

APPLICATION DU DEUXIÈME PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Tester les bases

Exercice T2.1 : expression de potentiels chimiques ★☆☆

Dans chaque cas, donner l'expression du potentiel chimique associé.

- Vapeur d'eau dans l'air à 25 °C sous pression atmosphérique (1013 hPa).
- Éther diéthylique lors de l'extraction de l'acide benzoïque à 25 °C sous la pression standard.
- Acide benzoïque (noté A) dans chaque phase lors de l'extraction précédente.
- Glace dans le congélateur à -6 °C sous la pression standard.

Exercice T2.2 : évolution du potentiel chimique ★★☆

Le méthanol liquide a une masse volumique de 0,79 g.cm⁻³.

- Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol liquide pour une variation de pression de 1 mbar, à 25 °C (à partir de $P = 1$ bar).
- Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol gazeux, à 25 °C pour la même variation de pression. Le méthanol gazeux est assimilé à un gaz parfait.
- Comparer les résultats des questions 1 et 2.

S'entraîner

Exercice T2.3 : diiode (Grand classique) ★☆☆

Dans cet exercice, on considère les solutés très dilués.

- La solubilité du diiode solide dans l'eau pure à 25 °C vaut $s = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la valeur du potentiel chimique standard à dilution infinie du diiode dans l'eau $\mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^\circ$. On précise que $\mu_{\text{I}_2(\text{s})}^\circ = 0$.

On réalise maintenant, à 25 °C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase organique constituée de tétrachlorométhane CCl₄ non miscible à l'eau.

Les concentrations sont alors mesurées :

$$[\text{I}_2(\text{org})] = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{I}_2(\text{aq})] = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Montrer que les concentrations de diiode dans les deux solvants vérifient la relation :

$$\frac{[\text{I}_2(\text{aq})]}{[\text{I}_2(\text{org})]} = P$$

où P est le coefficient de partage de I₂ entre les deux solvants. Préciser l'expression de P et indiquer les variables dont il dépend.

- Déduire de la question précédente la valeur de la solubilité s' du diiode solide dans CCl₄ à 25 °C.

Exercice T2.4 : états physiques du carbone (Grand classique) ★★☆☆

Le carbone existe à l'état solide sous deux variétés allotropiques principales : le graphite et le diamant. On rappelle que la masse molaire du carbone est de 12,01 g · mol⁻¹.

- Calculer les volumes molaires $V_{m,i}^*$ (supposé indépendant de la pression) du carbone graphite et du carbone diamant.
- Exprimer le potentiel chimique d'un corps pur condensé μ^* en fonction de son potentiel chimique standard $\mu^\circ(T)$, de son volume molaire V_m^* , de sa pression p ainsi que de la pression standard.
- Sous quelle pression faut-il opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant à partir du carbone graphite?

Données à 298 K :

espèce	$\mu^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
graphite	0	2260
diamant	2,87	3513

Exercice T2.5 : potentiel chimique d'un mélange (5/2) ★★★

On considère un système physico-chimique contenant n espèces (A_1, A_2, \dots, A_n) en phase liquide.

1. Rappeler la définition du potentiel chimique μ_i de l'espèce A_i de ce système. De quels facteurs dépend cette grandeur ?
2. Si le mélange étudié est idéal, le potentiel chimique μ_i a alors pour expression :

$$\mu_i(T, x_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln(x_i)$$

où x_i est la fraction molaire de l'espèce A_i .

Quelle est la signification du terme $\mu_i^*(T)$?

3. On réalise, à 0 °C, un mélange équimassique de masse totale égale à 500 g de deux hydrocarbures liquides à chaîne linéaire : l'hexane et l'heptane.
 - (a) Indiquer les formules moléculaires et les masses molaires de ces espèces.
 - (b) Ce mélange peut-il être *a priori* considéré comme idéal ?
4. Lors du mélange précédent, il y a une variation $\Delta G_{\text{mélange}} = G^{\text{mélange}} - G^{\text{pur}}$ de l'enthalpie libre et une variation $\Delta S_{\text{mélange}} = S^{\text{mélange}} - S^{\text{pur}}$ de l'entropie du système. G^{pur} et S^{pur} sont respectivement l'enthalpie libre et l'entropie de l'espèce lorsqu'elle est seule dans sa phase.
 - (a) Calculer, en indiquant l'unité, la valeur de $\Delta G_{\text{mélange}}$.
 - (b) Même question pour $\Delta S_{\text{mélange}}$.
 - (c) Pouvait-on prévoir les variations respectives de ces quantités ? Justifier.
5. On réalise une série de mélanges d'hexane et d'heptane, chaque mélange contenant la même quantité totale n .
 - (a) Montrer que l'entropie de mélange passe par un maximum en fonction de la composition.
 - (b) Déterminer la composition du mélange correspondant à ce maximum.

Exercice T2.6 : Masse molaire d'une protéine

(Grand classique) ★★★☆

On a mesuré à 293 K, la pression osmotique d'une solution aqueuse de protéine à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'aide d'un dispositif identique à celui présenté dans le cours. La différence de hauteur du liquide dans les deux compartiments vaut $h = 4,1 \text{ cm}$. En déduire la masse molaire de la protéine.

Données : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice T2.7 : des pâtes à l'eau de mer? ★★★☆

Calculer la pression à laquelle il faut se placer pour que l'eau de mer bouille à la même température que l'eau pure à pression atmosphérique.

Données :

- L'eau de mer contient environ 35 g de chlorure de sodium par litre.
- $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{\text{NaCl}} = 58,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$