

Chapitre PHYS4 : Systèmes fermés de composition variable

Plan du chapitre :

I. L'enthalpie libre G et le potentiel chimique

1. Définitions
2. Variation d'enthalpie libre ΔG pour une transformation spontanée monobare et monotherme
3. Identité thermodynamique pour la fonction d'état G et critère d'évolution

II. Le potentiel chimique

1. Expression générale du potentiel chimique
2. Rappels : Activité d'un constituant physico-chimique
3. État de référence d'un constituant physico-chimique

III. Utilisation du potentiel chimique pour décrire un corps pur

1. Expression générale du potentiel chimique μ^* pour un corps pur quelconque
2. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur
3. Potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pur
4. Application à l'équilibre d'un corps pur sous deux phases

IV. Utilisation du potentiel chimique pour décrire l'évolution d'un mélange de constituants

1. Expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange
2. Relation d'Euler
3. Calcul d'une variation de potentiel chimique ou d'enthalpie libre lors d'un mélange
4. Calcul d'une variation d'enthalpie libre lors d'un transport de matière
5. Transfert de solvant à travers une membrane : osmose et pression osmotique

Capacités exigibles :

1. Relier la variation de l'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constantes.
2. Établir un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à T et P constantes en termes d'enthalpie libre.
3. Relier les grandeurs V , S et μ aux dérivées partielles de $G(T,P,n)$.
4. Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant un corps pur sous deux phases.
5. Traduire la condition d'équilibre par une égalité de potentiels chimiques.
6. Exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique en fonction des potentiels chimiques.
7. Exprimer l'activité d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution infiniment diluée.
8. Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée.

9. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique.
10. Interpréter un transport de matière à l'aide du potentiel chimique (partage entre deux solvants, diffusion membranaire, etc.).
11. Interpréter qualitativement le sens de transfert du solvant dans un processus osmotique en termes de potentiel chimique, la relation donnant la variation du potentiel chimique en fonction de la différence de pression étant fournie.
12. Exploiter la loi de Van't Hoff donnant la pression osmotique, son expression étant fournie.

Documents de cours

Document n°1 : Activité d'un constituant physico-chimique (SUP)	
Nature du constituant physico-chimique i	Expression de a_i
Constituant d'un mélange idéal en phase condensée	$a_i = x_i$
Soluté	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$
Gaz dans un mélange gazeux	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$
Solvant ou liquide pur ou solide pur	$a_i = 1$

Nature du constituant physico-chimique i	Expression de a_i
Constituant d'un mélange idéal en phase condensée	$a_i = x_i$
Soluté	$a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$
Gaz dans un mélange gazeux	$a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$
Solvant ou liquide pur ou solide pur	$a_i = 1$

C° est la concentration standard : $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$; P° est la pression standard : $P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Remarque pour un gaz pur : $a_i = \frac{P}{P^\circ}$ où P est la pression totale dans le système

Un **mélange idéal** correspond à un système monophasé où ont été mélangées des molécules de même type et de même taille, de façon à ce que les interactions entre corps identiques et corps différents soient de même nature et de même intensité.

Exemples : mélange benzène-toluène, mélange hexane-pentane ...

Document n°2 : État de référence d'un constituant

Le potentiel chimique d'un constituant i dans un état donné est exprimé par rapport au potentiel chimique de ce constituant dans un **état de référence** noté $\mu_i^{ref}(T, P)$.

Si la pression choisie dans l'état de référence est la **pression standard $P^\circ = 1$ bar**, cet état est alors qualifié d'**état standard de référence** et le potentiel chimique de référence est alors noté $\mu_i^0(T)$.

États de référence d'un constituant d'un mélange à T et P :

Constituant considéré	État de référence associé	Potentiel chimique de référence $\mu_i^{ref}(T, P)$
Constituant gazeux	gaz parfait pur de même formule chimique à T sous la pression standard $P^\circ = 1$ bar (= état standard de référence)	$\mu_{GP}^*(T, P^\circ) = \mu_{(GP)}^0(T)$
Constituant d'un mélange idéal en phase condensée	corps pur de même formule chimique à T et P	$\mu_{(cond)}^*(T, P)$
Pour une solution diluée d'un soluté dans un solvant :		
Solvant	solvant pur de même formule chimique à T et P	$\mu_{(solvant)}^*(T, P)$
Soluté	soluté supposé infiniment dilué à T et P, extrapolé à la concentration $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	$\mu_{(soluté)}^\infty(T, P)$

Remarque : le symbole * signifie « corps pur »

Document n°3 : Influence de la pression sur le potentiel chimique d'un corps pur

On considère ici un seul constituant, de quantité de matière notée n :

$$dG = VdP - SdT + \mu^* dn \quad \text{avec} \quad \mu^*(T, P) = \left(\frac{\partial G(T, P, n)}{\partial n} \right)_{T, P}$$

Or d'après le théorème de Schwartz : $\frac{\partial}{\partial P} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P, T} \right)_{T, n} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} \right)_{P, T}$

On peut donc écrire : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{P, T} = V_m^*$

où V_m^* est le **volume molaire** (= volume occupé par une mole du corps pur considéré)

En intégrant à température fixée, entre l'état standard (P°, T) et un état quelconque (T, P), on obtient l'**expression générale du potentiel chimique du corps pur** :

$$\mu^*(T, P) = \mu^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V_m^*(T, \Pi) d\Pi = \mu^0(T) + \int_{P^\circ}^P V_m^*(T, \Pi) d\Pi$$

Document n°4 : Volumes molaires de quelques corps purs
sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à $T = 298 \text{ K}$

Corps	Etat Physique	V_m^* ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Gaz Parfait	Gaz	24,80
$\text{CO}_2(\text{g})$	Gaz	22,30
$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$	Liquide	0,018
$\text{H}_2\text{O}(\text{sol})$	Solide	0,0196
$\text{CO}_2(\text{liq})$	Liquide	0,028

Document n°5 : Expression du potentiel chimique d'un constituant pur en phase condensée

En première approximation, nous pouvons considérer que le volume molaire d'une phase condensée est indépendant de la pression (le corps pur est incompressible), ce qui permet d'exprimer le potentiel chimique en fonction de la pression sous la forme :

Expression du **potentiel chimique d'un constituant pur en phase condensée** :

$$\mu_{\text{cond}}^*(T, P) \simeq \mu_{\text{cond}}^o(T) + V_m^*(P - P^\circ)$$

où $\mu^o(T)$ est le potentiel chimique de ce constituant pur à la pression P° et à T

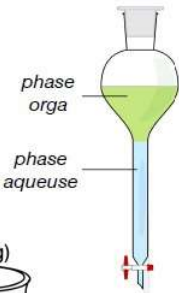
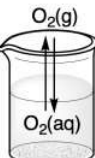
En pratique, sauf dans des cas de très fortes pressions (cf pression osmotique), on considère souvent que **l'influence de la pression sur les phases condensées est négligeable** et on admet :

$$\mu_{\text{cond}}^*(T, P) \simeq \mu_{\text{cond}}^o(T)$$

Document n°7 : Expressions du potentiel chimique pour un constituant i quelconque

		$\mu_i^{\text{ref}}(T, P)$	a_i	$\mu_i(T, P, \text{composition})$
Gaz parfait dans un mélange de gaz parfait		$\mu_i^*(T, P^\circ) = \mu_i^o(T)$	$\frac{P_i}{P^\circ}$	$\mu_i = \mu_i^o(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)$
Constituant en phase condensée (mélange idéal)		$\mu_i^*(T, P) \simeq \mu_i^o(T)$	x_i	$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$
Solutions infiniment diluées	Solvant	$\mu_i^*(T, P) \simeq \mu_i^o(T)$	1	$\mu_i = \mu_i^*(T, P)$
	Soluté	$\mu_i^\infty(T, P) \simeq \mu_i^{o,\infty}(T)$	$\frac{C_i}{C^\circ}$	$\mu_i = \mu_i^\infty(T, P) + RT \ln \left(\frac{C_i}{C^\circ} \right)$

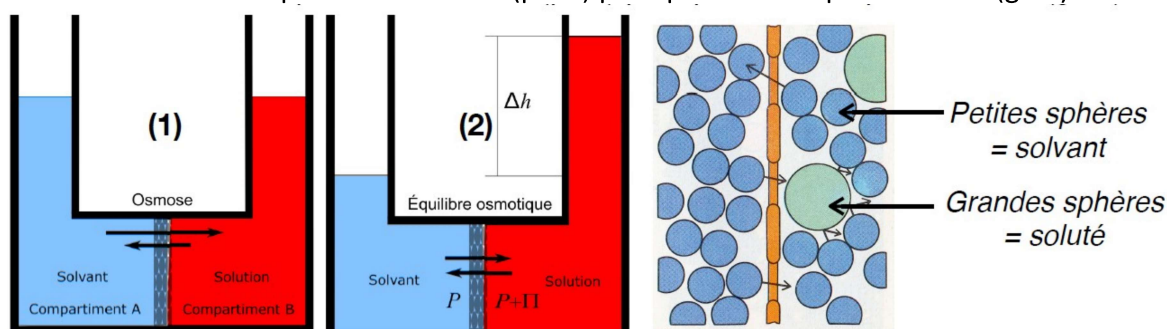
- Les expressions approchées correspondent au cas où on néglige l'influence de la pression sur les phases condensées.
- Le cas des constituants purs est inclus en faisant $P_i = P$ pour un gaz, ou $x_i = 1$ pour une phase condensée.

Document n°6a : Équilibre d'un corps pur sous deux phases	Document n°6b : Équilibre d'un constituant entre deux états
fusion, vaporisation, sublimation, allotropie  $H_2O(s) = H_2O(lq)$ $C(\text{graphite}) = C(\text{diam})$	Équilibre de partage d'un composé entre 2 solvants : extraction liquide-liquide $A_{aq} = A_{org}$  phase orga phase aqueuse Dissolution d'un gaz dans l'eau : $A_{gaz} = A_{aq}$  $O_2(g)$ $O_2(aq)$

Document n°8 : Osmose et pression osmotique

Soient 2 compartiments A et B.

A contient un solvant S pur ; B contient une solution d'un soluté volumineux dans le même solvant S. Les compartiments sont séparés par une **membrane semi-perméable** : c'est une membrane à travers laquelle le solvant S (petit) peut passer mais pas le soluté (gros).



Initialement, les deux solutions sont au même niveau, donc elles ont la même pression.

Expérimentalement, on constate 2 phénomènes :

(1) Migration spontanée du solvant du compartiment où il est pur vers le compartiment avec le soluté. C'est le phénomène d'**osmose**.

(2) À l'équilibre, lorsque la migration est finie, le compartiment contenant la solution a une pression plus grande que dans le compartiment du solvant pur. La différence de pression entre les compartiments est appelée « **pression osmotique** » notée Π .

Exercices d'application

Exercice d'application n°1 : Potentiel chimique du gaz parfait pur.

1. Exprimer le volume molaire d'un gaz parfait à l'aide de l'équation d'état du gaz parfait.
2. Démontrer l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur en intégrant l'expression générale du potentiel chimique d'un corps pur.

Exercice d'application n°2 : Détermination d'une pression de vapeur saturante

Le méthanol MeOH est un liquide à température et pression ambiantes.

On appelle pression de vapeur saturante, la pression du gaz lorsqu'il est en équilibre avec le liquide. Déterminer la valeur numérique de la pression de vapeur saturante du méthanol à 25°C.

Données à 25°C : $\mu^{\text{ref}}(\text{MeOH liquide}) = -276,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\mu^{\circ}(\text{MeOH gazeux}) = -268,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice d'application n°3 : ouverture d'une bouteille de gaz

On considère la transformation du diazote gazeux d'un état initial où il est pur sous 1,013 bar et à $T = 298 \text{ K}$ à un état final où il est dans l'air, sous une pression de totale de 1,013 bar, à $T = 298 \text{ K}$.

1. Préciser l'état de référence associé au diazote gazeux dans l'état final.
2. Calculer, à 298 K, la variation du potentiel chimique du diazote gazeux. (Considérer que la fraction molaire du diazote dans l'air est 0,80.)

Donnée : constante des gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice d'application n°4 : Mélange solide idéal

Le 1,4-dibromobenzène et le benzène forment à température ambiante un mélange solide idéal. A 20°C, la fraction molaire du 1,4-dibromobenzène dans ce mélange vaut 0,365.

Données :

- 1,4-dibromobenzène : $T_{\text{fus}} = 86^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{eb}} = 220^{\circ}\text{C}$
- benzène : $T_{\text{fus}} = 5,5^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{eb}} = 80^{\circ}\text{C}$

1. Expliquer le fait que ces composés forment un mélange idéal.
2. Préciser l'état de référence associé à chaque constituant du mélange. Sont-ils des états stables ?
3. Donner les expressions du potentiel chimique du 1,4-dibromobenzène et du benzène dans le mélange.
4. Calculer à 20°C, la variation d'enthalpie libre associée à la transformation entre un état initial où chaque constituant est dans son état de référence et un état final correspondant au mélange ci-dessus. On considère un mélange contenant $n = 1,00 \text{ mol}$ de benzène.

Exercice d'application n°5 : Équilibre de dissolution du dioxyde de soufre, gaz polluant

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées. On étudie, à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous une pression totale fixée $P = 1,0 \text{ bar}$, la réaction de solubilisation dans l'eau du $\text{SO}_2(\text{g})$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $\text{SO}_2(\text{aq})$.

L'équation de la réaction de dissolution est : $\text{SO}_2(\text{g}) = \text{SO}_2(\text{aq})$.

1. Exprimer le potentiel chimique $\mu(\text{SO}_2(\text{g}))$ du dioxyde de soufre gazeux, à la température T , en fonction de la pression partielle $P(\text{SO}_2)$.
2. Exprimer le potentiel chimique $\mu(\text{SO}_2(\text{aq}))$ du dioxyde de soufre hydraté, soluté supposé infiniment dilué, à la température T , en fonction de la concentration molaire en dioxyde de soufre hydraté $C(\text{SO}_2)$.
3. Quelle est la relation entre les potentiels chimiques lorsque l'équilibre de dissolution est établi ?
4. En déduire une expression de la constante thermodynamique K° associée à cette réaction en fonction des potentiels chimiques standard. Calculer sa valeur.

Données :

- Potentiels chimiques standard à 25 °C :
 $\mu^{\circ}(\text{SO}_2(\text{g})) = -300,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\mu^{\circ}(\text{SO}_2(\text{aq})) = -300,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$