

TD Chimie 2 - Thermochimie - Potentiel chimique

1 Expressions du potentiel chimique

Préciser le potentiel chimique de l'eau dans les conditions suivantes :

- Q1. à l'état de vapeur d'eau dans l'air atmosphérique ;
- Q2. à l'état de glace dans un congélateur ;
- Q3. à l'état de liquide dans un cocktail assimilé à une solution idéale ;
- Q4. à l'état de solvant en excès lors d'une extraction en chimie organique ;
- Q5. à l'état de soluté dans l'ammoniac liquide solvant (modèle : solution diluée idéale).

2 Solubilité du diiode dans l'eau

On considère d'une part le diiode solide à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne $\mu_{I_2(s)}^\circ = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (convention arbitraire). On considère d'autre part le diiode aqueux à 25°C sous 1 bar pour lequel on donne : $\mu_{I_2(aq)}^\circ = 16,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Q1. Préciser les deux états standard à considérer (état du diiode, activité, conditions expérimentales).
- Q2. En déduire la solubilité du diiode à 25°C.

3 Étude d'un équilibre liquide vapeur

On considère un mélange liquide vapeur constitué pour la phase liquide de cyclohexane pur, et pour la phase vapeur d'un mélange eau-cyclohexane.

- Q1. Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane $\mu_2^v(T, P)$ dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de $\mu_2^{*v}(T, P)$, potentiel chimique du cyclohexane, gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T , et de x_{v2} , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.
- Q2. Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane. En déduire la pression partielle en cyclohexane dans l'eau pour une pression P et une température T données.

4 Température de solidification de l'eau de mer

L'eau de mer peut être assimilée à une solution idéale à 3% en masse de chlorure de sodium. L'objectif est de déterminer à quelle température apparaît le premier glaçon sous P° .

- Q1. Le glaçon qui se forme est composé d'eau pure. Donner la relation entre les potentiels chimiques de l'eau liquide $\mu_{(l)}^\circ(T_1)$ et de l'eau solide $\mu_{(s)}^\circ(T_1)$, à la température T_1 de formation du premier glaçon, en faisant intervenir la fraction molaire en NaCl, x .
- Q2. Donner une autre relation entre les potentiels chimiques standards à la température T , en utilisant la température de solidification de l'eau pure T_0 et les entropies molaires de l'eau solide $S_{m,s}^\circ$ et de l'eau liquide $S_{m,l}^\circ$, sachant que $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S_m$.
- Q3. Donner la relation entre les entropies molaires standards précédentes et la chaleur latente de fusion de l'eau. En déduire la température de solidification de l'eau de mer en fonction de T_0 , L et x .
- Q4. Calculer la fraction molaire x et la température d'apparition du premier glaçon.
- Q5. Un récipient rempli d'eau de mer ne gèle pas complètement lorsqu'il est placé à une température légèrement inférieure à celle calculée précédemment. Expliquer.

Données : $M_{H_2O} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{NaCl} = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$, chaleur latente de fusion de l'eau $L = 6,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

5 Montée de la sève dans les arbres : pression osmotique

Le saccharose de formule brute $C_{12}H_{22}O_{11}$ est présent au printemps dans la sève d'érable, solution aqueuse de sucres contenant environ 65% de saccharose et de plus faibles quantités de fructose et de glucose. Le sirop d'érable est un concentré de sève recueilli en faisant des trous dans l'écorce de l'arbre au printemps.

On s'intéresse ici à la montée de la sève dans les arbres. On considère un récipient formé de deux compartiments, gauche et droite, de même volume V et de même température T , séparés par une membrane semi-perméable, c'est-à-dire perméable au solvant A mais imperméable à un soluté B .

Le compartiment de gauche contient une solution supposée idéale du soluté B dans A , celui de droite le solvant pur sous la pression P .

- Q1. Rappeler la définition du potentiel chimique $\mu_A(P, T)$ du corps pur A à la pression P et à la température T .

- Q2.** À partir de l'expression de la variation d'enthalpie libre dG , exprimer la variation $d\mu_A$ du potentiel chimique du corps pur A en fonction du volume molaire V_m de A et de la variation de pression dP qui en est la cause à température T fixée.
- Q3.** En supposant que V_m ne dépend pas de la pression, donner l'expression du potentiel chimique du solvant A dans chaque compartiment, en fonction, entre autre de x_A , fraction molaire en solvant.
- Q4.** Écrire la condition que doit vérifier le solvant lorsque le système est à l'équilibre.

La pression osmotique, π est la pression minimale que l'on doit exercer pour empêcher le passage du solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée, à travers une membrane semi-perméable. On suppose que la solution est peu concentrée et que la membrane est indéformable.

- Q5.** Montrer que la pression osmotique est de la forme $\pi = n_B \frac{RT}{V}$ où n_B est la quantité de matière du soluté B .

Nous appliquons les résultats précédents au cas de la sève d'érable. On prendra $T = 290 \text{ K}$; la masse volumique de la sève est : $\rho_{\text{sève}} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. La concentration du sucre dans une sève normale, assimilée à une solution aqueuse, est environ $C = 10 \text{ g.L}^{-1}$.

- Q6.** Calculer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau du sol autour des racines.
- Q7.** À quelle hauteur la sève peut-elle monter sous l'effet de la surpression ?
- Q8.** La pression osmotique peut-elle expliquer la montée de la sève dans les grands arbres (hauteur supérieure à 20 m) ?

6 Étude de l'équilibre liquide/vapeur de l'eau

- Q1.** Rappeler la définition du potentiel chimique de l'eau pure à l'état liquide (l), noté $\mu_{\text{eau,l}}^*$ à partir de la fonction d'état G .
- Q2.** Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide pure, $\mu_{\text{eau,l}}^*$ par rapport à la température T , à pression P fixée (relation différentielle). En déduire la variation du rapport $\frac{\mu_{\text{eau,l}}^*}{T}$ avec la température T , à pression P fixée (relation différentielle).
- Q3.** Comment varie la valeur du potentiel chimique de l'eau liquide pure $\mu_{\text{eau,l}}^*$ lorsqu'on augmente la température (on se contentera de dire si $\mu_{\text{eau,l}}^*$ augmente ou diminue, en justifiant la réponse).
- Q4.** Exprimer la variation du potentiel chimique de l'eau liquide $\mu_{\text{eau,l}}^*$ par rapport à la pression P , à température T fixée.
- Q5.** 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.

- Q6.** 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 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 $L_{\text{liq} \rightarrow \text{vap}} = H_m^{\text{vap}} - H_m^{\text{liq}}$, l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau.

Aide : utiliser la relation de GIBBS-HELMOLTZ démontrée précédemment.

- Q7.** Comment varie la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, $P_{\text{eau,g}}^*$ lorsqu'on augmente la température ?
- Q8.** 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 fonction de la température θ :

$P_{\text{eau,g}}^*$ (bar)	0,012	0,073	0,307
θ ($^\circ\text{C}$)	10	40	70

7 Équilibre diphasé du corps pur (*)

À $T = 298 \text{ K}$ et sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$ (état standard), on donne les potentiels chimiques suivants :

- eau liquide : $\mu_{(l)}^\circ = -237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$;
- eau vapeur : $\mu_{(v)}^\circ = -228,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- Q1.** À $T = 298 \text{ K}$ et sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, on envisage le système constitué par 1 mol d'eau liquide et 1 mol d'eau vapeur. Ce système est-il en équilibre ? Prévoir son évolution et calculer l'état final. Calculer également l'entropie créée au cours de cette évolution isotherme et isobare.
- Q2.** Le dibrome est un liquide qui bout à $T_{\text{vap}}^\circ = 59^\circ\text{C}$. Sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, on donne les entropies molaires des phases liquide ℓ et vapeur v (supposées indépendantes de T) :
- $S_\ell^\circ = 152 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;
 - $S_v^\circ = 245 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Établir l'expression $\mu^\circ(T)$ du potentiel chimique, entre 25 et 100°C . On prendra $\mu^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ à $T = 25^\circ\text{C}$ pour Br_2 liquide (convention arbitraire).

8 Étude de la surfusion : fonction G (*)

On se propose d'interpréter la manipulation suivante :

À la fin d'une réaction organique, on veut isoler un produit solide dans les conditions usuelles de température et de pression. On conseille alors de refroidir le système, mais souvent le produit ne cristallise pas. Il reste métastable à l'état liquide : c'est le phénomène de surfusion. Pour faire cesser ce phénomène, il est conseillé de frotter avec un agitateur en verre sur les parois. Le produit cristallise alors.

Q1. On considère un système fermé en contact avec une atmosphère de pression P_e et de température T_e . On envisage une évolution infinitésimale quelconque (non nécessairement réversible) au cours de laquelle le système échange l'énergie thermique δQ et le travail mécanique δW avec l'atmosphère.

- En écrivant les deux principes, exprimer dU et dS .
- On pose $G^* = U + P_e V - T_e S$. Montrer que $dG^* \leq 0$. Commenter.

Q2. Dans la suite, le système est en équilibre mécanique ($P = P_e$) et thermique ($T = T_e$) avec le milieu extérieur.

On peut donc confondre G^* avec l'enthalpie libre G . On étudie l'équilibre solide-liquide d'un corps pur : $A_{(l)} = A_{(s)}$.

On suppose la même masse volumique dans les deux états.

- Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un état condensé pur.
- Quelle est la condition de transformation spontanée de A liquide en solide ?

Q3. On s'intéresse à l'équilibre d'un système fermé de symétrie sphérique de rayon R constituée par :

- de 0 à r : un cœur sphérique de cristal $A_{(s)}$;
- de r à R : une enveloppe sphérique de liquide $A_{(l)}$.

Le rayon r peut varier de 0 (tout est liquide) à R (tout est solide).

On donne l'enthalpie libre G du mélange sous la forme : $G = g_{(l)} \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3) + g_{(s)} \frac{4}{3} \pi r^3$.

On suppose $g_{(l)} > g_{(s)} > 0$ constants à température et pression fixées.

- Quel est le sens physique de $g_{(l)}$ et $g_{(s)}$?
- Quel est le sens d'évolution de r et l'état final du système ?

Q4. En réalité, pour le système précédent, on doit tenir compte d'une énergie de surface au contact liquide-solide.

$$G = g_{(l)} \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3) + g_{(s)} \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\pi r^2 A$$

où A est la constante de tension superficielle (positive).

Montrer que la fonction $G(r)$ passe par un extremum pour une valeur de $r = r_0$ à une certaine condition.

Q5. On construit la courbe $G(r)$ pour $0 < r < R$ avec l'hypothèse :

$$G(r_0) > G(r = 0) > G(r = R)$$

- Donner rapidement son allure.
- Justifier alors que l'état initial E.I. soit dit état métastable ou liquide surfondu.
- Retour sur l'expérience : pourquoi la surfusion cesse-t-elle avec l'agitation sur la paroi ?

Aides pour les exercices

Exercice 1

Rappel : le potentiel chimique d'un corps pur est donné par $\mu(P, T) = \mu^{*,\circ}(T) + RT \ln(a)$ avec a l'activité du corps pur dans l'état considéré.

Exercice 2

Q2. À l'équilibre entre les deux phases, les potentiels chimiques sont identiques. On trouve $s = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Exercice 3

Q1. $\mu_2^v(T, P) = \mu_2^{*,v}(T, P) + RT \ln(x_{v2})$

Q2. $p_{v2} = P \exp\left(\frac{\mu_2^{*,l}(T, P) - \mu_2^{*,v}(T, P)}{RT}\right)$

Exercice 4

Q1. $\mu_{(l)}^\circ(T_1) + RT_1 \ln(1 - x) = \mu_{(s)}^\circ(T_1)$

Q2. $\mu_{(s)}^{\circ}(T_1) - \mu_{(\ell)}^{\circ}(T_1) = (T_1 - T_0)(S_{m,\ell}^{\circ} - S_{m,s}^{\circ})$

Q3. $L = T_0(S_{m,\ell}^{\circ} - S_{m,s}^{\circ}) = T_0\Delta S_m^{\circ}$ donc $\ln(1-x) = \frac{L}{RT_0} \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)$.

Q4. $x = 1.81 \times 10^{-2}$ et $T_1 \simeq 271.1 \text{ K}$

Q5. Surfusions, impuretés qui abaissent le point de fusion...

Exercice 5

Q1. $G = n_A \mu_A(P, T)$ avec G l'enthalpie libre des n_A moles du composé pur A

Q2. $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right) = V_m$ d'où $d\mu_A = V_m dP$

Q3. $\mu_{A,d}(P, T) = \mu_A^{\circ}(T) + V_m(P_d - P^{\circ})$ et $\mu_{A,g}(P, T) = \mu_A^{\circ}(T) + V_m(P_g - P^{\circ}) + RT \ln(x_A)$

Q4. $RT \ln(x_A) = V_m(P_d - P_g)$

Q5. Penser que $x_B \ll 1$ donc $\ln(1-x_B) \simeq -x_B = -\frac{n_B}{n_{tot}}$ avec $n_{tot} \simeq n_A$

Q6. $\pi \simeq 7.04 \times 10^4 \text{ Pa}$

Q7. $h = \frac{\pi}{\rho_s g} \simeq 7.2 \text{ m}$ selon la relation fondamentale de la statique des fluides.

Exercice 6

Q1. $n\mu_{eau,l}^* = G$

Q2. $\left(\frac{\partial \mu_{eau,l}^*}{\partial T}\right) = -S_m^*$ et $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{eau,l}^*}{T}\right) = -\frac{H_m^*}{T^2}$

Q3. $S_m^* > 0$ donc...

Q4. $\left(\frac{\partial \mu_{eau,l}^*}{\partial P}\right) = V_m^*$

Q5. $\mu_{eau,g}^*(P, T) = \mu_{eau,g}^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_{eau,g}^*}{P^{\circ}}\right)$

Q6. Écrire l'égalité des potentiels chimiques et dériver les rapports $\frac{\mu_{eau}^{\circ}}{T}$ par rapport à T pour faire apparaître les H_m° .

Q7. $L \simeq 43.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

Exercice 7

Q1. Montrer que $dG = dn_{\ell}(\mu_{(\ell)}^{\circ} - \mu_{(v)}^{\circ})$ donc $dn_{\ell} > 0$.

$$S_{cr} = \frac{\mu_{(v)}^{\circ} - \mu_{(\ell)}^{\circ}}{T} \delta n_{\ell} \simeq 28.9 \text{ J K}^{-1}$$

Q2. Distinguer les cas $T < 59^{\circ}\text{C}$: $\mu_1^{\circ}(T) = 45.3 \times 10^3 - 152T$ et $T > 59^{\circ}\text{C}$: $\mu_2^{\circ}(T) = 76.2 \times 10^3 - 245T$

Exercice 8

Q1. cf. cours

Q2. cf. cours

Q3. a Avec des masses volumiques identiques dans les deux phases, ces fonctions représentent des enthalpies libres massiques.

b Augmentation du rayon de grain solide jusqu'à $r = R$.

Q4. $r_0 = \frac{2A}{g_{(\ell)} - g_{(s)}}$ tant que $r_0 < R$ soit $g_{(\ell)} - g_{(s)} > \frac{2A}{R}$

Q5. Réfléchir en terme d'équilibre stable (donc $G(r)$ minimale) : une barrière d'énergie est à franchir pour passer de $r = 0$ à $r = R$ pour laquelle G est minimale.