Lycée Charles Coëffin — Sciences physiques
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 $25\,^\circ\mathrm{C}$, de formules brutes respectives $\mathrm{C_6H_6}$, et $\mathrm{C_7H_8}$. Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal.

On réalise le mélange, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, de $234\,\mathrm{g}$ de benzène et de $234\,\mathrm{g}$ de toluène.

Données : $M_\mathrm{H} = 1{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ et $M_\mathrm{C} = 12{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

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

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

Déterminer $\Delta_\mathrm{mel}G$, $\Delta_\mathrm{mel}S$ et $\Delta_\mathrm{mel}H$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$ sous $1\,\mathrm{bar}$. 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 : $V_1 = 0{,}2\,\mathrm{L}$, $V_2 = 0{,}3\,\mathrm{L}$, $n_1 = 10^{-2}\,\mathrm{mol}$, $n_2 = 2\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ et $T = 300\,\mathrm{K}$.

1. Évaluer l'enthalpie libre G_ini du système constitué des deux gaz séparés par la paroi.
2. Évaluer l'enthalpie libre $G_\mathrm{mél}$ 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*

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 $\mu^\circ_{2,c,\infty}$. défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires ;

   (b) du potentiel chimique $\mu_{2,x}$, du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2, et du potentiel chimique standard $\mu^\circ_{2,x,\infty}$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires ;

   (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.

2. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à $25\,^\circ\mathrm{C}$ vaut $s = 1{,}36 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu^{0,\mathrm{aq}}_{2,c,\infty}$ et $\mu^{0,\mathrm{aq}}_{2,x,\infty}$. On pose $\mu^{0,s}_{\mathrm{I_2}} = 0\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$.

3. On réalise, à $25\,^\circ\mathrm{C}$, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane $\mathrm{CCl_4}$, non miscible à l'eau.

   — La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $c_{2,\mathrm{org}} = 7{,}40 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

   — La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On titre $V_s = 100{,}0\,\mathrm{mL}$ de cette solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $\mathrm{Na_2S_2O_3}$ de concentration égale à $1{,}24 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

   L'équivalence de la réaction de dosage $\mathrm{I_2 + 2\,{S_2O_3}^{2-} \rightarrow 2\,I^- + {S_4O_6}^{2-}}$ est observée à $V_{\text{éq}} = 13{,}7\,\mathrm{mL}$.

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

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

4. Calculer la solubilité du diiode dans $\mathrm{CCl_4}$, à $25\,^\circ\mathrm{C}$.