

Thermodynamique chimique

TESTEZ-VOUS

1. La variation infinitésimale de volume dV d'un système thermodynamique s'effectue avec variation d'énergie interne dU telle que :

A $dU = -pdV + \delta Q$

B $dU = -p_{\text{ext}}dV + \delta Q$

2. Une transformation irréversible d'un système se traduit par l'augmentation de l'entropie de celui-ci.

A vrai

B faux

3. Un système qui évolue à température et pression extérieures fixées voit décroître son :

A énergie interne

B enthalpie

C énergie libre

D enthalpie libre

4. L'entropie molaire absolue d'un corps pur est une grandeur positive.

A vrai

B faux

5. La capacité thermique à pression constante d'un gaz parfait est toujours indépendante de la température.

A vrai

B faux

6. L'ensemble des propriétés thermodynamiques intensives d'équilibre d'un gaz parfait sont décrites par :

A l'équation d'état seule

B le potentiel chimique seul

C l'équation d'état et le potentiel chimique

7. Pour un corps pur, la phase la plus stable dans des conditions de température et de pression données est celle de

A plus bas potentiel chimique

B plus haut potentiel chimique

8. La masse volumique d'un corps pur décroît toujours dans la séquence solide / liquide / gaz.

A vrai

B faux

9. Dans un mélange parfait de gaz parfaits, le potentiel chimique d'un constituant dépend :

A de la température seule

B de la température et de la pression totale

C de la température et de sa pression partielle

10. Dans l'étude des solutions aqueuses (réactions acide-bases, de complexation, rédox), le choix implicite de l'état standard d'un soluté est :

A référence corps pur, fraction molaire 1

B référence infiniment diluée,

fraction molaire 1

C référence infiniment diluée, concentration volumique molaire $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

D référence infiniment diluée, concentration volumique molaire $1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$

Pour l'ensemble des exercices, on prendra $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.1 Pression de vapeur saturante (★)

On donne le potentiel chimique standard de l'eau liquide et de l'eau vapeur à 298 K :

Espèce	eau(l)	eau(g)
$\mu^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-237,3	-228,7

1. Écrire la condition d'équilibre entre les phases liquide et vapeur de l'eau à 298 K en terme de potentiels chimiques. On négligera l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée.

2. En déduire la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K.

1.2 Changement d'état de l'eau (★★)

1. Fournir la forme du diagramme d'états de l'eau $p(T)$. Préciser les phases en présence et nommer les différentes courbes. Placer les points :

$$T(273,2 \text{ K}; 0,008 \text{ bar}) \quad C(647,2 \text{ K}; 221,0 \text{ bar}).$$

correspondant respectivement au point triple et au point critique.

2. Qu'appelle-t-on pression de vapeur saturante ? Quelle est la courbe du diagramme de la question 1. qui donne son évolution en fonction de la température ?

3. En utilisant la formule de CLAPEYRON, évaluer l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau à la pression atmosphérique (on assimilera la vapeur d'eau à un gaz parfait).

4. Quelle est la température d'ébullition de l'eau au sommet du Mont-Blanc (4807 m) ?

5. On s'intéresse dans cette question à l'influence de la pression p et de la température T sur la valeur du potentiel chimique de l'eau liquide pure.

a. Rappeler quelle est la dépendance du potentiel chimique du corps pur avec la pression et la température.

b. Calculer la variation de potentiel chimique de l'eau liquide pure lorsque la pression passe de 1 bar à 50 bar (à température constante).

c. Calculer la variation de potentiel chimique de l'eau liquide pure lorsque la température passe de 0 °C à 25 °C (sous la pression p°). Conclure.

Données : Évolution de la pression de vapeur saturante de l'eau avec la température :

$\theta / ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	105	110
p^* / mbar	12	23	42	73	121	196	307	467	692	1013	1200	1410

Pression à 4800 m : 550 mbar;

Volume molaire de l'eau pure liquide : $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

Entropie molaire standard de l'eau pure liquide : $S_m^\circ = 69,9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.3 Point triple de l'ammoniac (★★)

La pression de vapeur saturante de l'ammoniac liquide est donnée en fonction de la température par la relation :

$$\ln p(\text{liq}) = 19,49 - \frac{3063}{T}$$

et la pression de sublimation de l'ammoniac solide par :

$$\ln p(\text{sol}) = 23,03 - \frac{3754}{T}$$

avec T la température en K et p pression en mm de Hg.

1. En déduire la température du point triple de l'ammoniac.
2. Calculer les enthalpies molaires de vaporisation et de sublimation au point triple.

1.4 Grandeurs de mélange (★★)

Considérons à la température T un mélange liquide idéal M formé de n_1 moles de constituant A_1 et de n_2 moles de constituant A_2 .

1. Établir l'expression de l'enthalpie libre $G_{\text{mél}}$ du mélange en fonction des quantités de matière n_i et des potentiels chimiques standard μ_i° . Montrer que $G_{\text{mél}}$ s'écrit sous la forme :

$$G_{\text{mél}} = n_1\mu_1^\circ + n_2\mu_2^\circ + G_{1,2}.$$

L'un de ces termes, noté $G_{1,2}$ est qualifié d'enthalpie libre de mélange, l'identifier et justifier cette appellation.

2. Donner l'expression de l'entropie $S_{\text{mél}}$ du mélange idéal. En procédant comme à la question 1., identifier $S_{1,2}$ entropie de mélange telle que :

$$S_{\text{mél}} = n_1S_1^\circ + n_2S_2^\circ + S_{1,2}$$

avec S_1° et S_2° les entropies molaires standard des constituants 1 et 2.

3. Montrer que le mélange idéal de deux liquides s'effectue sans enthalpie de mélange (c'est-à-dire que $H_{1,2} = 0$).

1.5 Réaction d'isomérisation (d'après Oral ENS Lyon/Cachan) (★★)

Considérons les deux énantiomères d'un acide aminé (alanine). Lorsqu'un seul des deux énantiomères est introduit à la température T , on assiste à une racémisation du milieu au cours du temps. Nous cherchons à expliquer ce phénomène par des considérations thermodynamiques. Notons les stéréoisomères de l'alanine par leur descripteur stéréochimique. Ainsi R désignera le stéréoisomère de descripteur stéréochimique R . On précise que $\mu_R^* = \mu_S^*$ (μ_X^* désigne le potentiel chimique du composé X pur). L'état initial est constitué de l'isomère R pur (la quantité de matière est égale à $n_0 = 1$ mol).

1. Pour expliquer la racémisation, nous envisageons la réaction menée à pression et température constantes :



Exprimer l'enthalpie libre du système en évolution en fonction de l'avancement ξ , de n_0 et des potentiels chimiques que vous jugerez nécessaires. On approximera le mélange liquide par un mélange idéal.

2. Vers quel état d'équilibre évolue le système? Calculer la grandeur ΔG entre l'état initial et l'état d'équilibre (en fonction de n_0 , R et T).

1.6 Étude de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau (d'après CCP) (★★★)

1. Rappeler la définition du potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide ℓ , noté $\mu_{\text{eau},\ell}^*$, à partir de la fonction d'état G .

2. Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu_{\text{eau},\ell}^*$, par rapport à la température T , à pression p fixée (relation différentielle). En déduire la variation du rapport $\frac{\mu_{\text{eau},\ell}^*}{T}$ avec la température T , à pression p fixée (relation différentielle).

3. Comment varie la valeur du potentiel chimique de l'eau liquide pure $\mu_{\text{eau},\ell}^*$ lorsqu'on augmente la température (on se contentera de dire si $\mu_{\text{eau},\ell}^*$ augmente ou diminue, en justifiant la réponse)?

4. Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu_{\text{eau},\ell}^*$, par rapport à la pression p , à température T fixée.

5. Exprimer le potentiel chimique de l'eau pure à l'état gazeux, noté $\mu_{\text{eau},g}^*$, à la température T et pour une pression partielle de l'eau (gaz) notée $p_{\text{eau},g}$. On conviendra de noter $\mu_{\text{eau},g}^\circ(T)$ le potentiel chimique standard de l'eau à l'état gazeux.

6. À la température T , et sous la pression totale p supposée égale à 1 bar, écrire la condition d'équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur. On définit alors, dans ces conditions, la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre, notée $p_{\text{eau},g}^*$. Des valeurs de cette grandeur sont fournies en données. Montrer que l'évolution de la pression de vapeur à l'équilibre, notée $p_{\text{eau},g}^*$, en fonction de la température T du système eau liquide/eau gaz, suit la loi différentielle :

$$\frac{dp_{\text{eau},g}^*}{p_{\text{eau},g}^*} = \frac{L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}}}{RT^2} dT$$

avec $L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = H_m^{\text{vap}} - H_m^{\text{liq}}$ enthalpie molaire de vaporisation de l'eau.

7. Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, $p_{\text{eau},g}^*$, lorsque l'on augmente la température?

8. Déduire en utilisant les données fournies, la valeur de l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau, supposée indépendante de la température T .

Données

Pression de vapeur d'eau à l'équilibre liquide/vapeur, $p_{\text{eau},g}^*$, en bar et en fonction de la température $\theta / ^\circ\text{C}$:

$p_{\text{eau},g}^* / \text{bar}$	0,012	0,073	0,307
$\theta / ^\circ\text{C}$	10	40	70

1.7 Résolution de problème : diamant et graphite (★★★)

Est-il possible de synthétiser du carbone diamant à partir de carbone graphite à $T = 298 \text{ K}$ par élévation de pression ?

Données :

Influence de la pression sur le potentiel chimique du corps pur :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m^*$$

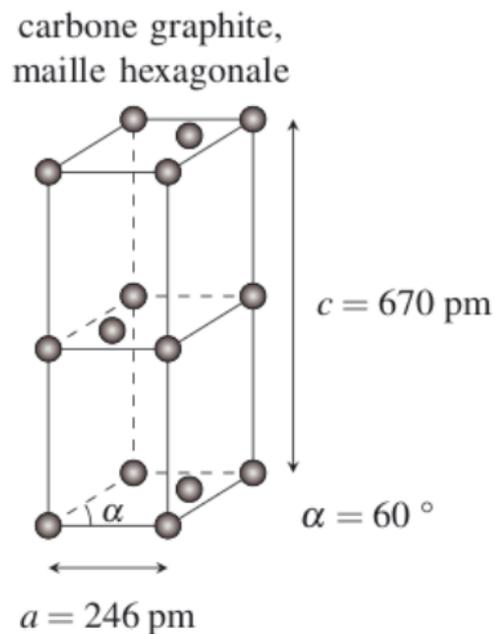
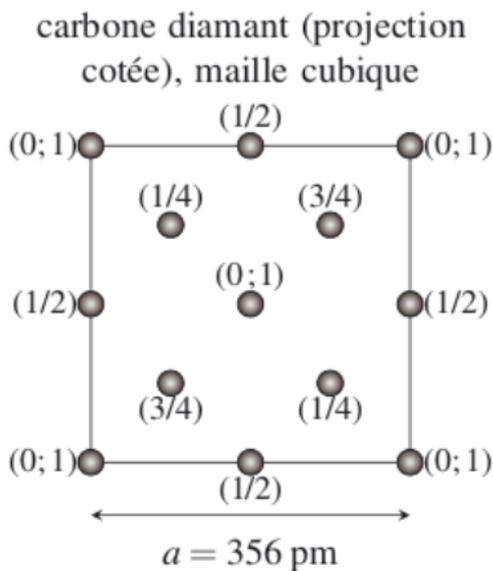
(μ^* potentiel chimique du corps pur et V_m^* volume molaire du corps pur).

$T = 298 \text{ K}$	C graphite	C diamant
$\mu^\circ / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	2870

On rappelle par ailleurs que la masse molaire du carbone est $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Constante d'AVOGADRO : $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Structures du carbone diamant et du carbone graphite :



1.8 Potentiel chimique d'un soluté non chargé (ENS-Ulm) (★★★)

Dans tout le problème on s'intéresse à des quantités particulières, ou moléculaires mais non molaires. On considérera donc un système thermodynamique Ω en contact avec un thermostat de température T , un barostat de pression P et contenant N particules. L'enthalpie libre de Ω est donc une fonction $G(T, P, N)$.

On pose : $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Dans tout le problème on se placera dans des conditions ambiantes de température et de pression, soit $P = 1$ bar et $T = 300$ K.

Données numériques :

- $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ constante d'AVOGADRO ;
- $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ constante de BOLTZMANN ;
- $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ constante des gaz parfaits.

Pression osmotique

1. Exprimer la différentielle totale de l'enthalpie libre $G(T, P, N)$ du système Ω .
2. En déduire l'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N)$.
3. Pour un corps pur, le potentiel chimique $\mu(T, P)$ ne dépend que des variables intensives T et P . On note $v(T, P)$ le volume *particulaire*.

Exprimer, en le justifiant, la dérivée partielle $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$ en fonction de $v(T, P)$.

On considère maintenant un système composé de deux constituants, l'un S très majoritaire, le solvant, l'autre très minoritaire, le soluté, respectivement. On se place à température et pression constantes, de sorte que la fonction thermodynamique pertinente est l'enthalpie libre $G(T, P, N_S, N)$. On notera μ_S et μ les potentiels chimiques respectifs du solvant et du soluté.

4. L'expression du potentiel chimique $\mu(T, P, N_S, N)$ d'un soluté en solution à la température T , à la pression P et à la concentration $c = \frac{N}{V}$ est :

$$\mu(T, P, N_S, N) = \mu^*(T, P) + k_B T \ln \frac{c}{c^\circ}$$

- N est le nombre de particules de soluté ;
- V le volume accessible au soluté ;
- $\mu^*(T, P)$ est le potentiel chimique de référence du soluté à la température T , à la pression P et à la concentration particulaire de référence c° . On prendra dans la suite $c^\circ = 1 \text{ } \mu\text{m}^{-3}$.

Préciser dans quelle condition cette expression est valide.

Soit $G_0(T, P, N_S) = G(T, P, N_S, N = 0)$ l'enthalpie libre du système pur, en l'absence du soluté. Dans ce cas correspondant au solvant pur, on note aussi $v_S(T, P)$ le volume par particule de solvant à T et P données.

5. Exprimer le potentiel chimique de référence $\mu^*(T, P)$ du solvant pur en fonction de $G_0(T, P, N_S)$.
6. Exprimer le volume total du solvant pur $V_S(T, P, N_S)$ en fonction de N_S et $v_S(T, P)$.

7. En supposant que lorsque l'on ajoute du soluté, la variation de volume accessible au soluté est négligeable (c'est-à-dire que l'on supposera V constant), montrer que l'enthalpie libre du système s'exprime comme :

$$G(T, P, N_S, N) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + k_B T \left[N \ln \left(\frac{N}{c^\circ V} \right) - N \right].$$

On pourra utiliser la propriété suivante de la dérivée f' d'une fonction dérivable :

$$f(y) = f(0) + \int_0^y f'(x) dx.$$

8. Dans le cas général où la totalité du volume occupé par le solvant est accessible au soluté, $V = V_S(T, P, N_S)$, déduire que le potentiel chimique du solvant $\mu_S(T, P, N_S, N)$, en présence du soluté s'exprime comme :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \mu_S^*(T, P) - k_B T \frac{N}{N_S}.$$

9. Montrer alors que le potentiel chimique du solvant en présence du soluté, $\mu_S(T, P, N_S, N)$, est :

$$\mu_S(T, P, N_S, N) = \mu_S^*[T, P] - \Pi(T, P, N_S, N) \quad \text{avec :} \quad \Pi(T, P, N_S, N) = k_B T c$$

en posant $c = \frac{N}{V_S(T, P, N_S)}$, la concentration en soluté. Π est appelée la pression osmotique du système. On supposera que : $\Pi(T, P, N_S, N) \ll P$.

10. Que vaut la pression osmotique pour une solution de polymères de concentration $c = 1/(120 \text{ nm})^3$ à la température $T = 300 \text{ K}$.

Interaction de déplétion

Dans cette partie, on s'intéresse au comportement de deux plaques parallèles plongées dans une solution contenant des polymères représentés par des sphères de rayon a . Les traits pointillés délimitent le volume exclu pour les polymères. Gauche : cas où la distance h entre les plaques est inférieure à $2a$, $h < 2a$. Droite : cas où $h > 2a$.

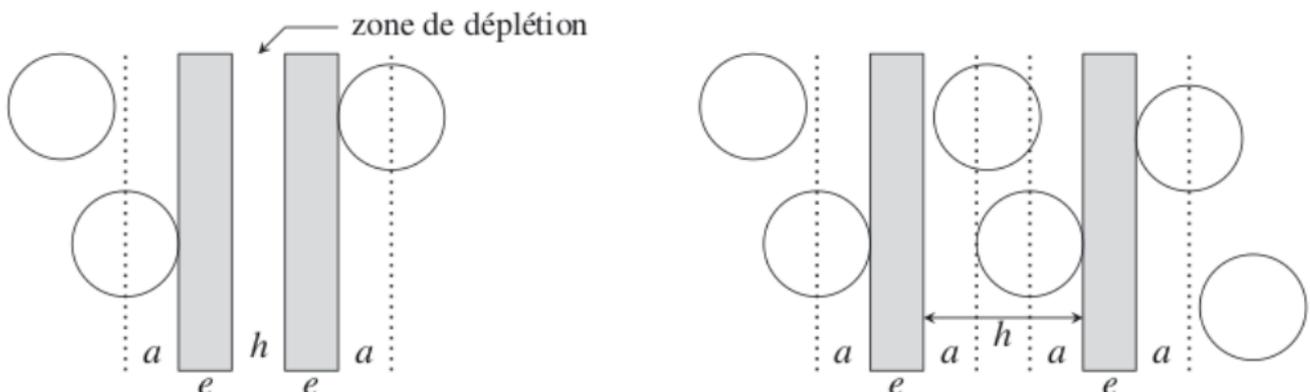


Schéma représentant deux plaques semi-infinies parallèles (rectangles grisés) plongées dans une solution contenant des polymères représentés par des sphères de rayon a . Les traits pointillés délimitent le volume exclu pour les polymères. Gauche : cas où la distance h entre les plaques est inférieure à $2a$, $h < 2a$. Droite : cas où $h > 2a$.

Les polymères sont modélisés par des sphères de rayon a considérés comme un soluté suffisamment dilué pour que les hypothèses faites dans la partie 1. restent valables. Les deux plaques ont une épaisseur e et une surface latérale Σ . Les dimensions transverses des plaques sont supposées très grandes de sorte que l'on pourra considérer celles-ci comme semi-infinies. Les molécules de polymère, de taille beaucoup plus grande que celle du solvant, ne peuvent pas pénétrer à l'intérieur des plaques, de sorte qu'il y a un volume totalement exclu pour les polymères, ou zone de déplétion (voir figure 1). On notera V_{exc} ce volume exclu. On gardera les notations de la partie précédente. On s'intéresse ici aux conséquences de l'existence de ce volume exclu.

1. Justifier que l'enthalpie libre du système pour une position des plaques fixée est :

$$G(T, P, N_S, N, h) = G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + Nk_B T \left[\ln \left(\frac{N}{c^\circ [V_S(T, P, N_S) - V_{\text{exc}}(h)]} \right) - 1 \right].$$

2. On suppose que le volume exclu est beaucoup plus faible que le volume total de la solution. Montrer que, dans cette limite, l'enthalpie libre du système peut être approximée par :

$$G(T, P, N_S, N, h) \approx G_0(T, P, N_S) + N\mu^*(T, P) + Nk_B T \left(\ln \frac{c}{c^\circ} - 1 \right) + k_B T c V_{\text{exc}}(h).$$

3. Déterminer le volume exclu V_{exc} à partir des grandeurs géométriques du système. Il pourra être utile de considérer séparément les cas $h < 2a$ et $h > 2a$.

4. On définit l'enthalpie libre G_∞ comme l'enthalpie libre du système lorsque les plaques sont « très éloignées » (dans la limite $h \rightarrow \infty$). Montrer que :

$$G(T, P, N_S, N, h) = \begin{cases} G_\infty & \text{si } h > 2a; \\ G_\infty + k_B T c (h - 2a) \Sigma & \text{si } h < 2a. \end{cases}$$

5. Tracer l'enthalpie libre en fonction de h .

6. Cette interaction entre les plaques est-elle attractive ou répulsive ? Justifier. On appelle cette interaction l'interaction de déplétion.

7. Lors d'une transformation réversible entre deux distances h_1 et h_2 , le travail fourni aux plaques par la solution s'exprime comme :

$$W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = G(T, P, N_S, N, h_1) - G(T, P, N_S, N, h_2).$$

Montrer que, dans le cas où h_1 et h_2 sont toutes deux inférieures à $2a$, ce travail s'exprime comme le travail d'une force de pression que l'on explicitera.

8. On appelle $E_{\text{déplétion}}$ la profondeur du puits induit par l'interaction de déplétion, c'est-à-dire le travail extérieur réversible pour amener deux plaques de $h = 0$ à $h = \infty$. Quel est le signe de $E_{\text{déplétion}}$? Déterminer son expression.

9. Que vaut $E_{\text{déplétion}}$ pour $c = 1/(120 \text{ nm})^3$, $T = 300 \text{ K}$, $a = 60 \text{ nm}$ et $\Sigma = 1,20 \mu\text{m}^2$?

10. Déterminer l'entropie $S(T, P, N_S, N, h)$ du système en fonction de h . On notera S_∞ l'entropie du système lorsque les deux plaques sont éloignées de plus de $2a$.

11. Montrer que l'interaction de déplétion décrite ici est d'origine purement entropique.