

Exercice 1 :**Dosage pH-métrique de l'acide phosphorique dans une boisson .**

Q1. La concentration des solutions de soude peut évoluer au cours du temps suite au phénomène de carbonatation (réaction entre HO^- et $\text{CO}_2(\text{dissous})$ qui conduit à des ions carbonate CO_3^{2-} : $\text{CO}_2 \text{ dissous} + 2\text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) ..

Ainsi la concentration en ions hydroxyde peut évoluer au cours du temps .

Q2. L'électrode de verre combinée à laquelle il est fait référence est constituée

- 1) d'une électrode de verre , **électrode de mesure** (ou électrode indicatrice) dont le potentiel dépend du pH
- 2) d'une **électrode de référence** , électrode AgCl/Ag dont le potentiel est connu et **constant**

Remarque : si on n'utilise pas l'électrode combinée on relie aux pH-mètre deux électrodes : l'électrode de verre simple et l'électrode au calomel saturé (ECS) qui sert de référence

Avant toute mesure de pH , il est nécessaire **d'étalonner** le pH-mètre .

Q3 Le premier saut de pH correspond vraisemblablement au dosage de la première acidité de l'acide phosphorique selon $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

La relation à l'équivalence s'écrit alors $n(\text{HO}^-) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)$ soit $C_{\text{NaOH}} V_{\text{eq}} = C V$

Application numérique $C = 0,05 \times 9,4 / 100$; **$C = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$**

Q4. A partir d'acide phosphorique seul , la deuxième équivalence correspondrait au dosage de sa deuxième acidité c'est-à-dire de H_2PO_4^- selon $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

La relation à l'équivalence s'écrit $n(\text{HO})_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$

Or $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)_{\text{initial}}$ d'où $C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) = C V = C_{\text{NaOH}} V_{e1}$

On devrait donc avoir $V_{e2} = 2 V_{e1}$

Cette relation n'est pas vérifiée : le deuxième volume équivalent est égal à 21 mL

Q5. $\text{CO}_2(\text{aq})$ a des propriétés acides , il faut donc en tenir compte lors du dosage . On est ramené au dosage d'un mélange de polyacides .

Lors de l'introduction de soude , toutes les réactions possibles sont :

- (1) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = K_{a1}/K_e = 10^{14-2,1} = 10^{11,9}$
- (2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = K_{a2} / K_e = 10^{14-7,2} = 10^{6,8}$
- (3) $\text{HPO}_4^{2-} + \text{HO}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = K_{a3} / K_e = 10^{14-12,1} = 10^{1,8}$

(4) $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{HO}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ $K^\circ = K_{a1}/K_e = 10^{14-6,4} = 10^{7,6}$

(5) $\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $K^\circ = K_{a2} / K_e = 10^{14-10,3} = 10^{3,7}$

En se basant sur les valeurs des constantes d'équilibre , on peut prévoir que

- la réaction (3) n'est pas quantitative : la troisième acidité de l'acide phosphorique ne peut pas être dosée .
- la réaction (1) se fait en premier et seule (ce qui confirme le calcul de la question précédente) et on retrouve le même volume équivalent V_{e1}
- les réactions (2) et (4) se produisent ensuite simultanément .

A la deuxième équivalence la relation s'écrit alors $C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) = n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + n(\text{CO}_2(\text{aq}))$

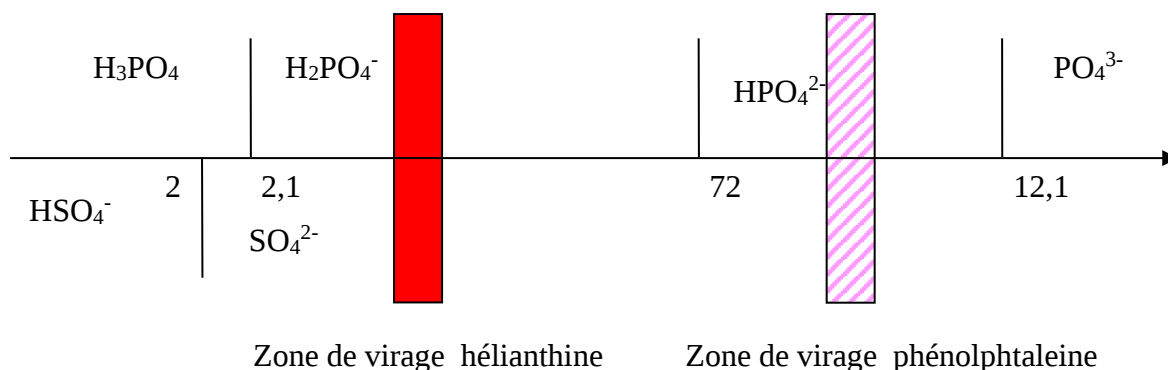
Avec $n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) = C_{\text{NaOH}} V_{e1}$ d'où $C_{\text{NaOH}} V_{e2} = 2 C_{\text{NaOH}} V_{e1} + n(\text{CO}_2(\text{aq}))$

Ainsi on aura $V_{e2} > 2 V_{e1}$

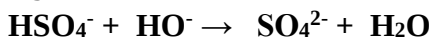
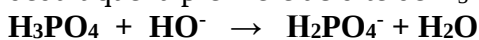
Remarque : le dosage de HCO_3^- selon la réaction (5) suppose que l'on atteigne un pH où les ions carbonate constituent l'espèce majoritaire, c'est à dire $\text{pH} > \text{pK}_{a+1} = 11,3$: ce pH n'est pas atteint, on ne dose donc pas cette espèce.

Obtention de l'acide phosphorique

Q6. le virage d'un indicateur coloré se produit pour un pH situé dans la zone de virage. Pour déterminer les réactions de dosage on détermine donc les espèces majoritairement présente dans la zone de virage des indicateurs : on revient aux domaines de prédominance des espèces :

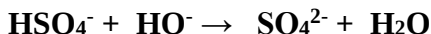
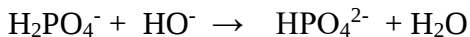
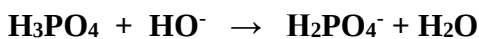


Au virage de l'hélianthine, on se trouve dans le domaine de prédominance de H₂PO₄⁻ et de SO₄²⁻. On en déduit que la première acidité de H₃PO₄ et les deux acidités de H₂SO₄ ont été dosées selon les réactions



La relation à l'équivalence s'écrit $C_{\text{NaOH}} V_{e1} = n (\text{H}_3\text{PO}_4) + 2 n (\text{H}_2\text{SO}_4)$
(les nombres de moles sont ceux contenus dans l'échantillon dosé)

Au virage de la phénolphtaleine, on se trouve dans le domaine de prédominance de HPO₄²⁻ et de SO₄²⁻. On en déduit que les deux premières acidités de H₃PO₄ et les deux acidités de H₂SO₄ ont été dosées selon les réactions



La relation à l'équivalence s'écrit $C_{\text{NaOH}} V_{e2} = 2n (\text{H}_3\text{PO}_4) + 2 n (\text{H}_2\text{SO}_4)$

Q7. Soit N le nombre de moles d'acide sulfurique initialement introduit ; ce que l'on dose est l'excès de cet acide, c'est-à-dire celui qui n'a pas réagi sur le phosphate tricalcique.

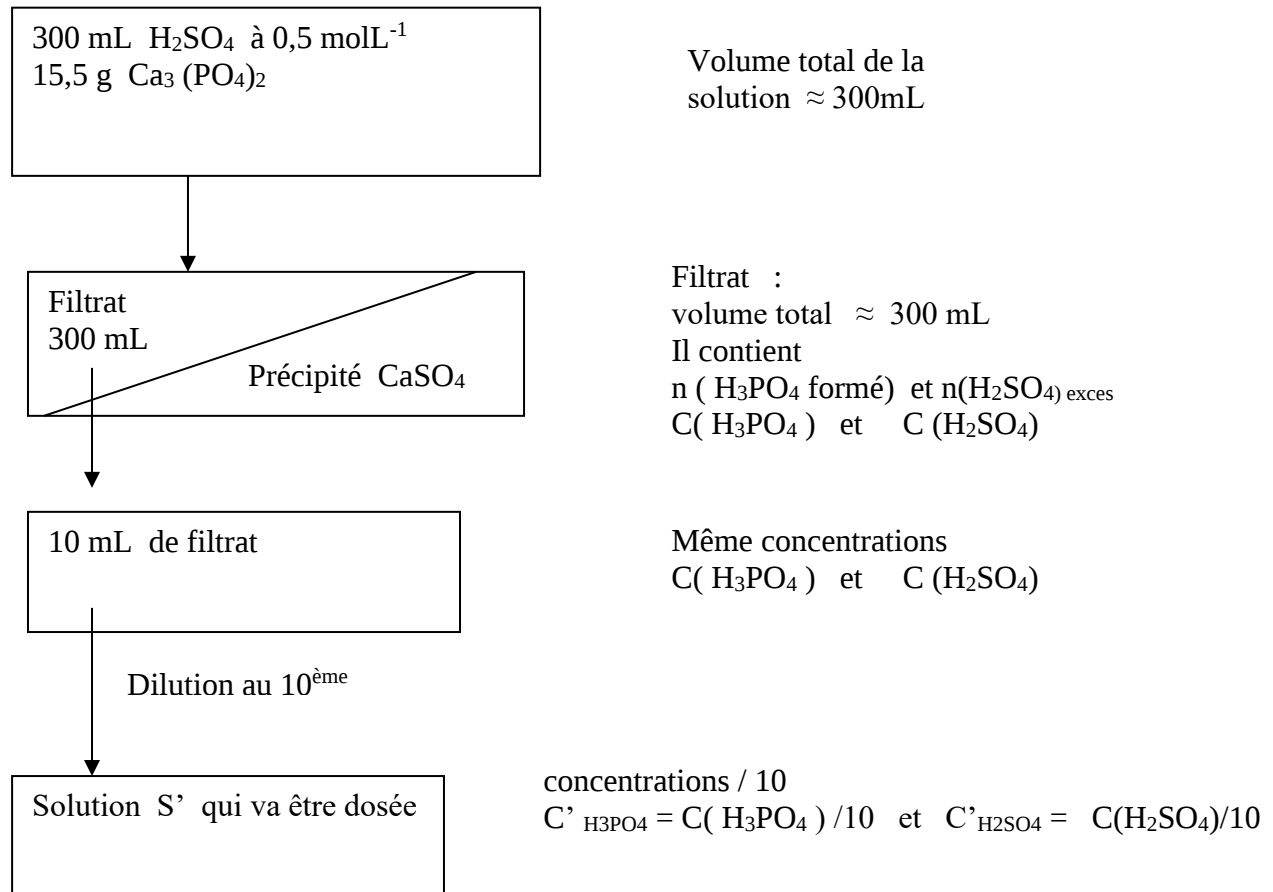
En se référant à la stoechiométrie de la réaction de formation de l'acide phosphorique : on a

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ excès}) = N - (3/2) n(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}) \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = N - 3 \xi, \quad n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2\xi$$

$$\text{D'où } r = \frac{3n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}}{2n_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ initial}}} = \frac{3n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}}{2N} = \frac{3n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}}{2n_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ excès}} + 3n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}}$$

On voit que r est indépendant de N, nombre de moles initial de H₂SO₄

Les valeurs de $n(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ excès})$ et $n(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé})$ se déduisent du dosagepour le calcul attention aux dilutions réalisées



Soit $V = 20,0 \text{ mL}$ le volume de la solution S' dosée. les deux relations à l'équivalence précédentes se réécrivent :

$$C_{\text{NaOH}} V_{e1} = n(\text{H}_3\text{PO}_4) + 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (C'_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 2 C'_{\text{H}_2\text{SO}_4}) V$$

$$C_{\text{NaOH}} V_{e2} = 2 n(\text{H}_3\text{PO}_4) + 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 C'_{\text{H}_3\text{PO}_4} + 2 C'_{\text{H}_2\text{SO}_4}) V$$

$$\text{On en déduit } C'_{\text{H}_3\text{PO}_4} V = C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) \quad \text{et} \quad 2 C'_{\text{H}_2\text{SO}_4} V = C_{\text{NaOH}} (2V_{e1} - V_{e2})$$

$$\text{D'où } C_{\text{H}_3\text{PO}_4} V = 10 C'_{\text{H}_3\text{PO}_4} V = 10 C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) \quad \text{et} \quad 2 C_{\text{H}_2\text{SO}_4} V = 10 C_{\text{NaOH}} (2V_{e1} - V_{e2})$$

Et finalement

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}) = 300 C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \quad \text{et} \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 300 C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

D'où l'expression du rendement

$$r = \frac{3n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}}{2n_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ excès}} + 3n_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ formé}}} = \frac{3 \cdot 300 \cdot 10 C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) / V}{300 \cdot 10 C_{\text{NaOH}} (2V_{e1} - V_{e2}) / V + 3 \cdot 300 \cdot 10 C_{\text{NaOH}} (V_{e2} - V_{e1}) / V}$$

$$r = \frac{3(V_{e2} - V_{e1})}{(2V_{e1} - V_{e2}) + 3(V_{e2} - V_{e1})}$$

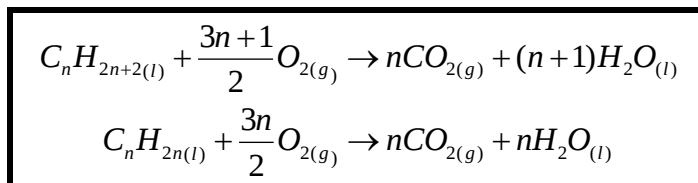
$$r = \frac{3(V_{e2} - V_{e1})}{2V_{e2} - V_{e1}} = 0,86 \text{ ou } 86\%$$

Ce rendement est indépendant de N

Exercice 2 : (Extrait X PC, 2018)

A.I. Formation anthropique des oxydes d'azote

1. En respectant la conservation des éléments chimiques :



Remarque : Un hydrocarbure est un corps composé à base de carbone et d'hydrogène seulement

2. Lors de l'épreuve, la calculatrice était interdite

A partir des valeurs fournies, on obtient :

n	5	6	7	8
$\Delta_c H^\circ$ (alcane) kJmol^{-1}	- 3509	- 4160	- 4817	-5470
$\Delta_c H^\circ$ (alcène) kJmol^{-1}	- 3350	-4003	- 4657	- 5313
Δ_c (n) kJmol^{-1}	159	157	160	157

Commentaires :

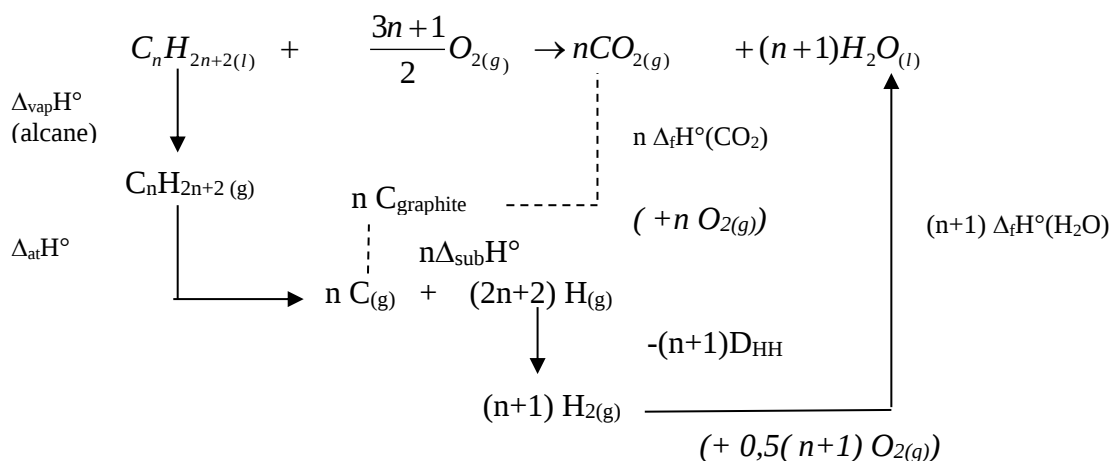
Quelle que soit la valeur de n, Δ_c (n) > 0 : la combustion de l'alcane est plus exothermique que celle de l'alcène

On peut considérer que la valeur de Δ_c (n) quasiment indépendante de n, avec une **valeur moyenne de + 158 kJmol^{-1}**

3. On décompose les réactions de combustion en fonction des réactions pour lesquelles les enthalpies standard de formation sont fournies :

- Enthalpie standard de vaporisation de l'alcane $C_n H_{2n+2(l)} \rightleftharpoons C_n H_{2n+2(g)}$
- Enthalpie standard de formation de l'eau liquide : $H_{2(g)} + 0,5 O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2 O_{(l)}$

Ne pas oublier que les enthalpies de dissociation concernent les espèces à l'état gazeux



Avec $\Delta_{at}H^\circ = (2n+2) D_{CH} + (n-1) D_{CC}$

Soit finalement

$$\Delta_c H^\circ(\text{alcane}) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{alcane}) + (2n+2) D_{CH} + (n-1) D_{CC} - n \Delta_{\text{sub}} H^\circ(C) - (n+1) D_{HH} + n \Delta_f H^\circ(CO_2) + (n+1) \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

De même, pour l'alcène, on aurait :

$$\Delta_c H^\circ(\text{alcène}) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{alcène}) + 2n D_{CH} + (n-2) D_{CC} + D_{C=C} - n \Delta_{\text{sub}} H^\circ(C) - n D_{HH} + n \Delta_f H^\circ(CO_2) + n \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

On en déduit :

$$\Delta_c(n) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{alcène}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{alcane}) - 2 D_{CH} - D_{CC} + D_{C=C} + D_{HH} - \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

$$\Delta_c (n) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2n}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ(C_n H_{2n+2}) - 2 D_{\text{CH}} - D_{\text{CC}} + D_{\text{C=C}} + D_{\text{HH}} - \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

Remarque : la méthode de calcul proposée et en particulier le cycle associé à la réaction de combustion ne sont pas la seule méthode correcte .

4. Les molécules d'hydrocarbures sont apolaires : les seules forces intermoléculaires sont des forces de **London** (dipôle instantané – dipôle induit)

Ces interactions faibles permettent d'interpréter les faibles valeurs des enthalpies de vaporisation .

1) Que ce soit pour les alcanes ou pour les alcènes , l'enthalpie de vaporisation augmente avec la valeur de n conformément à la règle générale : l'enthalpie de vaporisation augmente avec la masse molaire .

Cette évolution est également une conséquence de la **polarisabilité** qui augmente avec la longueur de chaîne .

2) Pour une valeur de n , on observe $\Delta_{\text{vap}} H (C_n H_{2n+2}) > \Delta_{\text{vap}} H (C_n H_{2n})$, ce qui suppose que les interactions sont plus fortes pour les alcanes .

Les différences entre alcène et alcane associés à la même valeur de n sont

- La présence ou non d'une double liaison C=C , liaison plus polarisable qu'une simple , ce qui aurait pour effet d'augmenter l'énergie de vaporisation des alcènes

- un nombre différent de liaison C-H ; l'alcane en a deux de plus ; ce qui aurait pour effet d'augmenter la polarisabilité et donc l'énergie de vaporisation de l'alcane . Il semblerait que ce facteur soit décisif .

5. En introduisant l'approximation $\Delta_{\text{vap}} H (C_n H_{2n+2}) \approx \Delta_{\text{vap}} H (C_n H_{2n})$, on obtient :

$$\Delta_c (n) = - 2 D_{\text{CH}} - D_{\text{CC}} + D_{\text{C=C}} + D_{\text{HH}} - \Delta_f H^\circ(H_2O)$$

Cette expression est effectivement indépendante de n .

On peut noter que cette observation est compatible avec le fait que les quantités de CO₂ dégagées sont identiques pour l'alcène et l'alcane de même longueur de chaîne carbonée et que la différence de quantité d'eau libérée ne dépend pas de n .

En utilisant les grandeurs standard de formation et la règle de Hess , on peut exprimer les enthalpies standard de combustion selon

$$\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2}) = n \Delta_f H^\circ(CO_2) + (n+1) \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2})$$

$$\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n}) = n \Delta_f H^\circ(CO_2) + n \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n})$$

$$D'où \Delta_c(n) = - \Delta_f H^\circ(H_2O_{(l)}) - \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n}) + \Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2})$$

6. A. N. en utilisant les enthalpies de dissociation $\Delta_c (n) = 154 \text{ kJmol}^{-1}$

Suite de l'exercice :

La température de flamme adiabatique est la température atteinte par le milieu lorsque l'on introduit un mélange stœchiométrique d'hydrocarbure et de dioxygène initialement à 298 K si la transformation se fait de manière adiabatique isobare à la pression atmosphérique approximée à 1 bar.

A.I.7. Justifier que le signe de Δ_c n'est pas cohérent *a priori* avec le fait que la température de flamme d'un alcène est plus grande que celle de son homologue saturé.

Le calcul complet de la température de flamme est donc nécessaire pour comprendre l'origine de cette différence.

A.I.8. En effectuant un bilan calorimétrique, exprimer la température de flamme de l'alcane C_nH_{2n+2} dans l'air en fonction de l'enthalpie standard de la réaction de combustion $\Delta_c H^\circ(C_nH_{2n+2})$ à 298 K, des capacités thermiques molaires des différents constituants $C_{m;Z}$, supposées indépendantes de la température, et de l'enthalpie standard de vaporisation de l'eau $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(H_2O)$ à sa température de vaporisation $T_{\text{vap}}(H_2O)$ sous 1 bar. On rappelle que l'air est approximativement constitué de dioxygène et de diazote dans un rapport 1 : 4.

A.I.9. Exprimer de même la température de flamme adiabatique pour l'alc-1-ène C_nH_{2n} .

A.I.10. Comparer ces deux expressions et conclure quant à l'origine physico-chimique de la différence entre les températures de flamme.

Données hermodynamiques à 298 K

- Enthalpie standard de dissociation de liaison (kJ.mol^{-1})

$D(C - C)$	$D(C - H)$	$D(C = C)$	$D(H - H)$
346	412	602	436

- Enthalpie et entropie standard de formation :

	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-393,5	-285,8	-241,8	
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	213,8	69,9	188,8	205,0

	$N_2(g)$	$NO(g)$	$NO_2(g)$	$N_2O_3(g)$	$NH_3(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$		90,3	33,1	82,8	-45,9
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	191,5	210,7	240,0	308,5	192,8

- Capacité thermique molaire (à pression constante)

	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$	$N_2(g)$
$C_m (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	37,1	75,3	33,6	29,4	29,1

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Vaporisation de l'eau : $T_{\text{vap}} = 100^\circ \text{C}$ et $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 40,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Correction

7. $\Delta_c(n) > 0$ équivaut à $\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n}) > \Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2})$. Or ces grandeurs sont négatives, on en déduit que la combustion de l'alcane est plus exothermique que celle de l'alcène, ce qui conduit a priori à une augmentation de température du milieu plus importante à partir de l'alcane.

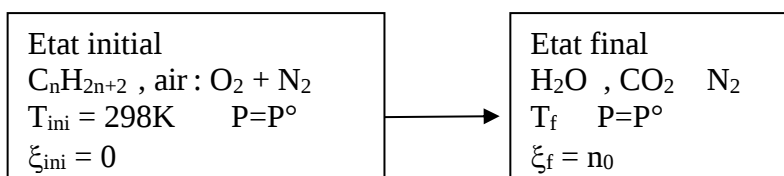
8. Calcul analogue à celui du cours, très classique :

① Position du pb

On note n_0 la quantité de matière d'alcane. Le dioxygène et l'hydrocarbure ayant été introduits en proportions stoechiométriques, les quantités de matière de O_2 et N_2 sont respectivement :

$$n(O_2) = \frac{3n+1}{2} n_0 \quad \text{et} \quad n(N_2) = 4n(O_2) = 4 \frac{3n+1}{2} n_0 = (6n+2)n_0$$

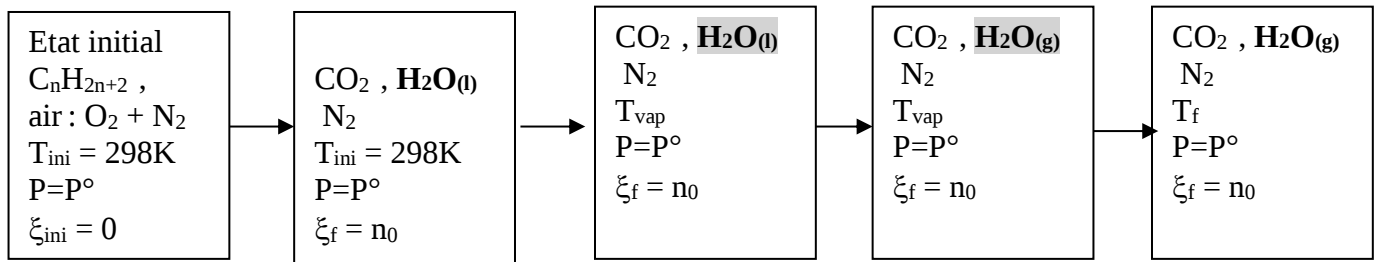
La transformation envisagée peut être modélisée selon :



Cette transformation est réalisée à pression constante . aussi d'après le premier principe : $Q = \Delta H$.
Par ailleurs elle est adiabatique : $Q = 0$, soit $\Delta H = 0$.

L'objectif de ce qui suit est d'exprimer ΔH en fonction de la température de flamme cherchée .
H étant une fonction d'état , sa variation est indépendante du chemin suivi : on envisage un chemin fictif constitué d'étapes pour lesquelles on sait exprimer ΔH , ce qui revient à ne faire varier qu'une seule variable à la fois.

....la difficulté essentielle ici est que la température de flamme est vraisemblablement supérieure à la température de vaporisation de l'eau (hypothèse suggérée par la présence de $\Delta_{vap}H^\circ$...) et que donc il faut inclure sur le chemin fictif une étape au cours de laquelle se produira le changement d'état pour l'eau , changement qui ne peut être réalisée qu'à la température de vaporisation de l'eau sous la pression considérée
En conclusion , on propose le chemin fictif suivant :



On a alors $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

Avec $\Delta H_1 = n_0 \Delta_r H^\circ$ transformation chimique à T et P constantes

$\Delta H_2 = \sum n_i C_{pi}^\circ (T_{vap} - T_{ini})$ transformation physique
 $\sum n_i C_{pi}^\circ = n n_0 C_p^\circ (CO_2) + (n+1) n_0 C_m^\circ (H_2O(l)) + (6n+2) n_0 C_m^\circ (N_2)$

$\Delta H_3 = (n+1) n_0 \Delta_{vap} H$ vaporisation de l'eau

$\Delta H_4 = \sum n_i C_{mi}^\circ (T_f - T_{vap})$ transformation physique
 $\sum n_i C_{mi}^\circ = n n_0 C_m^\circ (CO_2) + (n+1) n_0 C_m^\circ (H_2O(g)) + (6n+2) n_0 C_m^\circ (N_2)$

$$\Delta H_2 + \Delta H_4 = [n n_0 C_p^\circ (CO_2) + (6n+2) n_0 C_m^\circ (N_2)] (T_f - T_{ini}) + (n+1) n_0 C_m^\circ (H_2O(l)) (T_{vap} - T_{ini}) + (n+1) n_0 C_m^\circ (H_2O(v)) (T_f - T_{vap})$$

En écrivant $\Delta H = 0$, on obtient l'équation vérifiée par T_f :

$$T_f = T_i \frac{(6n+2)C_{mN_2} + nC_{mCO_2} + (n+1)C_{mH_2O(l)}}{(6n+2)C_{mN_2} + (n+1)C_{mH_2O(v)} + nC_{mCO_2}} - \frac{\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2}) + (n+1)\Delta_{vap} H^\circ}{(6n+2)C_{mN_2} + (n+1)C_{mH_2O(v)} + nC_{mCO_2}} + \frac{(n+1)T_{vap} [-C_{mH_2O(l)} + C_{mH_2O(v)}]}{(6n+2)C_{mN_2} + (n+1)C_{mH_2O(v)} + nC_{mCO_2}}$$

►► Si on ajoute l'approximation « C_m indépendantes de T » , ce qui conduit à l'approximation $C_m (H_2O(l)) \approx C_m (H_2O(v))$

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2}) + (n+1)\Delta_{vap} H^\circ}{(6n+2)C_{mN_2} + (n+1)C_{mH_2O} + nC_{mCO_2}}$$

Remarque : l'approximation $C_m (H_2O(l)) \approx C_m (H_2O(v))$ est plutôt grossière .

9. En adoptant une démarche analogue , on obtient :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n}) + n\Delta_{vap} H^\circ}{6nC_{mN_2} + nC_{mH_2O} + nC_{mCO_2}}$$

10. A l'origine de la différence entre les deux expressions obtenues pour l'alcane et l'alcène , on trouve

► Au niveau du numérateur :

- la différence entre les enthalpies de combustion
- l'enthalpie de vaporisation de l'eau .

Or , à partir des valeurs fournies , on peut évaluer l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 298K :

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ = \Delta_f H^\circ (H_2O_v) - \Delta_f H^\circ (H_2O_l) = 44 \text{ kJmol}^{-1} : \text{supposée dans la suite indépendante de } T$$

$$\text{Et } \Delta_c H^\circ (C_n H_{2n}) - \Delta_c H^\circ (C_n H_{2n+2}) \approx 154 \text{ kJmol}^{-1}$$

Alors , si on ne tient compte que de ce numérateur (ce qui revient à négliger la variation au niveau du dénominateur) , on obtient

$$T_f(C_n H_{2n+2}) - T_f(C_n H_{2n}) = \frac{-\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2}) + \Delta_c H^\circ(C_n H_{2n}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ}{D} = \frac{(154 - 44) \cdot 10^3}{D}$$

Ce qui conduirait à $T_f(C_n H_{2n+2}) - T_f(C_n H_{2n}) > 0$, résultat inverse à celui observé

► Au niveau du dénominateur : La différence au niveau des quantités de matière

$$D(\text{alcane}) - D(\text{alcène}) = C_m(H_2O) + 2 C_m(N_2) > 0 , \text{ d'où } 1/D(\text{alcane}) < 1/D(\text{alcène})$$

Alors en considérant comme négligeable la variation du numérateur entre alcane et alcène , on obtient $T_f(\text{alcane}) < T(\text{alcène})$

En conclusion on peut dire que le facteur essentiel est le dénominateur fonction de capacités thermiques .

Intuitivement , on peut dire que lors de la combustion d'alcane , il y a une quantité de matière à chauffer plus grande pour l'alcane que pour l'alcène , d'où une température finale plus faible pour l'alcane...

Exercice 3 :**Première partie : Interaction de déplétion****1.1 Potentiel chimique d'un soluté non chargé en solution – Pression osmotique****Q1.** Conformément aux identités thermodynamiques vues en cours

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN$$

avec μ : potentiel d'une particuleRemarque : La notation $G(T, P, N)$ signifie que la fonction G est une fonction des variables T , P et N et il est rappelé que G a une différentielle exacte**Q2.** Le potentiel chimique est défini à partir de la relation

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}$$

Ceci est une conséquence de G différentielle exacte, d'où le libellé de la question « en déduire »....

$$\text{Q3 On a } \left(\frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,P}, \text{ soit } \left(\frac{\partial \mu(T, P)}{\partial P} \right)_T = v(T, P)$$

*théorème des dérivées croisées ou théorème de Scharwtz***Q4.** Cette expression est correcte à condition que le soluté dans la solution ait un comportement analogue à celui correspondant à l'état choisi comme référence et associé à $\mu^*(T, P)$.**Q5.** Pour le système constitué uniquement de N_s particules de solvant, l'application de la relation d'Euler conduit à

$$G_0(T, P, N_s) = N_s \mu_s^*(T, P)$$

Q6. Le volume est une grandeur extensive donc on a $V_s = N_s v_s(V, P)$ **Q7.** A partir de l'indication donnée

$$G(T, P, N_s, N) = G(T, P, N_s, N=0) + \int_{N=0}^{N=N} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,N_s} dN$$

Or $G(T, P, N_s, N=0)$ est l'enthalpie libre du système ne contenant pas de soluté, c'est-à-dire du système constitué uniquement de solvant : $G(T, P, N_s, N=0) = G_0(T, P, N_s)$.Par ailleurs, par définition $\left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,N_s}$ = potentiel du soluté = $\mu = \mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{c}{c^\circ} \right)$

$$\text{Et } c = \frac{N}{V}$$

D'où

$$\begin{aligned} \int_{N=0}^{N=N} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,N_s} dN &= \int_{N=0}^{N=N} \left[\mu^*(T, P) + k_B T \ln \left(\frac{N}{V c^\circ} \right) \right] dN \\ &= \int_{N=0}^{N=N} [\mu^*(T, P) - k_B T \ln(V c^\circ)] dN + k_B T \int_{N=0}^{N=N} [\ln(N)] dN \\ &= [\mu^*(T, P) - k_B T \ln(V c^\circ)](N - 0) + k_B T \int_{N=0}^{N=N} [\ln(N)] dN \end{aligned}$$

primitive de $\ln N$: $N \ln N - N$ et $\lim_{N \rightarrow 0} (N \ln N - N) = 0$

Ainsi

$$\int_{N=0}^{N=N} \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P,NS} dN = [\mu^*(T,P) - k_B T \ln(Vc^\circ)](N-0) + k_B T (NLn - N)$$

En conclusion :

$$G(T,P,N_s,N) = G_0(T,P,N_s) + N\mu^*(T,P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{N}{Vc^\circ}\right) - N \right]$$

On retrouve bien la relation de l'énoncé .

Q8. Pour le système constitué de N_s particules de solvant et N particules de soluté , le potentiel chimique du solvant s'exprime, par définition selon $\mu_s = \left(\frac{\partial G}{\partial N_s} \right)_{T,P,N}$

On dérive l'expression établie à la question 7 par rapport à N_s sans oublier que l'on fait l'approximation $V = V_s = N_s v(T,P)$.

Dans l'expression de G , les seuls termes dépendant de N_s étant G_0 et $\ln(V) = \ln(N_s v(T,P))$; en utilisant les questions Q5 et Q6 :

$$\left(\frac{\partial G_0}{\partial N_s} \right)_{T,P,N} = \mu_s^*(T,P) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \ln N_s}{\partial N_s} \right)_{T,P,N} = \frac{1}{N_s}$$

On obtient alors

$$\mu_s(T,P) = \mu_s^*(T,P) - k_B T \frac{N}{N_s}$$

Q9. Si on considère le solvant pur , l'influence de la pression sur le potentiel est donnée par

$$\left(\frac{\partial \mu_s^*(T,P)}{\partial P} \right)_T = v_s(T,P) \quad \text{soit par intégration} \quad \mu_s^*(T,P') = \mu_s^*(T,P) + \int_P^{P'} v_s(T,P) dP$$

En supposant que le volume particulaire du solvant v_s est indépendant de P :

$$\mu_s^*(T,P') = \mu_s^*(T,P) + v_s(T)(P'-P)$$

La condition « potentiel du solvant en présence de soluté = potentiel du solvant pur » s'écrit $\mu^*(T,P') = \mu_s(T,P)$

$$\text{Soit} \quad \mu_s^*(T,P) + v_s(T)(P'-P) = \mu_s^*(T,P) - k_B T \frac{N}{N_s}$$

$$\text{On en déduit} \quad P'-P = -k_B T \frac{N}{N_s v_s(T)} = -k_B T \frac{N}{V_s(T)} = -k_B T c \quad \text{ou} \quad P' = P - k_B T c$$

$$\text{On pose} \quad \Pi = k_B T c : \quad P' = P - \Pi \quad \text{soit} \quad \mu_s^*(T,P - \Pi) = \mu_s(T,P)$$

Q10. Application numérique $T = 300K$, $c = 1/(120 \cdot 10^{-9})m^{-3}$

$$\Pi = 2,4 \text{ Pa}$$

On vérifie que $\Pi \ll P$

1.2. Interaction de déplétion

Q11. Pour le nouveau système considéré , le volume accessible au soluté (polymère) s'exprime selon $V = \text{Volume du solvant} - \text{Volume exclu}$ soit $V = V_s - V_{\text{exc}}$.

En reportant cette expression de V dans l'expression donnée à la question Q7 , on obtient l'expression attendue .

Q12. L'expression de G fait apparaître un terme $Ln(V_S - V_{exc}) = LnV_S + Ln\left(1 - \frac{V_{exc}}{V_S}\right)$

Pour $V_{exc} \ll V_S$, un développement limité au 1^{er} ordre conduit à $Ln(V_S - V_{exc}) \approx LnV_S - \frac{V_{exc}}{V_S}$

D'où

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{N}{c^\circ}\right) - N \right] - k_B T N \left[LnV_S - \frac{V_{exc}}{V_S} \right]$$

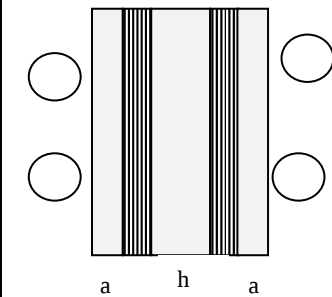
$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{N}{c^\circ V_S}\right) - N \right] + k_B T N \frac{V_{exc}}{V_S}$$

Et $N / V_S = c$: $G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{c}{c^\circ}\right) - N \right] + k_B T c V_{exc}$

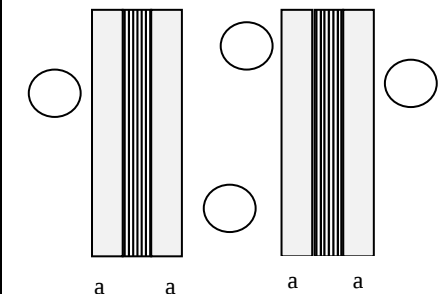
Q13.

Le volume disponible pour le solvant est situé entre et à l'extérieur des plaques, c'est dans ce volume que les particules de polymères sont susceptible de se trouver.

Plus précisément, **si $h < 2a$** , les polymères ne peuvent pas se trouver dans le volume entre les plaques ni à l'extérieur des plaques sur une distance a : **$V_{exc} = \Sigma (2a + h)$**



Si $h > 2a$, les polymères peuvent se trouver entre les plaques et le volume exclu ne peut se situer qu'au voisinage des plaques (aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur) : **$V_{exc} = 2 (\Sigma 2a) = \Sigma 4a$**



Q14. Si on reporte l'expression du volume exclu dans l'expression de G établie à la question Q12 :

$h < 2a$: $G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{c}{c^\circ}\right) - N \right] + k_B T c \Sigma (2a + h)$

$h > 2a$: $G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{c}{c^\circ}\right) - N \right] + k_B T c \Sigma 4a$

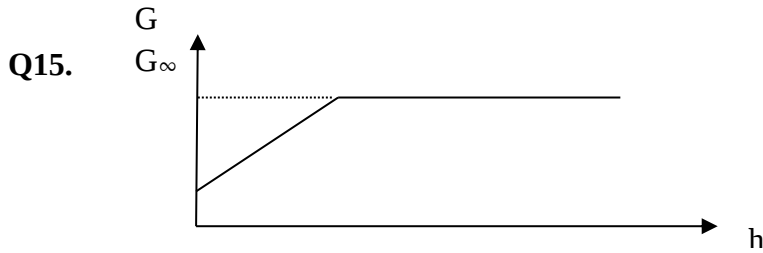
L'expression pour $h > 2a$ reste valable pour h très grand : il s'agit de G_∞ :

$$G_\infty = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{c}{c^\circ}\right) - N \right] + k_B T c \Sigma 4a$$

Alors pour $h < 2a$:

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[NLn\left(\frac{c}{c^\circ}\right) - N \right] + k_B T c \Sigma (2a + h)$$

$$= G_\infty + k_B T c \Sigma (h - 2a)$$



Q16. Pour un système thermodynamique, la condition d'évolution spontanée s'écrit $dG < 0$, autrement dit le système évolue spontanément dans le sens d'une diminution de G . Or les expressions de G montrent que G diminue lorsque h diminue.

Ainsi spontanément les deux plaques se rapprochent, ce qui se traduit par une interaction attractive.

Q17. On a $W_{\text{fourni}} = (G_{\infty} + k_B T c \Sigma (h_1 - 2a)) - (G_{\infty} + k_B T c \Sigma (h_2 - 2a)) = k_B T c \Sigma (h_1 - h_2)$

$k_B T c$: homogène à une pression (cf pression osmotique) et $\Sigma (h_1 - h_2)$ homogène à un volume.

Ainsi W_{fourni} homogène à "pression. volume", ce qui correspond bien au travail de force de pression (cf $-P_{\text{ext}} dV$)

Q18. On a vu que les deux plaques s'attiraient ; pour les séparer (passer de $h = 0$ à $h \rightarrow \infty$), il faut vaincre cette attraction et donc fournir de l'énergie : l'énergie de déplétion est positive.

$$E_{\text{déplétion}} = \text{travail fourni} = G(h \rightarrow \infty) - G(h=0) = G_{\infty} - G_0 + k_B T c \Sigma (0 - 2a) = + k_B T c \Sigma 2a = \Pi \Sigma 2a$$

Q19. Application numérique : $E_{\text{déplétion}} = 3,4 \cdot 10^{-9} \text{ J}$

Q20. L'entropie est reliée à l'enthalpie libre par la relation $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N,NS,h} = -S$

Pour $h > 2a$, on pose $\left(\frac{\partial G_{\infty}}{\partial T} \right)_{P,N,NS,h} = -S_{\infty}$

$$\begin{aligned} \text{Pour } h < 2a \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N,NS,h} &= \left(\frac{\partial G_{\infty}}{\partial T} \right)_{P,N,NS,h} + \left(\frac{\partial (k_B T c (h - 2a) \Sigma)}{\partial T} \right)_{P,N,NS,h} \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N,NS,h} &= -S_{\infty} + k_B c (h - 2a) \Sigma \end{aligned}$$

Conclusion : $(h - 2a)S$

$$h > 2a \quad S = S_{\infty} \quad \text{et} \quad h < 2a \quad S = S_{\infty} - k_B c \Sigma (h - 2a)$$

Q21. On a :

$$h < 2a \quad G(T, P, N, N_S, h) - G_{\infty} = k_B T c \Sigma (h - 2a) = -T (S - S_{\infty})$$

La variation d'enthalpie libre s'identifie donc uniquement à la variation d'entropie.