

## T.D. $\chi_2$ : Potentiel chimique

### Exercice 1 Graphite et diamant

À 298 K, les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tels que

$$\mu^0(D) - \mu^0(G) = 2850 \text{ J.mol}^{-1}$$

Les volumes molaires du carbone graphite et du carbone diamant valent  $V_m(G) = 5,21 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$  et  $V_m(D) = 3,38 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ .

1. Sous quelle variété allotropique le carbone est-il stable à 25 °C ?
2. Quelle pression minimale faut-il exercer sur un échantillon de la variété la plus stable pour la transformer en l'autre variété à 25 °C ?

On suppose les volumes molaires invariants avec la pression.

### Exercice 2 Équilibre liquide-vapeur pour le dibrome

À 25 °C, le dibrome est en équilibre sous deux phases, l'une liquide, l'autre vapeur. On suppose dans l'exercice les gaz parfaits.

1. Déterminer la pression du gaz en équilibre :
  - a. en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique du dibrome liquide ;
  - b. en ne la négligeant pas.
2. Déterminer la température d'ébullition du dibrome, sous une pression de 1 bar. On supposera que  $\Delta H_m^0(g \rightarrow l)$  et  $\Delta S_m^0(g \rightarrow l)$  sont indépendantes de la température.

On donne, à 25 °C,  $\mu^0(\text{Br}_2,l) - \mu^0(\text{Br}_2,g) = -2986 \text{ J.mol}^{-1}$ ,  $V_m(\text{Br}_2,l) = 52,4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ ,  $S_m^0(\text{Br}_2,l) = 152,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  et  $S_m^0(\text{Br}_2,g) = 245,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

### Exercice 3 Mélange de gaz ; mélange idéal de liquides

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques. Le premier contient 5 mol de diazote sous 2,5 bar à 25 °C, et le second 6 mol d'argon sous 3,0 bar à 25 °C, ces deux gaz étant supposés parfaits. On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir.

1. Quelle est la température finale ?
2. Exprimer, pour chaque gaz, le potentiel chimique avant et après mélange.
3. Pour une fonction d'état X, on appelle grandeur de mélange la différence  $\Delta_{\text{mix}}X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$ . Déterminer l'enthalpie de mélange, l'enthalpie libre de mélange et l'entropie de mélange. Conclure.
4. Reprendre les questions précédentes pour un mélange idéal de 234 g de benzène et de 184 g de toluène à 25 °C, sous 1,0 bar. On admettra que la température reste constante. Conclure.

### Exercice 4 Partage d'un soluté entre deux solvants

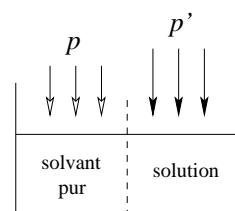
On considère, à la température T, un soluté A en solution dans deux liquides non miscibles, notés par les indices e et b. On admet que le soluté A forme avec chacun des solvants une solution diluée idéale.

1. Établir la relation liant les potentiels chimiques du soluté dans chacune des solutions lorsque l'ensemble est en équilibre.
2. Écrire les expressions des potentiels chimiques de ce soluté en fonction de sa concentration  $C(A)_e$  ou  $C(A)_b$  dans chaque solution.
3. Montrer qu'alors  $C(A)_b/C(A)_e = k$ , où  $k$  est une constante qui ne dépend que de la température.
4. Le phénol A =  $C_6H_5OH$  peut se dissoudre partiellement dans l'eau (e) et dans le benzène (b), l'eau et le benzène étant non miscibles. On agite du phénol dans un mélange eau-benzène et on détermine les concentrations du phénol dans chacune des solutions ; une expérience a donné les résultats suivants :  $C(A)_b = 0,0705 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C(A)_e = 0,1013 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a. Déterminer  $k$ .
  - b. En déduire  $\mu_{c,\infty}^0(A)_e - \mu_{c,\infty}^0(A)_b$  à 298 K.

### Exercice 5 Pression osmotique

Soit une solution solvant+soluté séparée du solvant pur par une membrane perméable au solvant et imperméable au soluté. On observe que, pour empêcher le passage du solvant vers la solution, il faut imposer une surpression  $\Pi = p' - p > 0$  appelée *pression osmotique*. La température est constamment T.

1. Expliquer qualitativement ce phénomène.
2. Établir l'expression de la pression osmotique  $\Pi = RTC$  où C est la concentration du soluté. On posera des hypothèses pertinentes.
3. On prépare une solution de caféine dans l'eau à  $20 \text{ g.L}^{-1}$  à 27 °C. On relève une pression osmotique  $\Pi = 2,53 \text{ atm}$ . En déduire la masse molaire de la caféine.
4. Le serum physiologique est une solution de chlorure de sodium à  $8,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Il y correspond une pression osmotique de 6,88 atm à 27 °C. Expliquer ce résultat compte tenu des masses molaires respectives du sodium et du chlore de 23 et  $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .



### Exercice 6 Potentiel électrochimique

Pour une espèce chargée, par exemple un ion, on introduit le "potentiel électrochimique", noté  $\hat{\mu}_i$ . Trouver la formule liant  $\hat{\mu}_i$  à  $\mu_i$ .

## Exercice 7 Enthalpie molaire d'une solution idéale

Montrer que  $H_{m,i}(T, x_i) = H_{m,i}^0(T, x_i)$  pour tout constituant  $i$  d'une solution idéale.

## Exercice 8 Formule de CLAPEYRON

- Question préliminaire : démontrer la relation de GIBBS-DUHEM  $\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP$ . Que donne cette relation pour un corps pur monophasé ?
- On considère un corps pur diphasé, pour lequel les phases liquide et vapeur sont en équilibre. Écrire la condition d'équilibre, et en déduire la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON  $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{éq l}\rightleftharpoons\text{g}} = \frac{S_{m,g}^* - S_{m,l}^*}{V_{m,g}^* - V_{m,l}^*}$  donnant la pente de la courbe de coexistence liquide-vapeur dans un diagramme de phases P – T. Montrer qu'elle peut aussi s'écrire  $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{éq l}\rightleftharpoons\text{g}} = \frac{1}{T} \frac{H_{m,g}^* - H_{m,l}^*}{V_{m,g}^* - V_{m,l}^*}$ . Généraliser cette formule à une transition de phase quelconque.
- Application : sachant que sous 130 atm la glace fond à  $-1^\circ\text{C}$ , évaluer sa masse volumique. On donne l'enthalpie de fusion de la glace à  $0^\circ\text{C}$  :  $335 \text{ J.g}^{-1}$ .

## Exercice 9 Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés  $\alpha$  et  $\beta$ . La température de transition est de  $95,5^\circ\text{C}$  sous 1 bar. Dans ces conditions de température et de pression, les différences des entropies molaires et des volumes molaires des phases sont indépendantes de la température et valent respectivement

$$S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha) = 7,87 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0,8 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

Préciser la variété stable à  $25^\circ\text{C}$  et calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression augmente de 10 bar.

## Exercice 10 Mesure de masse molaire par ébullioscopie

Soit une solution diluée, dans le benzène, d'un soluté A peu volatil.

- Ecrire le potentiel chimique du benzène dans la solution et dans la phase vapeur en équilibre quand la solution est en ébullition à la température T sous  $P^0 = 1$  bar. En déduire une expression de  $x_A$  faisant intervenir les potentiels chimiques standard du benzène en phases liquide et vapeur. On fera les approximations jugées utiles.
- On donne pour le benzène pur, sa température d'ébullition sous une pression  $P^0 = 1$  bar,  $T_0 = 353,2 \text{ K}$  et sa chaleur latente de vaporisation dans ces conditions,  $L_v = 31,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Démontrer l'expression donnant la fraction molaire  $x_A$  du soluté dans la solution :  $x_A = L_v \frac{T - T_0}{RT_0^2}$ .

- Sachant que si on ajoute 11,5 g d'un soluté dans 100 g de benzène, le point d'ébullition de la solution obtenue, sous 1 bar, est  $T = 355,0 \text{ K}$ , donner une valeur approchée de la masse molaire du soluté.

On prendra  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

## Quelques indications ou solutions...

### Exercice 1

Pression minimale à exercer de 15,6 kbar.

### Exercice 2

- $p^* = 0,30 \text{ bar}$ .
- $T_{eb} \approx 330 \text{ K}$ .

### Exercice 3

- $\Delta_{mix}S = 63,4 \text{ J.K}^{-1}$  et  $\Delta_{mix}G = -18,9 \text{ kJ}$ .

- Les masses molaires du benzène et du toluène sont respectivement de 78 et  $92 \text{ g.mol}^{-1}$ . On trouve  $\Delta_{mix}S = 28 \text{ J.K}^{-1}$  et  $\Delta_{mix}G = -8,34 \text{ kJ}$ .

### Exercice 4

- $k = 0,696$  et  $\mu_{c,\infty}^0(A)_e - \mu_{c,\infty}^0(A)_b = -898 \text{ J.mol}^{-1}$ .

### Exercice 5

- Attention, l'exercice traite des variations de pression donc il faut tenir compte de cette dépendance dans les potentiels chimiques...

### Exercice 6

Combiner l'électrostatique et la chimie ! On introduira donc le potentiel électrostatique  $\Phi$  de l'endroit où se trouve l'espèce chargée.

### Exercice 7

Utiliser Gibbs-Helmholtz

### Exercice 8

Assimiler la courbe de fusion à un segment de droite entre  $-1^\circ\text{C}$  et  $0^\circ\text{C}$ . On trouve  $\rho_s = 914 \text{ kg.m}^{-3}$ .

### Exercice 9

$\Delta T = 0,1 \text{ K}$ .

### Exercice 10

- Bien que la solution soit diluée, il ne faut pas écrire  $a_{\text{solvant}} = 1$ , car c'est une approximation trop grossière ici.
- Penser à GIBBS-HELMHOLTZ