



Potentiel chimique

1. Expressions du potentiel chimique et état standard

On négligera l'influence de la pression sur les potentiels chimiques des constituants en phase condensée.

1. On considère un système à 25 °C formé d'une solution aqueuse très diluée de dibrome en équilibre avec une phase gazeuse contenant de l'air et du dibrome. Les gaz sont considérés comme parfaits. Définir l'état standard du dibrome gazeux, du dibrome aqueux et de l'eau et exprimer le potentiel chimique de ces trois constituants.
2. On considère un mélange liquide idéal formé d'eau et d'un constituant A en contact avec une phase gazeuse contenant notamment de l'eau à 25 °C. Définir l'état standard de l'eau dans chaque phase et exprimer les potentiels chimiques de l'eau dans chaque phase.

2. Influence de la pression sur le potentiel chimique

1. A 25 °C, pour des pressions voisines de 1 bar, le méthanol est un liquide de masse volumique $\rho = 0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol liquide pour une augmentation de pression de 1 mbar à partir de 1 bar à la température 25 °C.
2. A 100 °C, pour des pressions voisines de 1 bar, le méthanol est un gaz (assimilé à un gaz parfait). Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol gazeux pour une augmentation de pression de 1 mbar à partir de 1 bar à la température 100 °C.
3. Conclure.

Données :

Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H = 1,0 ; C = 12,0 ; O = 16,0

3. Grandeurs de mélange

Dans cet exercice, on définit la grandeur molaire de mélange relative à la grandeur extensive X de la façon suivante :

$$\Delta_{\text{mél}}X = \frac{1}{n_B + n_T} \cdot (X_{\text{mélange}} - X_{\text{corps purs isolés}})$$

À 25 °C, sous la pression standard P° , un échantillon de benzène (C_6H_6) de masse 1000 g et un échantillon de toluène (C_7H_8) sont mélangés de manière isotherme et isobare. Ces deux espèces chimiques, liquides lorsqu'elles sont pures, forment un mélange liquide supposé idéal quelles que soient leurs proportions.

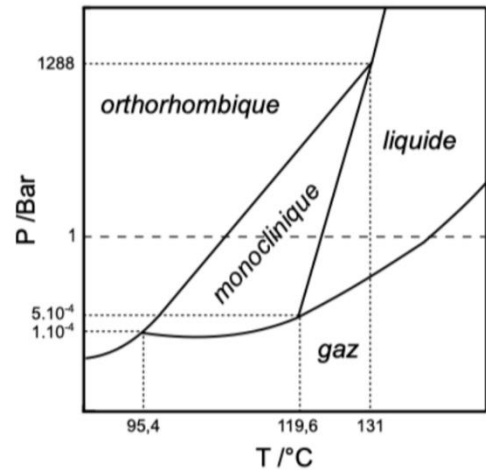
1. Calculer l'enthalpie libre $\Delta_{\text{mél}}G$, le volume $\Delta_{\text{mél}}V$, l'entropie $\Delta_{\text{mél}}S$ et l'enthalpie $\Delta_{\text{mél}}H$ de mélange. Commenter.
2. La quantité de matière totale restant constante, déterminer la proportion de ces deux espèces qui maximise l'entropie de mélange.

Données : Masses molaires atomiques : $M_C = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_H = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

4. Variétés allotropiques du soufre

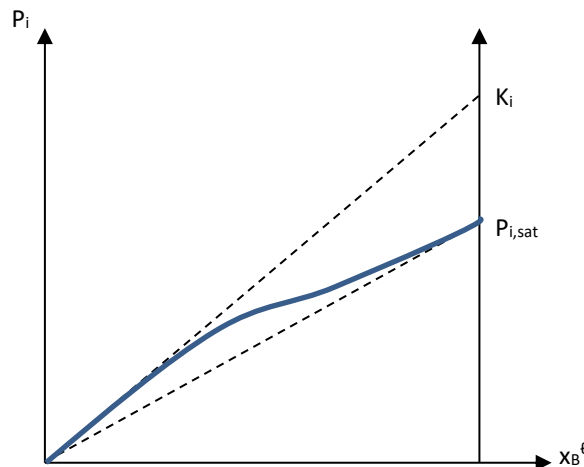
Le soufre cristallise principalement selon deux structures allotropes : le soufre α de structure cristalline orthorhombique et le soufre β de structure cristalline monoclinique. On donne ci-après le diagramme de phases du soufre.

- Déterminer l'état stable du soufre à 25 °C sous 1 bar.
- Du soufre est chauffé, sous 1 bar, de 25 °C à 150 °C. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique $T = f(t)$ obtenue lorsque le système est chauffé à puissance constante. On indiquera les phénomènes qui se produisent et les valeurs des températures remarquables.
- Déterminer si la densité du soufre α est inférieure ou supérieure à celle du soufre β . Justifier.



5. Loi de Raoult vs loi de Henry

Les liquides s'évaporent spontanément. Par conséquent, les constituants du liquide peuvent se trouver en phase gaz. La pression partielle à l'équilibre P_i relative au constituant i est reliée à sa concentration au sein de la phase liquide. Le graphique expérimental illustrant la dépendance de P_i vis-à-vis de la fraction molaire x_i^l est reproduit plus bas. Il présente deux asymptotes dont l'exercice cherche à établir les équations.



Les asymptotes sont recherchées dans les deux cas limites suivants :

- Le constituant i est quasiment pur au sein du liquide,
- Le constituant i est infiniment dilué au sein du liquide.

Situation 1 : La phase liquide contient deux constituants dont i . Le mélange liquide est considéré idéal. La phase liquide est en équilibre avec une phase gazeuse, considérée parfaite, contenant les deux mêmes constituants.

- Exprimer le potentiel chimique du constituant i dans chacune des deux phases.
- Exprimer la loi de Raoult qui traduit l'équilibre du constituant i sous les deux phases idéales : $P_i = x_i^l P_{sat,i}$

Situation 2 : La phase liquide est une solution : le constituant i est cette fois dissous dans un solvant. La solution est supposée infiniment diluée. La solution est en équilibre avec une phase gazeuse parfaite contenant les mêmes constituants.

- Exprimer le potentiel chimique du constituant i dans chacune des deux phases.
- Exprimer la loi de Henry qui traduit l'équilibre du constituant i soluté : $P_i = K \cdot x_i^l$

Comparaison avec l'expérience :

- Faire le lien entre le graphique expérimental et les expressions établies en 3 et 5.

6. Loi de la tonométrie

La pression partielle de propan-2-ol (P_{Pr}) qui règne au-dessus de propan-2-ol liquide pur vaut : $P_{Pr}^* = 50,0 \cdot 10^3$ Pa à 338 K. Elle vaut $P_{Pr} = 49,6 \cdot 10^3$ Pa, à la même température, quand on dissout 8,60 g d'un composé organique non volatil dans 250,0 g de propan-2-ol (le mélange obtenu est supposé idéal).

1. En exprimant la condition d'équilibre liquide/vapeur pour le propan-2-ol pur puis dans le mélange, montrer que :

$$P_{Pr} = x_{Pr} \cdot P_{Pr}^*$$

avec x_{Pr} la fraction molaire en propan-2-ol dans le mélange liquide.

2. En déduire la masse molaire du composé.

7. Accès à une masse molaire par osmométrie

Pour mesurer les pressions osmotiques, des osmomètres ont été construits, sur le principe du montage ci-contre. En début de manipulation, les niveaux sont à la même hauteur dans le solvant et dans la solution qui contient un soluté à la concentration c_B . L'afflux de solvant dans la solution dilue le soluté et provoque une montée de la solution dans l'osmomètre. On atteint l'équilibre quand la pression hydrostatique de la colonne de solution coïncide avec la pression osmotique. Cela permet d'établir facilement la formule :

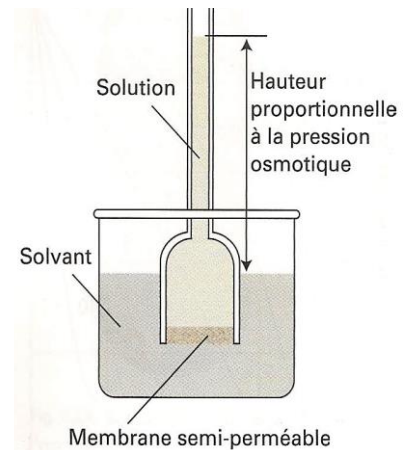
$$\pi = c_B \cdot R \cdot T = \rho_{\text{solvant}} \cdot g \cdot h$$

où g est l'accélération de la pesanteur ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$),

c_B est la concentration en soluté en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$

ρ_{solvant} est la masse volumique du solvant en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

et h est la hauteur de la colonne de solution en m .



Ainsi, pour mesurer la masse molaire moyenne d'un échantillon de PVC (polychlorure de vinyle, unité de répétition $-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -$) des chercheurs ont réalisé différentes solutions à 25°C dans la cyclohexanone. Le tableau suivant indique le dénivelé mesuré à l'équilibre de solution ($\rho = 0,980 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$) dans l'osmomètre en fonction de la concentration massique en polymère.

$C \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$h \text{ (cm)}$	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

1. Démontrer la relation fournie par l'énoncé.
2. Déterminer la masse molaire du polymère et en déduire le nombre d'unités de répétition moyen par chaîne.

8. Variation d'enthalpie libre lors d'une transformation chimique

On considère un réacteur maintenu à 100 °C sous une pression $P = 2$ bar. Le réacteur contient 2 moles d'un mélange équimolaire de deux liquides A et B. Les deux liquides sont non miscibles et ils réagissent totalement pour former un gaz parfait C selon l'équation de réaction : $A(\ell) + B(\ell) = C(g)$.

Calculer la variation d'enthalpie libre du système ΔG au cours de la transformation.

Données à 100 °C : $\mu_{A(\ell)}^0 = \mu_{B(\ell)}^0 = 10,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\mu_{C(g)}^0 = 1,9 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. Mesure d'un potentiel chimique par la méthode des tangentes

Un mélange binaire idéal, maintenu à température et pression constantes, contient n_A mol de **A** et n_B mol de **B**.

1. Exprimer l'enthalpie libre molaire G_m du mélange en fonction des potentiels chimiques des corps purs A et B dans le même état physique que le mélange μ^*_A, μ^*_B et de la fraction molaire x_B du constituant **B**.
2. Tracer le graphe de la fonction $G_m(x_B)$. Expliciter notamment quelles sont les limites de la dérivée de la fonction $G_m(x_B)$ lorsque $x_B \rightarrow 0$ et $x_B \rightarrow 1$?
3. Ecrire l'équation de la tangente à la courbe $G_m(x_B)$ en un point d'abscisse quelconque $x_B = x_0$. Montrer que l'intersection de cette tangente avec l'axe $x_B = 0$ (respectivement $x_B = 1$) correspond au potentiel chimique $\mu_A(x_0)$ (respectivement $\mu_B(x_0)$).

10. Montée de la sève dans les arbres

Doc 1 : Mécanismes de la montée de la sève dans les arbres

Certains arbres comme les séquoias dépassent 100 mètres de hauteur, quel mécanisme est capable de faire monter un liquide aussi haut ? Bien des hypothèses ont été formulées : pression atmosphérique, capillarité, pression osmotique...

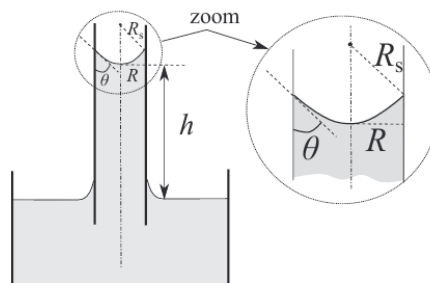
Si la pression atmosphérique qui s'exerce sur le sol et se transmet à la sève par l'intermédiaire des racines était responsable du phénomène, la hauteur maximale serait d'environ 10 mètres.

La capillarité qui permet à un liquide de monter dans un tube très fin, ne permettrait pas de monter de plus d'un mètre.

Les membranes des racines sont perméables à l'eau mais ne laissent pas passer les solutés (sels minéraux et autres substances) contenus dans la sève. L'eau extérieure aux racines va donc passer à travers la membrane pour rééquilibrer les concentrations en solutés, c'est l'osmose. Certains arbres, comme l'érable, ont au début du printemps, une sève très riche en sucres ($C_{12}H_{22}O_{11}$) qui peut atteindre 20 à 30 grammes par litre. Dans ce cas, la hauteur atteinte ne serait que d'une vingtaine de mètres. Aucun de ces mécanismes ne permet à lui seul d'expliquer la montée de la sève dans les grands arbres. Le mécanisme principal est la transpiration au niveau des feuilles où 90 % de l'eau de la sève s'évapore. L'eau évaporée est constamment remplacée par de l'eau en provenance des racines. Le moteur qui fait monter la sève est le Soleil. Le Soleil tire un fil de sève continu des racines jusqu'aux feuilles. Il faut donc que la sève, qui est un liquide, puisse s'étirer suffisamment sans se rompre malgré tout. Etirer un liquide avec une force croissante finit par casser le liquide, il se forme des bulles de vapeur d'eau, c'est le phénomène de cavitation. Dans le canal où apparaît une micro-bulle l'ascension s'arrête, l'arbre subit une embolie et la sève doit suivre d'autres canaux.

Doc 2 : Capillarité et tension superficielle

A l'interface entre un liquide et un gaz, les forces de tension superficielle tendent à réduire la surface de contact et elles créent du côté concave (intérieur de la) une surpression par rapport au côté convexe dont l'expression est, pour une interface sphérique : $2\sigma/R_s$, σ est la constante de tension superficielle entre les deux phases et R_s est le rayon de l'interface sphérique. Lorsque l'on plonge un tube de verre fin très propre, cylindrique et de faible rayon R dans un liquide, on constate que celui-ci s'élève dans le tube d'une hauteur h .



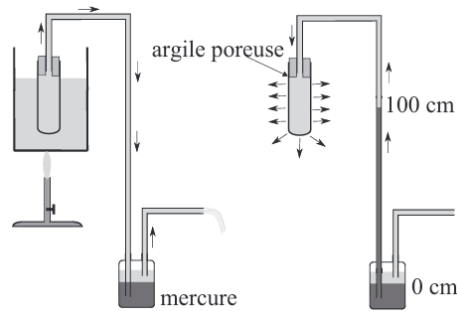
Le ménisque a la forme d'une calotte sphérique qui se raccorde aux parois avec un angle θ .

Tension superficielle de l'eau à 20 °C : $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$.

Rayon des canaux de xylème : $R \approx 25 \mu\text{m}$ (conifères) à $200 \mu\text{m}$ (chênes).

Doc 3 : Transpiration des plantes modélisée par l'expérience de J. Böhm

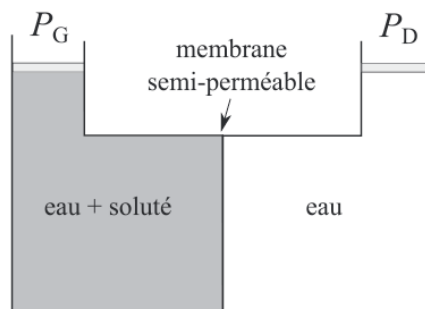
L'essentiel de la sève s'évapore dans l'atmosphère au niveau des feuilles. Un analogue de ce mode de transport est donné par l'expérience de J. Böhm (1893). Un récipient en argile poreuse est plongé dans un bain d'eau bouillante. L'eau du récipient est siphonnée, par l'intermédiaire d'un tube capillaire, au travers d'une bouteille contenant du mercure. Lorsque l'on retire le bain bouillant, on constate que l'eau reflue dans le tube en tirant à elle une colonne de mercure qui peut atteindre 1m de hauteur :



Questions sur des notions du programme en lien avec le thème :

1. Rappeler la relation fondamentale de la statique des fluides et préciser l'expression de la pression à une profondeur z dans un fluide incompressible en fonction des données adéquates.

On considère un récipient, formé de deux compartiments, de même volume V et à la même température T , séparés par une membrane perméable au solvant A mais non aux solutés B_i . Le compartiment de gauche G contient une solution de sucres, celui de droite D le solvant pur. On notera $\mu_A^*(T, P) = \mu_A^0(T, P) + V_{m,A}(P - P^0)$ le potentiel chimique de A pur.



2. Montrer que, sous certaines hypothèses que l'on précisera, la surpression $\pi = P_G - P_D$ qui s'exerce dans le compartiment G , appelée pression osmotique, est de la forme $\pi = RT \frac{(\sum n_i)}{V}$ où n_i est la quantité de matière du soluté B_i .

Analyse de documents

3. Proposer une explication pour la valeur de 10 m donnée pour la hauteur maximale que pourrait atteindre la sève si la pression atmosphérique était responsable de la montée de la sève.
4. Estimer la pression osmotique de la sève par rapport à l'eau et la hauteur à laquelle la sève peut s'élever sous l'effet de cette surpression.
5. Exprimer la pression du liquide sous le ménisque de deux façons différentes et montrer la loi de Jurin : $h = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{\rho g R}$ où ρ est la masse volumique du liquide et g l'accélération de pesanteur.
6. Estimer la hauteur à laquelle la sève peut s'élever par capillarité.
7. Quelle est la pression dans le tube au niveau de l'interface eau/mercure dans le tube capillaire du document 3 ? En quoi est-ce remarquable ? On pourra utiliser les mmHg pour estimer la pression (la pression atmosphérique est égale à 760 mmHg).

11. Étude d'un mélange non idéal

On considère le mélange de deux constituants liquides A et B à la pression P et la température T maintenues constantes. On souhaite évaluer la variation des grandeurs thermodynamique G, H, S et V lors du mélange. On définit ces variations de mélange par la différence $\Delta X = X_{A+B} - (X_A + X_B)$

On se place d'abord dans le cas d'un mélange idéal.

1. Donner l'expression de la variation de l'enthalpie libre ΔG . Commenter son signe.
2. En déduire les expressions des variations de l'entropie (ΔS), de l'enthalpie (ΔH) et du volume (ΔV). Dans chaque cas, commenter le signe de l'expression obtenue. Quelle est la force motrice de cette réaction de mélange ?

Pour étudier le cas d'un mélange non idéal, il convient de corriger les expressions du potentiel chimique issues du modèle idéal. Pour cela, on utilise les expressions suivantes :

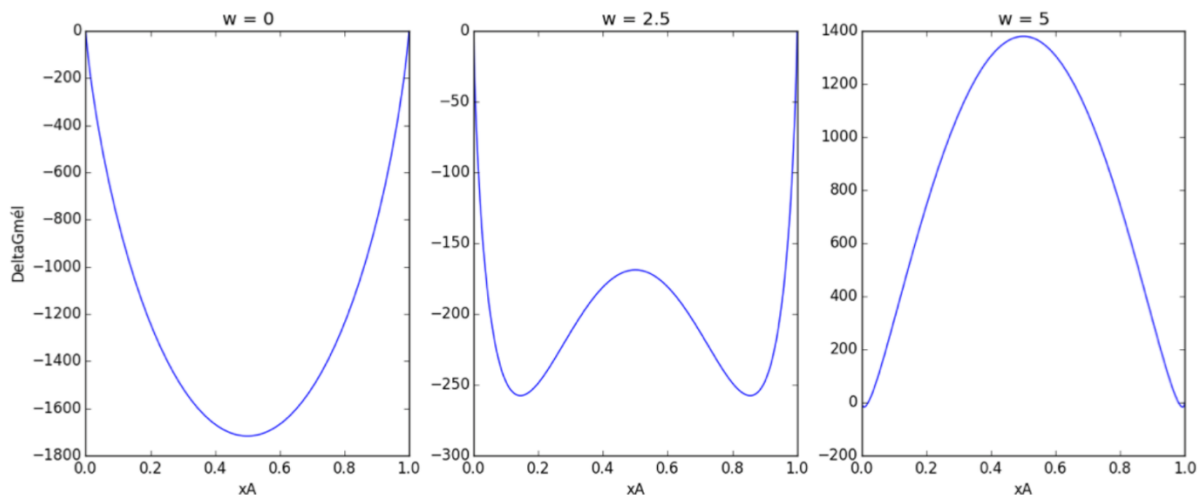
$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^{idéal} + wRT \cdot x_B^2 \\ \mu_B &= \mu_B^{idéal} + wRT \cdot x_A^2\end{aligned}$$

Où le paramètre w est une constante dont la valeur dépend du mélange.

3. Montrer que la variation d'enthalpie libre peut se mettre de la forme :

$$\Delta G = (n_A + n_B) \cdot RT \cdot (x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B + w \cdot x_A \cdot x_B)$$

En traçant $\Delta G = f(x_A)$ pour différentes valeurs de w, on obtient les courbes suivantes :



4. Commenter l'allure de ces courbes. En particulier, on précisera, pour chaque cas, si la réalisation du mélange est favorable ou non par rapport à la situation des deux corps purs séparés.