



MP*

Application du second principe de la thermodynamique à la transformation chimique

Exercice 1 Équilibre de l'eau pure sous deux phases

Un système est constitué par une mole d'eau liquide et une mole d'eau vapeur à $T = 298\text{ K}$ et $p = p^\circ$.

1. Ce système est-il à l'équilibre? Si non, prévoir le sens d'évolution.
2. Calculer la pression de vapeur saturante de l'eau à $T = 298\text{ K}$.

Données : $\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}(g)}(298\text{ K}) = -228,6\text{ kJ/mol}$ et $\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}(l)}(298\text{ K}) = -237,2\text{ kJ/mol}$.

Exercice 2 Solubilité du diiode

On considère une solution diluée idéale formée d'un unique soluté de concentration c_2 dans un solvant. On néglige l'influence de la pression sur l'expression des potentiels chimiques.

1. Donner l'expression 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.
2. Donner également l'expression 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.
3. Donner l'expression 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.
4. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C vaut $s = 1,36 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard dans l'eau du diiode $\mu^\circ_{2,c,\infty}$ et $\mu^\circ_{2,x,\infty}$. On pose $\mu^\circ_{I_2} = 0\text{ J/mol}$

On réalise, à 25°C , un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase organique constituée de tétrachlorure de méthane CCl_4 non miscible à l'eau.

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

La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. $100,0\text{ mL}$ de cette solution préalablement séparée de la phase organique sont titrés par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de concentration $1,24 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$.

L'équivalence est obtenue pour $V_{eq} = 13,7\text{ mL}$

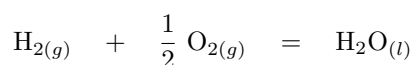
5. Déterminer la concentration $c_{2,aq}$ du diiode dans la phase aqueuse.
6. À partir des résultats obtenus, calculer $\mu^\circ_{2,c,\infty}$ le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 à 25°C .
7. Calculer la solubilité du diiode dans la phase organique.

Données : $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,52\text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09\text{ V}$

Exercice 3 Pile à combustible

L'une des technologies permettant la production d'électricité tout en limitant l'émission de gaz indésirables est la pile à combustible.

On modélise l'évolution du système physico-chimique que constitue la pile par une transformation réversible isotherme à la température $T = 298\text{ K}$ et isobare à la pression $p = p^\circ$ dont l'équation de fonctionnement est :



Les transferts énergétiques algébriquement reçus par la pile sont considérés pour une mole d'eau produite :

- le travail électrique utile W_e ,



- le travail des forces de pression W_p ,
- le transfert thermique Q_p .

Les espèces chimiques composant la pile sont pris dans leur état standard à la température $T = 298 \text{ K}$.

1. Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à 298 K correspondant à la réaction de fonctionnement de la pile.
2. Exprimer $\Delta_r H^\circ$ en fonction des transferts thermiques reçus par la pile.

On rappelle que dans les conditions de fonctionnement de la pile, $\Delta_r G^\circ = W_e$.

3. En déduire le transfert thermique Q_p que la pile doit échanger avec le thermostat pour maintenir sa température constante. En déduire une difficulté technologique associée.

Le rendement maximal de cette pile est défini par $\eta = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$

4. Justifier cette expression, puis calculer le rendement η .

Données :

	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-242	0	0
S_m° en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	189	205	131

Exercice 4 Relation de Clapeyron

On considère une espèce chimique A pouvant exister pur sous deux phases.

$$A_{\varphi_1} = A_{\varphi_2}$$

On note $\mu_1^*(T, p)$ (resp. $\mu_2^*(T, p)$) le potentiel chimique de A pur dans la phase 1 (resp. 2) à la température T et à la pression p .

1. Exprimer l'équilibre de A sous deux phases en (T, p) et en $(T + dT, p + dp)$ et en déduire la relation

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,2}^* - S_{m,1}^*}{V_{m,2}^* - V_{m,1}^*}$$

où $S_{m,i}^*$ est l'entropie molaire de l'espèce i et $V_{m,i}^*$ est le volume molaire de l'espèce i ($i \in \{1, 2\}$).

2. En déduire la relation de Clapeyron :

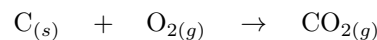
$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h = T(v_2^* - v_1^*) \frac{dp}{dT}$$

où v_i^* est le volume massique de l'espèce i ($i \in \{1, 2\}$) et $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ est l'enthalpie massique de changement d'état de φ_1 à φ_2 .

3. En déduire une propriété remarquable du diagramme (p,T) de l'eau.

Exercice 5 Variations de grandeurs thermodynamiques

On considère le système constitué d'une mole de dioxygène gazeux et de x mole de carbone solide ($x < 1$) à la température T et la pression p° . Il se produit la réaction isobare, isotherme suivante supposée totale :

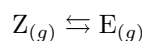


1. Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état initial et à l'état final en fonction des potentiels chimiques standard des espèces mises en jeu, de T et de x .
2. En déduire la variation d'enthalpie libre ΔG au cours de la transformation.
3. Exprimer alors la variation d'entropie du système ΔS au cours de la transformation en fonction des entropies molaires standard des espèces mises en jeu, de T et de x .
4. Exprimer de même la variation d'enthalpie du système ΔH au cours de la transformation en fonction des enthalpies molaires standard des espèces mises en jeu, de T et de x .

Exercice 6 Isomérisation du but-2-ène



On étudie la réaction du (Z)-but-2-ène en (E)-but-2-ène à 298 K sous 1 bar symbolisée par :



On dispose initialement de $n_0 = 1 \text{ mol}$ de Z.



1. Calculer $\Delta_r G^\circ$ pour cette réaction.
2. Donner l'expression de l'enthalpie libre du système en fonction de l'avancement ξ de la réaction, de n_0 , de T et des potentiels chimiques standard μ°_Z et μ°_E à la température $T = 298 \text{ K}$.
3. À l'aide d'un fichier écrit en langage python, tracer sur l'intervalle $]0, n_0[$, la représentation graphique de la fonction $f : \xi \mapsto G(\xi) - \mu^\circ_Z$.
4. Comment peut-on repérer sur la courbe l'avancement à l'équilibre? Proposer alors une fonction écrite en langage python qui permet de déterminer ξ_{eq} .
5. Que peut-on dire de $\Delta_r G$ lorsque l'équilibre est atteint? En déduire une valeur de ξ_{eq} et comparer à la valeur obtenue précédemment.

	(Z)-but-2-ène	(E)-but-2-ène
$\Delta_f H^\circ$ en kJ.mol^{-1}	-5,7	-10,0
S°_m en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	300,5	296,2

Exercice 7 Variétés du carbone

On donne à 298 K , $M_C = 12 \text{ g/mol}$, sous $p^\circ = 1 \text{ bar}$

	Enthalpie de combustion (kJ.mol^{-1})	Entropie molaire $\text{J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Masse volumique kg.m^{-3}
C diamant	-395,3	2,439	3513
C graphite	-393,4	5,694	2270

1. Déterminer $V_m(C_{(gr)})$ le volume molaire du carbone graphite et $V_m(C_{(d)})$ celui du carbone diamant.
2. Déterminer la différence d'enthalpie molaire entre le carbone graphite et le carbone diamant.
3. Quelle est la forme de carbone la plus stable à 298 K .
4. Commenter le fait qu'à température ambiante et pression atmosphérique on trouve dans la nature aussi bien du carbone diamant que du carbone graphite.

Aux fortes pressions, il n'est plus possible de négliger la compressibilité des phases condensées dans l'expression des activités. Il en résulte que le potentiel chimique d'une espèce en phase condensée soumis à des pressions élevées peut s'exprimer sous la forme $\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + V_m(p - p^\circ)$.

5. Estimer la pression à laquelle les deux formes cristallines sont en équilibre à 298 K . Par quelle méthode peut-on produire du diamant synthétique?