble les phases orga)
$n_{eq,2\text{ème extraction}}$ (mol)	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-5} + 2.1 \cdot 10^{-5} = 9.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$4) \rho = 100 \times n_{org} / n_0$$

$$1\text{ère méthode} : \rho_1 = 100 \times 8.2 \cdot 10^{-5} / 1.0 \cdot 10^{-4} = 82\% = \rho_1$$

$$2\text{ème méthode} : \rho_2 = 100 \times 9.0 \cdot 10^{-5} / 1.0 \cdot 10^{-4} = 90\% = \rho_2$$

2 extractions ont un meilleur rendement qu'1 extraction en utilisant le même volume total de solvant d'extraction.

Ex 4 :

Conditions atmosphérique : 20% O₂ 80% N₂ $\Rightarrow P(O_2) = 0.2 \text{ bar}$

A l'équilibre : O₂(gaz) \rightleftharpoons O₂(aq), on a $\mu(O_2, gp) = \mu(O_2, aq)$

On a un équilibre cd, gaz \Rightarrow on néglige le terme intégral de cd

$$\Rightarrow \mu^\circ(O_2, gp) + RT \ln(P(O_2)/P^\circ) = \mu^\circ(O_2, aq) + RT \ln([O_2]/C^\circ)$$

$$\Rightarrow [O_2] = C^\circ \frac{P(O_2)}{P^\circ} \times \exp((\mu^\circ(O_2, gp) - \mu^\circ(O_2, aq)) / (RT)) = 2.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

La concentration est très faible car O₂ est aprotique, apolaire et ne réagit pas avec H₂O.

Rmq : CO₂ est aussi aprotique, apolaire mais réagit avec l'eau ce qui explique sa grande solubilité notamment en milieu basique où il se transforme en HCO₃⁻ et CO₃²⁻

Ex 5 :

$$1/ \mu_i^g = \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{y_i P}{P^\circ}$$

$$2/ \mu_i^{\text{idéal}} = \mu_i^{\text{pur}^\circ} + \int_{P^\circ}^P V m_i dP + RT \ln x_i$$

3/ μ_i° représente le potentiel chimique du composé i dans son état standard cad i liquide pur à T et sous P^o

4/ A l'équilibre liquide/gaz

$$\text{dans le cas pur} : \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} = \mu_i^\circ + \int_{P^\circ}^{P_i^*} V m_i dP + RT \ln 1 \approx \mu_i^\circ \quad (1)$$

(car le terme intégrale du liquide est négligeable dans le cas d'un équilibre liquide/gaz)

$$\text{dans le cas mélange liquide réel} : \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i^\circ + \int_{P^\circ}^{P_i} V m_i dP + RT \ln a_i^l \approx \mu_i^\circ + RT \ln a_i^l \quad (2)$$

$$(2) - (1) : \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} - \mu_i^{gp^\circ} - RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^l - \mu_i^\circ$$

Il reste $P_i/P_i^* = a_i^l = y_i P/P_i^*$

5/ P_i^{*} est la pression de vapeur saturante du composé i, cad la plus grande pression que peut avoir i gazeux. Elle représente aussi la pression de i gazeux à l'équilibre au-dessus de i liquide pur.

6/ comme le mélange est binaire $x_2 = 1 - x_1 = 0.600$ et $y_2 = 1 - y_1 = 0.484$

On calcule $a_i^l = y_i P/P_i^*$

$$a_1^l = 0.499 \neq x_1 = 0.400 \text{ et } a_2^l = 0.668 \neq x_2 = 0.600$$

Le mélange n'est pas idéal

7/ En effet les interactions ne sont pas du même type :

propanone – propanone (polaire aprotique) : VdW : K, D et L

méthanol – méthanol (protique) : I_H

propanone – méthanol : I_H car la propanone possède 2 dnl sur un O capable de recevoir des I_H des méthanols.

Le mélange n'est pas idéal puisque les interactions sont de type différent.

$$8/ \gamma_i^l = \frac{a_i^l}{x_i}, \text{ alors } \gamma_1^l = 1.25 \text{ et } \gamma_2^l = 1.11$$

Ex 6 :

$$1/ \mu_{A,S}^\circ(T_{Fus}^{A,impur}) = \mu_{A,L}^\circ(T_{Fus}^{A,impur}) + RT_{Fus}^{A,impur} \ln x_S \quad (1)$$

$$2/ \mu_{A,S}^\circ(T_{Fus}^{A,pur}) = \mu_{A,L}^\circ(T_{Fus}^{A,pur}) \quad (2)$$

$$3/ \frac{d\mu_A^\circ}{dT} = -S_{m,A}^* \Rightarrow \mu_A^\circ(T_{fus}^{A,impur}) - \mu_A^\circ(T_{fus}^{A,pur}) = -S_{m,A}^* (T_{fus}^{A,impur} - T_{fus}^{A,pur})$$

En supposant S_{m,A}^{*} peu dépendant de T

4/ (1) – (2) :

$$\mu_{A,S}^\circ(T_{fus}^{A,impur}) - \mu_{A,S}^\circ(T_{fus}^{A,pur}) = \mu_{A,L}^\circ(T_{fus}^{A,impur}) - \mu_{A,L}^\circ(T_{fus}^{A,pur}) + RT_{fus}^{A,impur} \ln(x_A)$$

$$\text{Soit } -S_{m,A,S}^\circ \times (T_{fus}^{A,impur} - T_{fus}^{A,pur}) = -S_{m,A,L}^\circ \times (T_{fus}^{A,impur} - T_{fus}^{A,pur}) + RT_{fus}^{A,impur} \ln(x_A)$$

$$(S_{m,A,L} - S_{m,A,S}) \times (T_{fus}^{A,impur} - T_{fus}^{A,pur}) = +RT_{fus}^{A,impur} \ln(x_A)$$

$$\Delta_{fus,A,S}^\circ \times (T_{fus}^{A,impur} - T_{fus}^{A,pur}) = +RT_{fus}^{A,impur} \ln(x_A) = RT_{fus}^{A,impur} \ln(1 - x_B)$$

$$\Delta_{fus,A,S}^\circ \times (-\Delta T) \approx -RT_{fus}^{A,impur} x_B, \text{ car } x_B \rightarrow 0$$

Correction TD Chap T-4 :

$$\text{Et } \frac{\Delta_{fus,AH^\circ}}{T_{fus}^{A,pur}} \times (\Delta T) \approx RT_{fus}^{A,impur} x_B$$

$$\Delta T = \frac{RT_{fus}^{A,impur} T_{fus}^{A,pur}}{\Delta_{fus,AH^\circ}} x_B \approx \frac{R \times T_{fus}^{A,pur^2}}{\Delta_{fus,AH^\circ}} x_B \text{ car } T_{fus}^{A,impur} \text{ est très proche de } T_{fus}^{A,pur}$$

$$\text{Ainsi } \Delta T = K_A x_B, \text{ avec } K_A = \frac{R \times T_{fus}^{A,pur^2}}{\Delta_{fus,AH^\circ}}$$

5/ Comme la fusion est endothermique $\Delta_{fus,AH^\circ} > 0 \Rightarrow K_A > 0$

$$\text{Donc } \Delta T > 0 \Rightarrow T_{fus}^{A,pur} > T_{fus}^{A,impur}$$

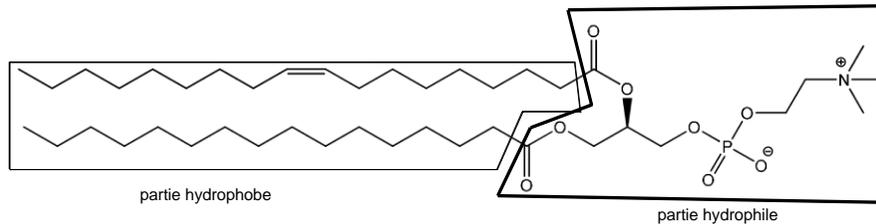
Les impuretés abaissent la température d'ébullition

Ex 7 : Concours G2E 2017

1) Faire le classement CIP !!!

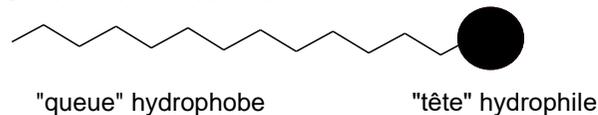
C* est R

2)



La partie hydrophobe est constituée des deux chaînes hydrocarbonées, quasi apolaires. Elles ne peuvent pas en particulier réaliser de liaisons hydrogène avec l'eau. La partie hydrophile comprend des liaisons très polaires et des atomes chargés. Les interactions (par liaisons H) avec des molécules d'eau sont plus favorisées dans cette partie.

Schématisation usuelle :

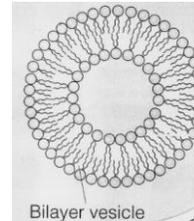


3) Schéma d'une vésicule formée de molécules amphiphiles :

La phase aqueuse est présente à l'extérieur et à l'intérieur de la vésicule. Les parties hydrophobes s'associent entre elles pour former une « double couche », tandis que les parties hydrophiles sont au contact de la phase aqueuse.

4) A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane sont égaux.

5) La solution est formée d'eau, d'ions sodium et d'ions chlorure.



La somme des fractions molaires dans une phase donnée valant 1, on aura $x_S + x_{Na^+} + x_{Cl^-} = 1$ (avec de plus $x_{Na^+} = x_{Cl^-}$ par électroneutralité de la solution).

6) Potentiel chimique de l'eau à l'extérieur de la vésicule (considérant le volume molaire indépendant de la pression) :

$$\mu_{extra}(T, P_{extra}) = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{extra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra}$$

$$\text{A l'intérieur : } \mu_{intra}(T, P_{intra}) = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{intra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

x_S^{intra}

D'après la question 4, on aura à l'équilibre

$$\mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{extra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra} = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{intra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

$$\text{soit en simplifiant } v_m \cdot P_{extra} + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra} = v_m \cdot P_{intra} + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

$$\text{D'après la question 5, on a } x_S^{extra} = 1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{extra} \text{ et } x_S^{intra} = 1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

De plus la fraction molaire en solvant est très grande devant celle des solutés (on le supposera, les données de l'énoncé ne permettent pas de le montrer), on aura donc :

$$\ln(1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{extra}) \approx -2 \cdot x_{Cl^-}^{extra} \text{ et } \ln(1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}) \approx -2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

$$\text{On obtient alors : } v_m \cdot P_{extra} - 2 \cdot R \cdot T \cdot x_{Cl^-}^{extra} = v_m \cdot P_{intra} - 2 \cdot R \cdot T \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

Faisant apparaître la pression osmotique $\pi = P_{intra} - P_{extra}$, on obtient

$$\text{l'expression demandée : } \pi = P_{intra} - P_{extra} = \frac{RT}{v_m} (2x_{Cl^-}^{intra} - 2x_{Cl^-}^{extra})$$

$$7) \text{ On a d'une part } x_{Cl^-}^{intra} = \frac{n_{Cl^-}^{intra}}{n_{Cl^-}^{intra} + n_{Na^+}^{intra} + n_S^{intra}} \approx \frac{n_{Cl^-}^{intra}}{n_S^{intra}}; \text{ d'autre part } V_m = \frac{V_S}{n_S}$$

On a donc $\frac{x_{Cl^-}^{intra}}{V_m} = \frac{n_{Cl^-}^{intra}}{V_S} = C_{intra}$ avec C_{intra} la concentration molaire en ions chlorure, qui est égale à la concentration molaire en chlorure de sodium. On établit donc la relation demandée : $\pi = 2RT(C_{intra} - C_{extra})$

8) Dans le tube où la solution extra-vésiculaire est à la même concentration que l'intra-vésiculaire ($0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la pression osmotique est nulle : la vésicule n'éclate pas et le fluorophore reste confiné dans la vésicule. La fluorescence n'est donc pas observée.

9) Moins le milieu extra-vésiculaire est concentré en chlorure de sodium, plus la pression osmotique est grande. Cela tend à faire éclater de plus en plus de vésicules et donc à en faire sortir le fluorophore. Donc l'intensité de lumière verte émise par fluorescence augmente lorsque la concentration en NaCl diminue dans le milieu extra-vésiculaire.