



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 $T = 400$ K.

Sur une courbe les deux domaines de stabilité cohabitent, il y a donc équilibre et les potentiels chimiques des deux phases sont égaux

$$\begin{aligned}\mu_{\ell}(T) &= \mu_v(T) \\ \mu_{\ell}^{\circ}(T) + RT \ln a_{\ell} &= \mu_g^{\circ}(T) + RT \ln a_g \\ \mu_{\ell}^{\circ}(T) + RT \ln(1) &= \mu_g^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^{\circ}}\right) \\ \mu_{\ell}^{\circ}(T) - \mu_g^{\circ}(T) &= RT \ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P^{\circ}}\right).\end{aligned}$$

On calcule alors P_{sat} à la température d'étude

$$\text{A.N. } P_{\text{sat}} = 10^{17,07 - \frac{2768}{400} - 3,75 \log(400)} = 2,47 \text{ bar.}$$

Ainsi

$$\text{A.N. } \mu_{\ell}^{\circ}(T) - \mu_g^{\circ}(T) = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 400 \text{ K} \ln\left(\frac{2,47 \text{ bar}}{1 \text{ bar}}\right) = 3007 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à $T = 400$ K, sous $P = 3,0$ bar. Déterminer si ce mélange peut être en équilibre.

À $T = 400$ K, la pression de vapeur saturante P_{sat} vaut 2,47 bar. Comme la pression $P = 3$ bar est supérieure à P_{sat} , **le mélange est hors équilibre**. Une transformation a donc lieu pour atteindre l'équilibre à $P = P_{\text{sat}}$, soit la diminution de P , soit la diminution de la quantité de matière sous forme gazeuse via condensation (transformation gaz vers liquide hors équilibre).

3. Calculer la différence $\mu_{\ell} - \mu_v$ et prévoir l'évolution du système.

$$\mu_\ell - \mu_v = \mu_\ell^\circ + RT \ln a_\ell - \mu_g^\circ + RT \ln a_g$$

$$\mu_\ell - \mu_v = \mu_\ell^\circ - \mu_g^\circ + RT \ln \left(\frac{a_\ell}{a_g} \right)$$

$$\mu_\ell - \mu_v = \mu_\ell^\circ - \mu_g^\circ + RT \ln \left(\frac{1}{\frac{P}{P^\circ}} \right)$$

$$\mu_\ell - \mu_v = \mu_\ell^\circ - \mu_g^\circ + RT \ln \left(\frac{P^\circ}{P} \right).$$

A.N. $\mu_\ell(T) - \mu_v(T) = 3007 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 400 \text{ K} \ln \left(\frac{1 \text{ bar}}{3 \text{ bar}} \right) = -646 \text{ K}.$

Ainsi $\mu_\ell(T) < \mu_g(T)$: **la transformations se fait du potentiel le plus haut vers le potentiel le plus bas**, donc, conformément à la réponse précédente, **de la phase vapeur vers la phase liquide**.

Annale

Étude de la solubilité du diiode*

1. 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 :

- (a) 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 ;

$$\mu_{2,c} = \mu_{2,c,\infty}^\circ + RT \ln a_2 = \mu_{2,c,\infty}^\circ + RT \ln \left(\frac{c_2}{c^\circ} \right).$$

- (b) 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 ;

Si on considère le soluté comme un élément d'un mélange entre deux phases condensées solvant et soluté alors son activité est $a_2 = x_2$. Ainsi

$$\mu_{2,x} = \mu_{2,x,\infty}^\circ + RT \ln a_2 = \mu_{2,x,\infty}^\circ + RT \ln (x_2).$$

- (c) 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.

Si on considère le solvant comme un élément d'un mélange entre deux phases condensées solvant et soluté alors son activité est $a_1 = x_1$. Ainsi

$$\mu_{1,x} = \mu_1^\circ + RT \ln a_1 = \mu_1^\circ + RT \ln (x_1).$$

2. 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 $\mu_{\text{I}_2}^{0,\text{s}} = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le potentiel chimique du diiode dissout est

$$\mu_{\text{I}_2}^{\text{aq}} = \mu_{\text{I}_2}^{0,\text{aq}} + RT \ln a_{\text{I}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{I}_2}^{0,\text{aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right)$$

avec s la solubilité du diiode dans l'eau pure, ou concentration maximale de diiode pouvant être dissout.

À l'équilibre, les potentiels chimiques du diiode dissout et du diiode sous forme solide (précipité)

sont égaux, ainsi

$$\begin{aligned}\mu_{2,c,\infty}^{\text{aq}} &= \mu_{\text{I}_2}^{\text{s}} \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{o,aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right) &= \mu_{\text{I}_2}^{\text{o,s}} + RT \ln a_{\text{I}_2(\text{s})} \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{o,aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right) &= 0 \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{o,aq}} &= -RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right).\end{aligned}$$

A.N. $\mu_{2,c,\infty}^{\text{o,aq}} = -8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \left(\frac{1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) = 16 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$

Pour calculer $\mu_{2,x,\infty}^{\text{o,aq}}$, on doit d'abord exprimer x_2 . Par définition

$$x_2 = \frac{n_2}{n_{\text{tot}}} \approx \frac{sV}{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

où on approxime la quantité de matière totale à la quantité de matière du solvant $n_{\text{tot}} \approx n_{\text{H}_2\text{O}}$. Ainsi

$$x_2 \approx \frac{sV}{\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}V}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{sM_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

A.N. $x_2 \approx \frac{1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,5 \times 10^{-5}.$

On peut alors calculer le potentiel chimique $\mu_{2,x,\infty}^\circ$ en utilisant l'égalité entre $\mu_{2,c,\infty}$ et $\mu_{2,x,\infty}$

$$\begin{aligned}\mu_{2,c,\infty} &= \mu_{2,x,\infty} \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{o,aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right) &= \mu_{2,x,\infty}^\circ + RT \ln (x_2) \\ \mu_{2,x,\infty}^\circ &= \mu_{2,c,\infty}^{\text{o,aq}} + RT \ln \left(\frac{s}{x_2 c^\circ} \right).\end{aligned}$$

A.N. $\mu_{2,x,\infty}^\circ = 16 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \left(\frac{1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2,5 \times 10^{-5} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right)$
 $= 26 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$

3. 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 $V_{\text{eq}} = 13,7 \text{ mL}$.

(a) Déterminer la concentration $c_{2,\text{aq}}$ du diiode dans la phase aqueuse.

À l'équilibre les réactifs ont disparus de proportions stoechiométriques, ainsi

$$\begin{aligned}\frac{n_{\text{I}_2(\text{aq})}}{1} &= \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})}}{2} \\ n_{\text{I}_2(\text{aq})} &= \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] \times V_{\text{eq}}}{2} \\ c_{2,\text{aq}} &= \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})] \times V_{\text{eq}}}{2V_s}.\end{aligned}$$

A.N. $c_{2,\text{aq}} = \frac{1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 13,7 \times 10^{-3} \text{ L}}{2 \times 100 \times 10^{-3} \text{ L}} = 8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

(b) À partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{2,c,\infty}^{0,\text{org}}$.

Le diiode dissout dans le tétrachlorométhane et le diiode dissout dans l'eau sont en équilibre, ainsi leur potentiel chimique sont égaux

$$\begin{aligned}\mu_{2,c,\infty}^{\text{org}} &= \mu_{2,c,\infty}^{\text{aq}} \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{org}} + RT \ln \left(\frac{c_{2,\text{org}}}{c^\circ} \right) &= \mu_{2,c,\infty}^{\text{aq}} + RT \ln \left(\frac{c_{2,\text{aq}}}{c^\circ} \right) \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{org}} &= \mu_{2,c,\infty}^{\text{aq}} + RT \ln \left(\frac{c_{2,\text{aq}}}{c_{2,\text{org}}} \right).\end{aligned}$$

A.N. $\mu_{2,c,\infty}^{0,\text{org}} = 16 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K} \ln \left(\frac{8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{7,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right)$
 $= 5 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$

4. Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 , à 25°C .

Pour obtenir la solubilité du diiode dans la phase organique CCl_4 on exprime l'égalité des potentiels entre le diiode dissout dans cette phase et le diiode solide (précipité) dans cette phase, soit

$$\begin{aligned}\mu_{2,c,\infty}^{\text{org}} &= \mu_{\text{I}_2}^s \\ \mu_{2,c,\infty}^{\text{org}} + RT \ln \left(\frac{s^{\text{org}}}{c^\circ} \right) &= 0 \\ s^{\text{org}} &= c^\circ e^{-\frac{\mu_{2,c,\infty}^{\text{org}}}{RT}}\end{aligned}$$

car le potentiel chimique du diiode solide est nul.

A.N. $s^{\text{org}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} e^{-\frac{5 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}} = 0,13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

Le diiode est plus soluble dans le tétrachlorométhane que dans l'eau.