

TD 5/2 TM2

Exercice 1

La caféine est connue pour posséder deux formes polymorphiques différentes : on appellera la forme basse température forme II (β -caféine) et la forme cristalline haute température forme I (α -caféine). La forme II est stable entre 25 °C et T_{trs} , température dite de transition à laquelle elle se transforme en forme I. La forme I fond à 236 °C. L'objectif de cet exercice est de déterminer l'enthalpie de transition entre les deux formes. Afin d'établir les relations utiles, on considère pour commencer le cas général de l'équilibre solide-vapeur d'un corps pur.

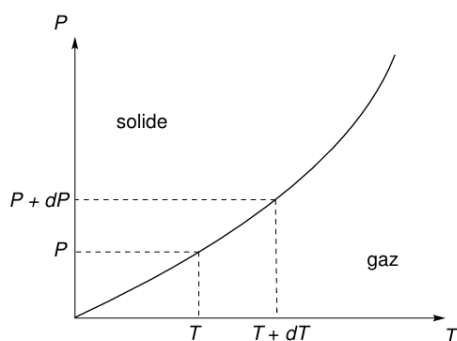
Soit un système contenant une quantité de matière n_s d'un corps pur sous forme solide et une quantité de matière n_g de ce même corps pur sous forme gazeuse. On note n la quantité de matière totale. Ce système diphasé est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. Pour le système étudié, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

où μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i . Le potentiel chimique s'écrit de manière générale, en fonction de l'activité a_i de l'espèce chimique i , sous la forme :

$$\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

1. Donner les expressions du potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur en fonction de la pression totale P et le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure (pour laquelle on négligera les effets de la pression). On précisera dans ces deux cas la signification de la grandeur $\mu_i^\circ(T)$.
2. Montrer, à partir de la définition de l'enthalpie libre G et des deux principes de la thermodynamique, que $\sum_i \mu_i dn_i = -T\delta_i S$ où $\delta_i S$ correspond à la création d'entropie interne du système.
3. Déterminer la condition d'évolution spontanée du système. Justifier alors que la phase solide est la plus stable lorsque le système est soumis à une pression P supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} dont on donnera l'expression.



Toujours dans le cadre d'un équilibre solide-vapeur, on s'intéresse à deux états d'équilibre infiniment proches sur la courbe représentant les variations de la pression (de vapeur saturante) P en fonction de la température T .

Soit $A(T, P)$ un point de la courbe ci-dessus. L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques de la phase gaz et de la phase solide :

$$\mu_g(T, P) = \mu_s(T, P)$$

Suite à une variation infinitésimale de la pression dP et de la température dT , l'équilibre entre les deux phases impose à nouveau l'égalité des potentiels chimiques au point B :

$$\mu_g(T + dT, P + dP) = \mu_s(T + dT, P + dP)$$

4. On note $(\partial\mu_i/\partial T)_{P,ni} = -S_{mi}$ et $(\partial\mu_i/\partial P)_{T,ni} = V_{mi}$. Établir, à l'aide des deux conditions précédentes sur les potentiels chimiques et d'une approximation que l'on justifiera, la relation dite de Clapeyron sous la forme :

$$dP / dT = \Delta_{\text{sub}}H^\circ / (T \cdot V_{\text{mg}})$$

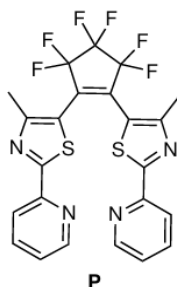
5. Montrer, en supposant l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ indépendante de la température, que la relation précédente peut également se mettre sous la forme de l'équation dite de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P = -A / T + B$$

où B est une constante. Préciser l'expression de A en fonction de R et $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$.

6. Vérifier que la forme cristalline de la caféine la plus stable est celle qui possède la pression de vapeur saturante la plus faible.
7. Établir l'expression de la température de transition T_{trs} entre les deux formes cristallines de la caféine en fonction des coefficients A et B respectifs (que l'on notera avec les indices correspondant à chaque forme).

Exercice 2



Une réaction photochrome est une transformation induite par la lumière entre deux isomères d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption UV-visible différents. Les composés capables de subir ce type de transformation sont qualifiés de composés photochromes et font l'objet de beaucoup d'attention depuis quelques années pour leurs applications potentielles dans le domaine du stockage optique de l'information.

Dans cet exercice, on se propose d'étudier une solution saturée d'un composé photochrome que nous noterons **P** dans du chloroforme (CHCl_3), dont la fraction molaire dans cette solution est notée x_P . Les cristaux de **P** sont en équilibre avec **P** dissous dans le chloroforme. Le mélange entre le composé **P** et le chloroforme est supposé idéal.

On se propose de montrer que l'on peut avoir accès à la solubilité théorique connaissant $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$. On notera $\mu_{i,\text{cd}}^\circ(T)$ le potentiel chimique de l'état standard d'un constituant i en phase condensée.

1. Quel est l'état standard d'un constituant en phase condensée ?
2. Rappeler la définition générale du potentiel chimique pour un constituant i . Comment varie le potentiel chimique avec la pression ?
3. En utilisant les questions précédentes et en effectuant une hypothèse que l'on précisera, donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant i pur en phase condensée $\mu_{i,\text{cd}}^*(T, P)$.
4. En négligeant l'influence de la pression sur les phases condensées, exprimer le potentiel chimique de **P** en phase solide en fonction de $\mu_{P,s}^\circ(T)$, potentiel chimique de l'état standard de **P** à l'état solide.
5. Rappeler la définition d'un mélange idéal en phase condensée. Donner l'expression du potentiel chimique d'un constituant i dans un mélange condensé $\mu_{i,t}(T, P, x_i)$.
6. En faisant la même hypothèse que précédemment, exprimer le potentiel chimique de **P** dans le mélange en fonction de $\mu_{P,t}^\circ(T)$, potentiel chimique de l'état standard de **P** à l'état liquide.
7. Écrire la condition d'équilibre pour **P** entre la solution saturée et les cristaux.
8. En déduire une expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion, notée $\Delta_{\text{fus}}G^\circ$, en fonction de x_P .
9. La relation suivante, appelée relation de Gibbs-Helmholtz, relie l'enthalpie libre standard de fusion à l'enthalpie standard de fusion :

$$d(\Delta_{\text{fus}}G^\circ / T) / dT = -\Delta_{\text{fus}}H^\circ / T^2$$

Grâce à cette relation, écrire l'équation différentielle reliant x_P à $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$.

10. Intégrer cette équation entre T et T_{fus} , température de fusion de **P**, en supposant $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ constant sur cet intervalle. En déduire une expression de x_P en fonction de $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ et T_{fus} .

11. La question précédente permet d'aboutir à $x_P = 0,051$ et donc $s = 350 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le chloroforme à 25°C . Comment peut-on qualifier cette solubilité ? Pouvait-on s'y attendre ?