

Ex 1 : variation de fonction d'état:

On réalise le mélange idéal suivant : $m_1 = 1$ kg de benzène C_6H_6 (composé 1) et $m_2 = 0,25$ kg de toluène C_7H_8 (composé 2) sous $P = P^\circ$ considérée comme constante.

1) Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_1 du benzène liquide en fonction de μ°_1 , potentiel chimique standard du benzène liquide à 298 K, et de x_1 , fraction molaire du benzène dans le mélange liquide. Même question pour le toluène.

2) Déterminer l'expression de la variation d'enthalpie libre $\Delta_{\text{mel}}G$ résultant du mélange en fonction des n_i , $\Delta_{\text{mel}}G = G(\text{après mélange}) - G(\text{avant mélange})$. Donner l'AN.

3) En déduire $\Delta_{\text{mel}}S$ et $\Delta_{\text{mel}}H$. Donner les AN et les commenter.

Masses molaires : C : 12 g.mol^{-1} H : 1 g.mol^{-1} R = $8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ex 2 : changement d'état : le carbone

1. Quelle est la variété qui est stable à température ordinaire (298 K) sous une pression de 1 bar? Justifier votre réponse.

2. Sous quelle pression l'autre forme devient-elle stable à 298 K? (on supposera les volumes molaires indépendants de la pression).

3. Sous quelle température l'autre forme devient-elle stable sous P° ?

4. La transformation du graphite en diamant est-elle effectivement réalisée en milieu industriel? Si oui, sous quelles conditions expérimentales et dans quel but?

Données : à 25°C

	Masse volumique (kg.m^{-3})	μ° (kJ.mol^{-1})	S_m° considérée indépendant de T
Cdiamant	3514	2.9	2.4
Cgraphite	2266	0.00	5.5

Masse molaire du carbone: 12 g.mol^{-1}

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^{ère} 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^{ème} 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.

☹☹☹ : $n_i \neq C_i$

⇒ 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_{orga} et V_{aq})

⇒ l'expression de Q fait intervenir les concentrations et non les quantités de matière.

Ex 4 : solubilité d'un gaz

A 25°C, on fait barboter sous P° du sulfure d'hydrogène H_2S dans 50mL d'eau pure. On obtient alors une solution saturée en H_2S liquide, en équilibre avec le gaz de H_2S sous P° . Calculer la concentration en H_2S dans la solution puis en déduire le volume de H_2S gazeux que l'on peut dissoudre dans 50mL d'eau saturée.

Données : $\mu^\circ(H_2S; g) = -33.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. $\mu^\circ(H_2S, \text{soluté}) = -27.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

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 μ_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 μ_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 γ_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 μ_i°) qui ne dépend que de la température.

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, où 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 : cryoscopie

- Soit un solvant S (le benzène) et un soluté P (le phénol). S et P sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide. La phase liquide est considérée comme idéale. La température de fusion du benzène, mesurée sous 1 bar, est de 5.5 °C. La dissolution de 1 g de phénol dans 100 g de benzène abaisse la température de fusion du mélange de 0,548 °C.

1 - Que signifie solution idéale? Comment s'exprime le potentiel chimique d'un constituant i d'une solution idéale en fonction de la fraction molaire x_i ?
 2 – On se place à T la température de fusion du mélange, écrire l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide en faisant apparaître la fraction molaire en benzène x_S , ainsi que des potentiels chimiques standard à définir, on considèrera que l'on est sous P° . On se place à T_S la température de fusion du solvant pur, écrire l'égalité des potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide, on considèrera que l'on est sous P° .

3 - Rappeler la relation donnant $\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_{i,\phi}}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,n_j}$ où $\mu_{i,\phi}$ est le potentiel

chimique standard du constituant i dans la phase ϕ .

4 - En déduire une relation entre $\ln x_S$, l'enthalpie de fusion du benzène $\Delta_{fus}H^\circ_S$ supposée constante, la température de fusion du benzène T_S et la température d'équilibre T.

5 - La quantité de phénol étant très inférieure à celle du benzène, établir, en justifiant les approximations qui conviennent, la relation :

$T_S - T = \Delta T = K_S x_P$ avec $K_S = \frac{RT_S^2}{\Delta_{fus}H^\circ_S}$ est une grandeur qui ne contient que

des données thermodynamiques propres au solvant ($\Delta_{fus}H^\circ_S$, T_S) et x_P la fraction molaire en phénol.

6 – Quel est le signe de ΔT . Comment est exploitée cette caractéristique en TP de chimie organique ?

7 - Déduire des résultats expérimentaux la valeur numérique de K_S .

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

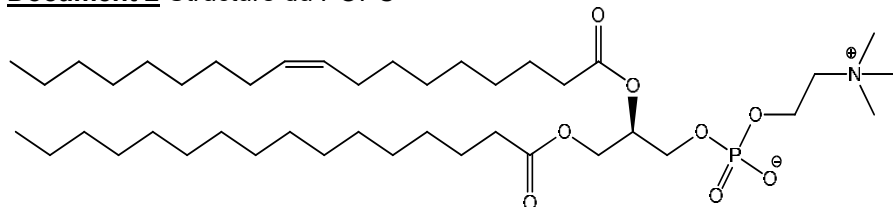
Étape 1 : Synthèse de vésicules contenant une solution de NaCl et un fluorophore.

Des vésicules contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration molaire 0,7 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 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹, 0,3 mol.L⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹, 0,0 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 2 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.