

LC.4 Potentiel chimique en phase condensée

Raphael

| Élément imposé – Osmométrie

Niveau : L2

Pré-requis :

- Premier et second pp de la thermo (L1)
- Notion d'enthalpie libre (L2)
- Utilisation des dérivées partielles (L1)
- Identité d'Euler (L2)

Difficultés :

- Utilisation des dérivées partielles
- Utiliser les bonnes grandeurs d'états
- Comprendre et appliquer les bonnes hypothèses
- Signification du potentiel chimique
- Rigueur et convention

Activité :

- Activité complémentaire : étude un gaz
- TP : utilisation de l'osmomètre de Dutrochet

Biblio :

- Thermodynamique chimique Brénon-Audat
- Thermodynamique des matériaux PC Bréal
- Les nouveaux précis Bréal

Plan proposé

1	Potentiel chimique ; notion et propriétés	2
1.1	Définition	2
1.2	Propriété à l'équilibre	2
1.3	Evolution du système	2
2	Potentiel chimique en phase condensée	3
2.1	Corps pur	3
2.2	Mélange	3
3	Application en osmométrie	3

Intro pédagogique

Laisser le temps de digérer thermo de L1
Reconnaitre les états physiques

Leçon

Intro

Osmose présente dans de nombreux domaines et problématiques actuels

Osmose : Phénomène de **transport de matière** de molécule de solvant traversant une membrane semi-perméable séparant deux compartiments de **concentrations différentes**

[vidéo cellule sanguine : changement de concentration : explosion des cellules]

But : comprendre ce phénomène

1 Potentiel chimique ; notion et propriétés

1.1 Définition

Soit n_i moles d'un constituant. Soit G l'enthalpie libre de cette phase

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T,n_{j \neq i}}$$

1.2 Propriété à l'équilibre

Enceinte calorifugé avec α et β

$$V=V^\alpha + V^\beta, S=S^\alpha + S^\beta$$

$$T=T^\alpha = T^\beta, P=P^\alpha = P^\beta$$

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = V^\alpha dP - S^\alpha dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i + \text{la même chose en beta}$$

$$\text{De plus, } dn = dn^\alpha + dn^\beta = 0 \text{ donc } dn^\alpha = -dn^\beta$$

Donc à pression et température :

$$dG = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i^\alpha} \right) = 0 \text{ implique } \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

1.3 Evolution du système

$$dG = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

Sens d'évolution spontané : $dG < 0$

$$- \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta > 0 \text{ implique } dn_i^\alpha < 0$$

$$- \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta < 0 \text{ implique } dn_i^\alpha > 0$$

Influence de la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = V_m \text{ SCHWARZ}$$

2 Potentiel chimique en phase condensée

2.1 Corps pur

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m^*$$

$$\text{donc } d\mu^* = V_m dP$$

$$\text{En intégrant : } \int_P^P d\mu_i^* = \int_P^P V_m dP$$

Donc $\mu^*(T, P) - \mu^*(T, P) = V_m(P - P)$ environ nulle en phase condensée, donc pas de variation selon P **NE PAS ENLEVER LA DEPENDANCE EN PRESSION**

2.2 Mélange

$$\mu_i^{id}(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

Différentes formules à connaître [diapo]

3 Application en osmométrie

Osmométrie : Méthode de mesure de la masse molaire d'un composé présent en solution

Démonstration de la formule de Van't Hoff :

$$\mu_{\text{solvant}}^A(T, P, x_1 = 1) = \mu_{\text{solvant}}^B(T, P + \Pi, x_1) \quad (1)$$

$$\mu_{\text{solvant}}^*(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^*(T, P + \Pi) + RT \ln(x_1) \quad (2)$$

$$- \mu_{\text{solvant}}^*(T, P) + \mu_{\text{solvant}}^*(T, P + \Pi) = -RT \ln(x_1) \quad (3)$$

On sait qu'on a :

$$d\mu = V_m dP \quad (4)$$

On intègre entre P et P+Π.

$$\int_P^{P+\Pi} d\mu^*(T, P) = V_m \int_P^{P+\Pi} dP \quad (5)$$

$$- \mu_{\text{solvant}}^*(T, P) + \mu_{\text{solvant}}^*(T, P + \Pi) = V_m \times (P + \Pi - P) \quad (6)$$

Ce qui donne finalement :

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = -RT \ln(x_1) \quad (7)$$

N'oublions pas ici notre objectif, obtenir à partir de la mesure de la pression osmotique la masse molaire.

On a par conservation de la matière : $x_1 = 1 - x_2$.

On se place dans l'approximation des solutions infiniment diluées où on peut dire que $x_2 \ll 1$ d'où :

$$\ln(x_1) = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad (8)$$

On a dans ce régime là également :

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (9)$$

En appliquant l'identité d'Euler on a :

$$V = n_{\text{solvant}} v_{\text{solvant}}^* + n_{\text{solute}} v_{\text{solute}}^* \quad (10)$$

$$V = n_1 v_1^* + n_2 v_2^* \quad (11)$$

$$V \approx n_1 v_1^* \quad (12)$$

En injectant dans l'équation obtenue précédemment :

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = -RT \ln(x_1) \quad (13)$$

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = RT x_2 \quad (14)$$

$$v_{\text{solvant}}^* \Pi = RT \frac{n_2}{n_1} \quad (15)$$

$$V \Pi = RT n_2 \quad (16)$$

$$\Pi = RT [\text{solute}] \quad (17)$$

Propriété colligative : ne dépend pas du composé pris en compte

[osmomètre de Dutochet] alloschool.com

On calcule facilement $\Pi = \rho gh$ (tuyau en U)

Et $\Pi = RT[\text{hemoglobine}]$ selon la loi d'osmose

$M_{\text{hemo}} = \frac{RT m_{\text{hemo}}}{\Pi V}$. Calcul avec $m=0.5\text{g}$, $T = 298\text{ K}$, $V=100\text{ mL}$, $\Pi = 193\text{Pa}$.

$M_{\text{hemo}} = 64 \times 10^3\text{ g/mol}$

Conclusion

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Desalinisation de l'eau ?</i>	Phénomène inverse : faire passer les molécules d'eau dans la partie pas concentrée
<i>Difficulté de ce processus</i>	Membranes qui se bouchent (durée de vie de 6 à 7 ans), et procédé demandeur en énergie et cher
<i>Apport en énergie ?</i>	Centrales osmotiques
<i>Limites d'application de l'osmométrie</i>	S'applique seulement à des masses molaires élevées
<i>Comment on a la quantité de soluté dans Van't Hoff ?</i>	Il faut qu'il y ait dissociation complète de l'espèce ou pas du tout de dissociation : facteur de Van't Hoff phénoménologique

L. Titre

<i>Propriété colligative :</i>	Dépend de la quantité de l'espèce et pas la nature de l'espèce
<i>V_m indep de P</i>	Si on suppose phase incompressible
<i>interprétation donnée sur le potentiel chimique</i>	travail réversible pour amener un composé du corps pur (ou vide) jusqu'au sein du système
<i>Van't Hoff</i>	Premier prix nobel de chimie obtenu en 1901 pour la cinétique chimique et l'osmose !
<i>Pk la cellule explose ?</i>	Eau va dans la cellule et explose car pression trop grande : NE PAS boire de l'eau distillée
<i>didactique ?</i>	avant diagrammes de phase
<i>Activité complémentaire étude d'un gaz</i>	Expression du potentiel chimique gaz parfait doit être dans le cours
<i>Osmose phénomène enthalpique ou entropique</i>	SI LE PHENOMENE EST PRESENT AVEC LE MELANGE IDEAL, C'EST UN PHENOMENE ENTROPIQUE

Debrief

Potentiel chimique grandeur intensive !!

Expression des potentiels en prérequis, faire que osmométrie. Rajouter osmose inverse par exemple