

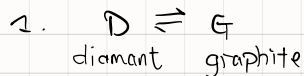
1.

2.1. Graphite et diamant

On tient ici compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique de ces deux phases condensées du carbone. On donne les :

- volume molaire du graphite $V_m(G) = 5,21 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- volume molaire du graphite $V_m(D) = 3,38 \text{ cm}^3/\text{mol}$
- écart des potentiels chimiques standard 298 K : $\mu^\circ(D) - \mu^\circ(G) = 2850 \text{ J/mol}$.

1. Quelle est la forme stable du carbone à 298 K et à la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$?
2. Ces formes du carbone sont pourtant observées dans ces conditions. Proposer une explication.
3. Quelle pression faut-il exercer pour obtenir un état d'équilibre entre les deux formes à 298 K ?



On rappelle $dG = -SdT + VdP + \mu^*(D) \cdot dn_{D,1} + \mu^*(G) \cdot dn_{G,1}$
(pour le mélange) $dn_{\text{tot}} = dn_{D,1} + dn_{G,1} = 0$

Transformation isotherme isobare $dG = (\mu^*(D) - \mu^*(G)) \cdot dn_{D,1}$

Or, critère d'évolution $dG < 0$ et $\mu^*(D) - \mu^*(G) > 0$
Donc, il faut $dn_{D,1} < 0$, le diamant tend naturellement disparaître.

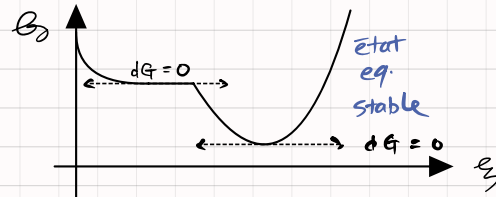
La forme stable du carbone est le graphite.

Conclusion : $\mu \downarrow \Rightarrow \uparrow \text{ stable}$

2. Le graphite est la forme stable d'aspect Thermodynamique.

Mais, la réaction $D \rightarrow G$ est cinétiquement très lente.

Le diamant se trouve dans un état dit métastable.



$> 1400^\circ\text{C}, P^\circ$

3. $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) \right)_T$
 $= \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_T = V_m$

$\Rightarrow \mu(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m dP' = \mu^\circ(T) + V_m(P - P^\circ)$

Pour que $\mu_D(T, P) = \mu_G(T, P)$

$\mu_D^\circ(T) \Rightarrow \mu_D^\circ + V_{m,D}(P - P^\circ) = \mu_G^\circ + V_{m,G}(P - P^\circ)$

$\Rightarrow P = P^\circ + \frac{\mu_D^\circ - \mu_G^\circ}{V_{m,G} - V_{m,D}}$

A.N. $P = 1,56 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15,6 \text{ kbar}$

Remarque : 人造钻石需要 56-100 kbar, 2000°C, cat.

2.

2.2. Partage d'un soluté entre deux solvants

On considère un soluté A en solution dans deux liquides non miscibles, notés par les indices e et b , à la température T . Le soluté A forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale.

1. Écrire les expressions des potentiels chimiques de ce soluté en fonction de sa concentration $C_{A,b}$ ou $C_{A,e}$ dans chaque solution.
2. Montrer que $\frac{C_{A,b}}{C_{A,e}} = k$, où k est une constante qui ne dépend que de la température.

Le phénol C_6H_5OH , noté ici A , peut se dissoudre partiellement dans l'eau (e) et dans le benzène (b). Ces deux solvants ne sont pas miscibles. On agite du phénol dans un mélange eau-benzène et on détermine les concentrations du phénol dans chacune des solutions. On obtient les résultats suivants : $C_{A,b} = 0,0705$ mol/L et $C_{A,e} = 0,1013$ mol/L.

3. Déterminer k et en déduire $\mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) - \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b)$ à 298 K.

$$1. \mu_{A,b} = \underbrace{\mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b)}_{\substack{\text{solution idéale} \\ \text{sol. infiniment diluée} \\ c = 1 \text{ mol.L}^{-1}}} + RT \ln \frac{C_{A,b}}{c^{\circ}}$$

$$\mu_{A,e} = \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) + RT \ln \frac{C_{A,e}}{c^{\circ}}$$

\Rightarrow Coefficient de partage k .

$$2. \text{ À l'équilibre, } \mu_{A,b} = \mu_{A,e}$$

$$\mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b) + RT \ln \left(\frac{C_{A,b}}{c^{\circ}} \right) = \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) + RT \ln \left(\frac{C_{A,e}}{c^{\circ}} \right)$$

$$RT \left(\ln \frac{C_{A,b}}{c^{\circ}} - \ln \frac{C_{A,e}}{c^{\circ}} \right) = \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) - \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b)$$

$$k = \frac{C_{A,b}}{C_{A,e}} = \exp \left(\frac{\mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) - \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b)}{RT} \right)$$

$$3. \text{ A.N. } k = \frac{C_{A,b}}{C_{A,e}} = 0,696$$

$$\mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) - \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b) = RT \ln k$$

$$\text{A.N. } \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(e) - \mu_{c,\infty,A}^{\circ}(b) = -898 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Remarque : ① $k < 1$, le phénol est plus stable dans l'eau.

② Liaison $H \rightarrow$ miscibilité

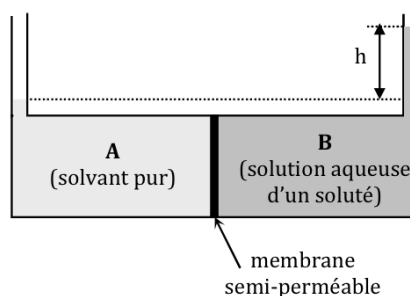
③ k ne dépend que de T

\downarrow
cte. d'équilibre, K, K°

3.

2.4. Pression osmotique

L'osmose, phénomène très important au niveau cellulaire, résulte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique des phases condensées. La technique d'osmométrie est utilisée pour la détermination de masses molaires des macromolécules. Le principe d'un osmomètre est le suivant :



Le compartiment A contient un solvant (corps 1) de masse volumique ρ et volume molaire V_m^* , tandis que le compartiment B contient ce même solvant et un soluté non ionique (corps 2). Les deux compartiments sont séparés par une membrane **semi-perméable** qui laisse traverser uniquement les molécules de solvant. Initialement, les niveaux de liquide dans A et B sont identiques. La température T du système est constante.

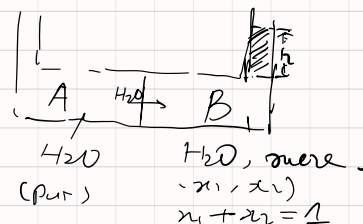
On observe que le solvant traverse la membrane de A vers B, induisant une dénivellation h entre les niveaux libres des deux compartiments. À une profondeur quelconque, les pressions P_A et P_B dans chacun des compartiments sont donc différentes.

La surpression $P_B - P_A$ est appelée pression osmotique et notée Π . On supposera que la solution aqueuse dans le compartiment B est idéale, et on notera x_1 la fraction molaire du solvant (eau) et x_2 celle du soluté.

1. En supposant ρ identique dans les deux compartiments, relier Π à h .
2. Exprimer le potentiel chimique du solvant dans chaque compartiment et expliquer qualitativement le sens d'évolution du système vers l'état d'équilibre.
3. Dédire de la condition d'équilibre une relation entre Π , V_m^* (supposé indépendant de la pression) et x_1 .
4. En considérant la solution comme très diluée, montrer que $\Pi V = nRT$, où n est la quantité de matière du soluté et V le volume de la solution dans le compartiment B.
5. Application : à $T = 293$ K, une solution aqueuse d'une protéine extraite de sang de boeuf de concentration massique $c_2 = 30$ g/L conduit à une dénivellation $h = 13,7$ cm. En déduire la masse molaire M_p de la protéine.

1. Pression osmotique : $\Pi = P_B - P_A > 0$

$\Pi = \rho g h$ statique des fluides.



2. $\mu_{1,A} = \mu_1^* = \mu_1^0 + V_m(P_A - P^0)$
 $\mu_{1,B} = \mu_1^* + RT \ln x_1 = \mu_1^0 + V_m(P_B - P^0) + RT \ln x_1$

Initialement : $\mu_{1,B} - \mu_{1,A} = RT \ln x_1 < 0$

Donc, $\mu_{1,B} < \mu_{1,A}$, du solvant passe de A à B.

3. À l'équilibre, $\mu_{1,A} = \mu_{1,B} \Rightarrow V_m(P_B - P_A) = -RT \ln x_1$

soit $\Pi = -\frac{RT \ln x_1}{V_m} > 0$

4. $(\Pi \cdot V_m) = -RT \ln x_1 \Rightarrow \ln x_1 = \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) = \ln \left(1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = -\frac{n_2}{n_1 + n_2}$
 $V_m = \frac{V}{n_1 + n_2} \approx \frac{V}{n_1}$
 $\Pi \cdot V = -n_2 RT$

5. $\Pi = \rho g h = \frac{n_2}{V} RT$, $c_2 = \frac{n_2 M_p}{V} = \frac{\Pi}{RT} \cdot M_p$, Donc, $\Pi_p = \frac{c_2 RT}{\rho g h}$ (ANS) $\Pi_p = 55 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 3$