

TD de physique n°4 : Systèmes fermés de composition variable

Extraits du Bulletin Officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Enthalpie libre. Identité thermodynamique pour la fonction d'état G. Potentiel chimique.	Relier la variation de l'enthalpie libre et la création d'entropie lors d'une transformation spontanée à T et P constantes. Établir un critère d'évolution et un critère d'équilibre pour une transformation à T et P constantes en termes d'enthalpie libre. Relier les grandeurs V, S et μ aux dérivées partielles de G(T,P,n).
Condition d'équilibre thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant un corps pur sous deux phases. Traduire la condition d'équilibre par une égalité de potentiels chimiques.
Identité d'Euler.	Exprimer l'enthalpie libre d'un système physico-chimique en fonction des potentiels chimiques.
Potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits : $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(p_i/p^\circ)$ Potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^{ref} + RT \ln a_i$ dans les cas modèles de : - espèces chimiques en phase condensée en mélange idéal ; - solutés infiniment dilués.	Exprimer l'activité d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution infiniment diluée. Exprimer et utiliser le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal et dans une solution diluée. Déterminer la variation d'enthalpie libre d'un système physico-chimique entre deux états d'équilibre thermodynamique. Interpréter un transport de matière à l'aide du potentiel chimique (partage entre deux solvants, diffusion membranaire, etc.).
Influence de la pression sur μ_i^{ref} pour des espèces en phase condensée. Osmose, pression osmotique, loi de Van't Hoff.	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. Exploiter la loi de Van't Hoff donnant la pression osmotique, son expression étant fournie.

On donne la constante des gaz parfaits pour tous les exercices : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercices d'application directe du cours

Exercice n°1 : Expressions de potentiels chimiques

Dans chacun des cas suivants, exprimer le potentiel chimique de l'espèce considérée.

- 1) heptane dans un mélange de gaz ;
- 2) glaçon dans un congélateur ;
- 3) sucre dissous dans un café ;
- 4) solvant (noté S) dans une extraction.

Exercice n°2 : Calcul d'une variation d'enthalpie libre

On considère un réacteur maintenu à 100 °C et sous une pression constante $P = 2 \text{ bar}$. Le réacteur contient

initialement 2 moles d'un mélange équimolaire de deux liquides A et B. Les deux liquides sont non miscibles et ils réagissent totalement pour former un gaz C, considéré comme parfait, selon l'équation de réaction $A_{(l)} + B_{(l)} = C_{(g)}$. Tous les constituants sont idéaux.

Calculer la variation d'enthalpie libre du système (= contenu du réacteur) au cours de cette transformation.

Données : à 100 °C, $\mu^\circ_{A,\ell} = \mu^\circ_{B,\ell} = 10,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\mu^\circ_{C,g} = 1,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Exercice n°3 : Pression de vapeur saturante de l'eau

La *pression de vapeur saturante* est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une espèce est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée, en système fermé.

On donne, à 298 K, le potentiel chimique standard de l'eau dans les états liquide et gazeux.

constituant	$H_2O_{(\ell)}$	$H_2O_{(g)}$
$\mu^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-237,3	-228,7

- 1) Montrer que sous une pression de 1 bar et à 25 °C la forme stable de l'eau est bien l'état liquide.
- 2) En négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée, déterminer la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K.

Exercice n°4 : États physiques du carbone

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 $12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1) Calculer les volumes molaires $V_{m,i}^*$ (supposé indépendant de la pression) du carbone graphite et du carbone diamant.
- 2) 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.
- 3) Sous quelle pression faut-il opérer à 298 K pour préparer du carbone diamant à partir du carbone graphite?

Données (à 298 K) :

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

Exercices d'approfondissement

Exercice n°5 : Potentiel chimique et mélange

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 $\mu_i^*(T)$?

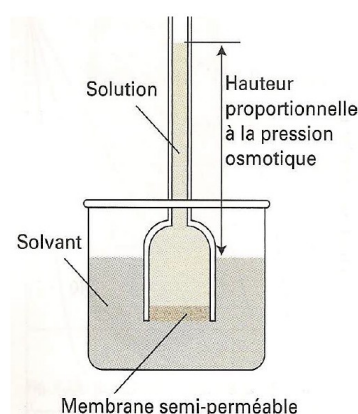
- 3) On réalise, à 0 °C, un mélange équimassique de masse totale égale à 500 g de deux hydrocarbures liquides à chaîne linéaire : l'hexane et l'heptane.
- Indiquer les formules moléculaires et les masses molaires de ces espèces.
 - Ce mélange peut-il être *a priori* considéré comme idéal ?
- 4) Lors 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.
- Calculer, en indiquant l'unité, la valeur de $\Delta G_{\text{mélange}}$.
 - Même question pour $\Delta S_{\text{mélange}}$.
 - 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 .
- Montrer que l'entropie de mélange passe par un maximum en fonction de la composition.
 - Déterminer la composition du mélange correspondant à ce maximum.

Exercice n°6 : Détermination d'une masse molaire de macromolécule par osmométrie.

Document 1 : principe de l'osmomètre pour la mesure de la pression osmotique.

L'osmomètre permet la mesure des pressions osmotiques. Il contient la solution dont on veut déterminer la pression osmotique et est fermé à sa base par une membrane semi-perméable.

L'osmomètre est plongé dans un cristalliseur contenant le solvant pur. Initialement les niveaux des liquides sont à la même hauteur dans le cristalliseur et dans l'osmomètre qui contient la solution du soluté à la concentration C . Comme la membrane n'est perméable qu'au solvant, les échanges se réduisent à une entrée de solvant dans l'osmomètre, et le liquide monte dans le tube puis se stabilise à l'équilibre à une hauteur h au dessus du niveau de solvant placé le cristalliseur ; cette hauteur h est proportionnelle à la pression osmotique Π .



Document 2 : Détermination d'une masse molaire d'une macromolécule.

A l'aide d'un osmomètre on mesure la pression osmotique Π pour des solutions de concentrations massiques c_m variables en macromolécule dans le solvant. L'ordonnée à l'origine du graphe représentant le tracé de $\frac{\Pi}{c_m}$ en fonction de c_m , obtenue par extrapolation quand $c_m \rightarrow 0$, permet d'accéder à la masse molaire M de la macromolécule.

Ainsi, pour mesurer la masse d'un échantillon de PVC (polychlorure de vinyle) différentes solutions de concentrations massiques différentes en polymère dissous dans la cyclohexanone à 25°C ont été introduites successivement dans l'osmomètre. Le tableau suivant indique la hauteur h dans le tube de l'osmomètre en fonction de la concentration massique C_m en polymère. Pour ces dilutions la masse volumique des solutions est pratiquement indépendante de la concentration en polymère et voisine de $\rho = 0,980 \text{ kg.L}^{-1}$.

$C_m \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h \text{ (cm)}$	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

- 1) Définir la pression osmotique dans le cas de l'osmomètre. En déduire la relation donnant la pression osmotique en fonction de la hauteur de la colonne de solution dans l'osmomètre, de la masse volumique de la solution et de l'accélération de la pesanteur.
- 2) a) Rappeler la loi de Van't Hoff donnant la pression osmotique et son domaine de validité.
b) Exprimer, pour une solution d'un soluté de masse molaire M de concentration massique c_m dans un solvant, le rapport $\frac{\pi}{c_m}$ en fonction de M , R et T . Justifier alors la méthode graphique de détermination de la masse molaire d'une macromolécule présentée dans le document 2.
- c) Déterminer par cette méthode la masse molaire du PVC ainsi que son degré de polymérisation qui est le nombre de motifs de monomère chlorure de vinyle entrant dans la constitution du polymère.

Données : masse molaire du chlorure de vinyle : $M = 62,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

accélération de la pesanteur : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$; constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}$

(Rep : $M = 127 \text{ kg.mol}^{-1}$; $n = 2040$.)

Exercice n°7 : Coefficient de partage.

Dans un erlenmeyer on verse 20 mL d'une solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau. On agite pendant 30 min puis on verse dans une ampoule à décanter. Les deux solvants, cyclohexane et eau, sont supposés non miscibles. On admet que le diiode forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale. On note $\mu_{I_2,e}^0(T)$ et $\mu_{I_2,c}^0(T)$ les potentiels chimiques standard du diiode respectivement dans l'eau et dans le cyclohexane.

1°) Donner les expressions des potentiels chimiques du diiode en fonction de sa concentration $[I_2]_c$ et $[I_2]_e$ dans chaque solution.

2°) Lorsque l'ensemble est en équilibre, montrer que le coefficient de partage défini par $K^\circ = \frac{[I_2]_c}{[I_2]_e}$ est une grandeur qui ne dépend que de la température.

3°) Des mesures donnent $[I_2]_c = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[I_2]_e = 3,80 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la différence : $\mu_{I_2,e}^0(T) - \mu_{I_2,c}^0(T)$ lorsque $T = 298 \text{ K}$. On donne $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Rép. : 3°) $1,07 \cdot 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$.)

Exercice n°8 : Osmose et volume des bactéries.

On se propose de déterminer la pression osmotique Π_b maintenue physiologiquement dans un type de bactéries. Pour cela on rajoute du sucre dans la solution contenant les bactéries et l'on mesure leur volume total en fonction du nombre de moles de sucre ajouté par litre de solution $\frac{n}{V_{sol}}$.

1°) Justifier l'allure de la courbe obtenue.

2°) Évaluer la pression osmotique Π_b à $T = 298 \text{ K}$ sachant que $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

(Rép. : 2°) $\Pi_b = 9,9 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.)

Éléments de correction

Exercice n°1 :

$$1) \mu_{C_7H_{16}(g)}(T, p) = \mu_{C_7H_{16}(g)}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_{C_7H_{16}}}{p^\circ} \right)$$

$$2) \mu_{H_2O(s)} = \mu_{H_2O(s)}^\circ(T)$$

$$3) \mu_{\text{sucrose(aq)}} = \mu_{\text{sucrose(aq)}}^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{c_{\text{sucrose}}}{c^\circ} \right)$$

$$4) \mu_{S_{(\ell)}} = \mu_{S_{(\ell)}}^\circ(T)$$

Exercice n°2 :

A et B liquides purs ($n_A = n_B = 1 \text{ mol}$), on néglige l'influence de P : $\mu(T, P) = \mu^\circ(T)$

C GP pur ($n_C = 1 \text{ mol}$) : $\mu_C(T, P) = \mu_{C,g}^\circ + RT \ln (P/P^\circ)$

Euler : $\Delta G = G_f - G_i = n_C (\mu_{C,g}^\circ + RT \ln (P/P^\circ)) - (n_A \mu_{A,\ell}^\circ + n_B \mu_{B,\ell}^\circ) = -16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice n°5 :

- 1) Par définition, le potentiel chimique de l'espèce A_i correspond à la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière de cette espèce.

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique μ_i dépend de la **température**, de la **pression** ainsi que de la **composition** du système.

- 2) Le terme $\mu_i^*(T)$ correspond au potentiel chimique de l'espèce A_i **pure** à la température T dans l'état physique considéré.

3) a)

espèce	formule moléculaire	masse molaire
hexane	C_6H_{14}	$86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
heptane	C_7H_{16}	$100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- b) La structure de ces entités est très proche, on peut considérer ce mélange **comme idéal**. En effet, les interactions hexane-hexane, heptane-heptane et heptane-hexane sont approximativement de même intensité.
- 4) a) Le mélange est équi-massique : chaque espèce est mise en mélange à hauteur de 250 g.

$$n_{\text{hex}} = \frac{250}{86} = 2,91 \text{ mol} \quad n_{\text{hep}} = \frac{250}{100} = 2,50 \text{ mol}$$

Les fractions molaires sont donc :

$$x_{\text{hex}} = \frac{2,91}{2,91 + 2,50} = 0,54 \quad x_{\text{hep}} = \frac{2,50}{2,91 + 2,50} = 0,46$$

L'enthalpie libre de mélange s'écrit donc :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = G^{\text{mélange}} - G^{\text{pur}} = \sum_i n_i (\mu_i^{\text{mélange}} - \mu_i^{\text{pur}})$$

$$\Delta_m G = n_{\text{hex}} (\mu_{\text{hex}}^{\text{mélange}} - \mu_{\text{hex}}^{\text{pur}}) + n_{\text{hep}} (\mu_{\text{hep}}^{\text{mélange}} - \mu_{\text{hep}}^{\text{pur}})$$

Finalement :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = n_{\text{hex}} RT \ln(x_{\text{hex}}) + n_{\text{hep}} RT \ln(x_{\text{hep}})$$

Application numérique :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = 2,91 \times 8,314 \times 273 \times \ln(0,54) + 2,50 \times 8,314 \times 273 \times \ln(0,46) = -8,48 \text{ kJ}$$

b) Sachant que par définition, $G = H - TS$, on a $\Delta_m G = \Delta_m H - T \Delta_m S$. Ainsi, on a :

$$\Delta_m S = S^{\text{mélange}} - S^{\text{pur}} = -\frac{\partial \Delta_m G}{\partial T}$$

D'où

$$\Delta_m S = -n_{\text{hex}} R \ln(x_{\text{hex}}) - n_{\text{hep}} R \ln(x_{\text{hep}})$$

Application numérique :

$$\Delta_m S = -2,91 \times 8,314 \times \ln(0,54) - 2,50 \times 8,314 \times \ln(0,46) = 31,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) Lors du mélange des deux espèces, le nombre de micro-états accessibles au système augmente, d'où une augmentation de l'entropie soit un $\Delta S_{\text{mélange}}$ positif.

5) a) La variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta_m S = R(xn \ln(x) + (1-x)n \ln(1-x))$$

$$\frac{1}{Rn} \cdot \frac{\partial \Delta_m S}{\partial x} = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

$$\text{Ainsi : } \frac{\partial \Delta_m S}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow x = 1-x \Leftrightarrow x = 1/2$$

b) On en déduit que lorsque le mélange est équiolaire, l'entropie de mélange est maximale.