



Lycée Charles Coëffin — Sciences physique

Fiche de travaux pratiques — CPGE TSI2

TD 8 : Thermodynamique d'un système siège d'une réaction chimique - partie 1

Objectifs

- Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant.
- Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique.

Pré-requis : système physico-chimique ; transformation chimique d'un système ; loi d'Arrhenius, énergie d'activation ; réaction acide-bas ; réaction de dissolution ou de précipitation ; réaction d'oxydo-réduction.

Exercices

1 Solution idéale de benzène et de toluène

Le benzène et le toluène sont deux hydrocarbures aromatiques, liquides à 25 °C, de formules brutes respectives C_6H_6 , et C_7H_8 . Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal.

On réalise le mélange, à 25 °C, de 234 g de benzène et de 234 g de toluène.

Données : $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Exprimer le potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide purs sous 1 bar.
2. Exprimer de même le potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide dans le mélange, toujours sous 1 bar.
3. Pour une fonction X , on appelle grandeur de mélange la différence

$$\Delta_{\text{mel}} X = X_{\text{après le mélange}} - X_{\text{avant le mélange}}.$$

Déterminer $\Delta_{\text{mel}} G$, $\Delta_{\text{mel}} S$ et $\Delta_{\text{mel}} H$ lors du mélange après le mélange avant le mélange de ces deux hydrocarbures à 25 °C sous 1 bar. Conclure.

2 Grandeurs de mélange

Un récipient, placé dans un thermostat à la température T , est divisé en deux compartiments par une paroi amovible. Le premier, de volume V_1 , contient n_1 moles de diazote à la pression P_1 . Le second, de volume V_2 , contient n_2 moles de dioxygène à la pression P_2 .

Données : $V_1 = 0,2 \text{ L}$, $V_2 = 0,3 \text{ L}$, $n_1 = 10^{-2} \text{ mol}$, $n_2 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $T = 300 \text{ K}$.

1. Évaluer l'enthalpie libre G_{ini} du système constitué des deux gaz séparés par la paroi.

2. Évaluer l'enthalpie libre $G_{\text{mél}}$ du mélange des deux gaz (une fois la paroi amovible retirée).
3. En déduire l'enthalpie libre de mélange $\Delta_{\text{mél}}G = G_{\text{mél}} - G_{\text{ini}}$. Effectuer l'application numérique.
4. Calculer $\Delta_{\text{mél}}S$, puis $\Delta_{\text{mél}}H$.

3 Équilibre liquide-vapeur de l'eau

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide, celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau, à la pression de vapeur saturante P_{sat} , qui dépend de la température par la relation :

$$\log P_{\text{sat}} = 17,07 - \frac{2768}{T} - 3,75 \log T$$

avec P_{sat} en bar et T en K.

1. En un point quelconque de la courbe $P_{\text{sat}}(T)$, donner la relation entre les potentiels chimiques du corps pur dans chaque phase. Calculer la différence $\mu_{\ell}^{\circ} - \mu_v^{\circ}$ à $T = 400 \text{ K}$.
2. On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à $T = 400 \text{ K}$, sous $P = 3,0 \text{ bar}$. Déterminer si ce mélange peut être en équilibre.
3. Calculer la différence $\mu_{\ell} - \mu_v$ et prévoir l'évolution du système.

Annale

Étude de la solubilité du diiode*

- On considère une solution “diluée idéale” formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1). En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :
 - du potentiel chimique $\mu_{2,c}$ du soluté, en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,c,\infty}^\circ$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires ;
 - du potentiel chimique $\mu_{2,x}$ du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 , et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^\circ$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires ;
 - du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 , et du potentiel chimique standard μ_1° défini par référence au corps pur liquide.
- Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25 °C vaut $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu_{2,c,\infty}^{0,\text{aq}}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{0,\text{aq}}$. On pose $\mu_{\text{I}_2}^{0,s} = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- On réalise, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 , non miscible à l'eau.
 - La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $c_{2,\text{org}} = 7,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre $V_s = 100,0 \text{ mL}$ de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration égale à $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équivalence de la réaction de dosage $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ est observée à $V_{\text{eq}} = 13,7 \text{ mL}$.

 - Déterminer la concentration $c_{2,\text{aq}}$ du diiode dans la phase aqueuse.
 - À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{2,c,\infty}^{0,\text{org}}$.
- Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 , à 25 °C.