

LC4 : Potentiel chimique

Leçon par Raphaël

Élément imposé : Osmométrie

Niveau : L2

Prérequis :

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

Difficultés :

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

Séquence pédagogique

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

Sources Thermodynamique chimique Brénon-audat Thermodynamique matériaux PC, les nouveaux précis Bréal *Chimie*³

Obj : reconnaître les états physiques et appliquer les méthodes pour résoudre les problèmes

Introduction

Osmose au coeur de l'innovation : désalinisation, usines. Mais comment ça marche ?

Osmose phénomène de transport de matière de molécules de solvant traversant une membrane semi-perméable séparant deux compartiments de concentrations différentes.

Il est à l'origine d'une pression : la pression osmotique dont les applications sont importantes en biologie: cellules sanguines placées dans un milieu de concentration moins grande de celle de l'intérieur des cellules : elles explosent.

Pour expliquer, on va passer par les potentiels chimiques :

1 Potentiel chimique, notions et propriétés

1.1 Définition

Soient n_i moles d'un constituant i dans une phase, soit G l'enthalpie libre de cette phase, on définit le potentiel chimique de i comme : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq i, T, P}$

1.2 Propriétés à l'équilibre

Deux sections α et β telles que : $V = V_\alpha + V_\beta, S = S^\alpha + S^\beta$ à l'équilibre mécanique donc $P = P^\alpha = P^\beta$, à l'équilibre thermique donc $T = T^\alpha = T^\beta$

G est une fonction d'état extensive donc :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = V^\alpha dP - S^\alpha dT + \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + V^\beta dP - S^\beta dT + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$dG = (V^\alpha + V^\beta)dP - (S^\alpha + S^\beta)dT + \sum_i (\mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta)$$

A l'équilibre isotherme et isobare, le système n'évolue pas donc $dn = 0, dT = 0, dP = 0$

$$dn = dn^\alpha + dn^\beta = 0$$

donne

$$dn^\alpha = -dn^\beta$$

Donc

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

Or, à l'équilibre, $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{n_j \neq i, T, P} = 0$ donc

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

On a donc : **A l'équilibre, lorsque deux phases d'un corps pur coexistent, le potentiel chimique est égal dans les deux phases.**

1.3 Variation du potentiel chimique avec la pression et la température

b-a p52

Influence de P

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i}\right)_{T, p} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} = V_i$$

Par Schwarz et par la différentielle exacte de G.

La variation du potentiel chimique du constituant i en fonction de la pression dépend alors du volume molaire de ce constituant.

Le volume molaire d'un gaz est 1000 fois plus grand que celui d'une phase condensée donc on néglige l'effet dans les phases condensées et on la prend en compte pour les gaz.

Influence de T On trouve de même

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -s_i$$

avec s_i l'entropie molaire partielle du constituant.

On peut également étendre la relation de **Gibbs-Helmoltz** au potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -\frac{h_i}{T^2}$$

Ce qui donne : $\mu_i = h_i - Ts_i$ L'influence de la température est considérée pour les phases condensées et les gaz car les entropies molaires partielles sont du même ordre de grandeur pour ces phases.

2 Potentiel chimique en phase condensée

2.1 Corps pur

$\frac{\partial \mu^*}{\partial P} = V_m$ donc $d\mu^* = V_m dP$ donc $\int_{P^0}^P = V_m \int_{P^0}^P dP$ donc $\mu^*(T, P) - \mu^*(T, P^0) = V_m(P - P^0)$ Et en phase condensée, $P \simeq P^0$ donc $\mu^*(T, P) \simeq \mu^*(T, P^0)$

2.2 Mélange

Attention, mélange et non solution

$\mu_i^*(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P^0) + RT \ln(x_i)$ Plusieurs possibilité, molalité, ...

Voir fiche sur le potentiel et les prop colligatives

3 Application à l'osmométrie

3.1 Définition

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

Revient à la démonstration de la formule de Van'T Hoff avec une pression différente dans une phase avec Π la pression osmotique définie par l'osmomètre de dutrochet, $\Pi = \rho gh$

Détermination de la masse molaire de l'hémoglobine : $\Pi = RT[\text{hemoglobine}] = RT \frac{n_{hem}}{V} = RT \frac{m_{hem}}{M_{hem}V}$

A.N. : $m = 0,5$ g, $T = 298$ K, $V = 100$ mL et $\Pi = 193$ Pa on trouve $M = 64,2$ kg/mol

4 Propriétés colligatives

McQuarrie p569, indispensable application p53

Les **propriétés colligatives** dépendent du nombre de moles en présence et non de leur nature.

On étudie une solution liquide en équilibre avec une phase vapeur et une phase solide. Le soluté est considéré peu volatil, sa pression de vapeur dans la phase gaz est alors négligée et il est peu soluble dans le solvant solide, qu'on considère cristalliser pur.

La présence d'un soluté B dans un solvant A liquide modifie les températures d'ébullition (**ébulloscopie**), de congélation (**cryoscopie**) et augmente la pression de solvant (**osmose**).

4.1 Ebulloscopie

On étudie l'équilibre entre A solution liquide et A gaz pur.

Si la solution est idéale :

$$\mu_A^g(T) = \mu_A^l = \mu_A^{l,pur}(T) + RT \ln x_A$$

A T^* la température d'ébullition de A pur, on a : $\mu_A^g(T^*) = \mu_A^{l,pur}(T^*)$

En soustrayant ces équations, on obtien :

$$\mu_A^g(T) - \mu_A^g(T^*) = \Delta\mu_A^g = \mu_A^{l,pur}(T) - \mu_A^{l,pur}(T^*) + RT \ln x_A$$

D'après la relation de Gibbs-Duhem, on a :

$$d\mu = -s dT + v dp$$

L'entropie molaire varie peu avec la température car T et T^* sont proches. On est à pression constante donc :

$$\Delta\mu_A^g \simeq s_A^g \Delta T$$

et

$$\Delta\mu_A^l \simeq s_A^l \Delta T$$

Ce qui donne :

$$RT \ln x_A = (s_A^g - s_A^l) \Delta T = \Delta s \Delta T$$

avec Δs l'entropie molaire de vaporisation du liquide A pur. Elle est associée à la **chaleur latente molaire de vaporisation l** par : $l = \Delta s T^*$.

On a alors :

$$RT \ln x_A = \frac{l}{T^*} \Delta T = \frac{l(T^* - T)}{T^*}$$

Comme $x_B \ll 1$, on a $RT \ln x_A = RT \ln 1 - x_B \simeq -RT x_B$

Donc

$$T - T^* = \left(\frac{RT^*}{l} \right) x_B$$

Comme l'élévation de température est faible, on obtient finalement :

$$T - T^* = \left(\frac{RT^{*2}}{l} \right) x_B$$

La mesure de la variation de la température d'ébullition permet alors de calculer la fraction molaire du soluté.

4.2 Cryoscopie

On raisonne de la même façon pour relier la diminution de la température de congélation quand on rajoute un soluté. On pose l' l'enthalpie de chaleur latente de congélation et T^* la température de congélation du solvant pur.

$$T - T^* = \left(\frac{RT^{*2}}{l'} \right) x_B < 0$$

Utilisation : verglas sur la route.

4.3 Pression osmotique

Dans un osmomètre comportant dans un des compartiments A pur, de pression p_2 et dans l'autre la solution A + B, de pression p_1 , on observe une différence de pression $\Pi = p_1 - p_2 > 0$ entre les deux compartiments. C'est la **pression osmotique**.

La condition d'équilibre est l'égalité des potentiels des deux côtés de la membrane

$$\mu_A^{pur}(T, p_1) + RT \ln x_A = \mu_A^{pur}(T, p_2)$$

Pour une solution diluée,

$$\mu_A^{pur}(T, p_1) - \mu_A^{pur}(T, p_2) = RT \ln x_A \simeq RT x_B$$

On intègre Gibbs-Duhem à température fixée :

$$\int_1^2 d\mu_A = \mu_A^{pur}(T, p_2) - \mu_A^{pur}(T, p_1) = \int_1^2 v_A dp$$

En phase condensée, v_A varie peu avec la pression :

$$\int_1^2 v_A dp = v_A \int_1^2 dp = v_A \Pi$$

Or, en solution diluée, $x_B \simeq \frac{n_B}{n_A}$ donc on a $RT \left(\frac{n_B}{n_A} \right) \simeq v_A \Pi$.

En solution diluée on a $V = n_A v_A + n_B v_B \simeq n_A v_A$

$$\Pi V = n_B RT$$

Ce qui est l'**équation de van t'Hoff**.

On notera la similitude avec l'équation d'état du gaz parfait.

Osmose : en physiologie et biologie : *mcquarrie p156, Atkins p156* Osmose inverse : Désalement de l'eau de mer : *TI W5700 V1*, pour ça utilisation de membranes semi-perméables : *TI K360 V1*.

Conclusion

On a alors vu l'utilisation des potentiels chimiques qui vont être utiles dans le futur.

Questions

- Attention chiffres significatifs
- Désalinisation de l'eau ? Osmose inverse : on applique une pression sur l'eau saillée et elle passe de l'autre côté. Problèmes ? Membranes, durée de vie de 6 à 7 ans, cher et bcp d'énergie.
- utilisation de l'osmose comme source d'énergie ? Pour l'instant à l'état de projet
- Rq : introduit la vidéo avec un effet amusant
- Osmométrie : quelles sont les limites ? Systèmes hors du domaine d'application de la méthode ? On doit trouver des membranes adaptées donc molécules suffisamment grosses pour ne pas passer à travers les pores de la membrane, soluble dans un solvant. Eau facile de trouver des membranes semi perméables car les molécules sont petites sont petites. Possible sur un large panel.
- Expression de la pression dans la formule de van'tHoff, plusieurs fois la qté de matière, quelle limitation peut être introduite via ça ? Réctif avec l'eau modifie la qté de matière et la masse molaire. Système très utilisé pour M de polymères mais pas possible pour les polyélectrolytes (donnant des ions). Important : pas de phénomène de dissociation complet ou d'association. Car on change alors ce qu'on a en solution : facteur de van't hoff qui apparaît devant l'expression de la pression osmotique. Ex : acide carboxylique plus faible car formation de dimères donc n inférieure à n introduit
- Propriété colligative ? ne dépend que de la concentration de l'espèce et non de l'espèce considérée.
- Expression du potentiel chimique du corps pur, quelles sont les hypothèses sont faites ? Pourquoi on retire la qté de matière ? Seul dans sa phase car corps pur. Car potentiel chimique est une grandeur intensive donc pas de dépendance en n. Hyp : le volume molaire ne dépend pas de la pression donc que la phase condensée est incompressible. Pas possible dans le cas d'un gaz. On travaille sur des petits intervalles de pression et si on est en eq avec une phase gaz, on peut négliger les effets de pression dans la phase condensée en regard des effets de pression dans le gaz. On devrait éviter de supprimer le terme en $V_m(P - P^0)$ tout de suite.
- Potentiel chimique en tant qu'énergie molaire pour emmener le constituant dans la phase considérée ? Analogie avec le potentiel électrochimique avec comme référence le composé dans le vide. Travail réversible pour emmener une quantité de matière du corps pur jusqu'au sein du système.
- Quelque chose de clinquant sur la loi de Van't Hoff? Une remarque d'excellence ? Van't Hoff a eu le premier prix Nobel de chimie en 1901 notamment pour la compréhension des dynamiques réactionnelles et de l'osmométrie.
- Méthode standard pour mesurer la masse molaire des composés ? Utilisé dans le domaine des polymères. Spectrométrie de masse, plus difficile à mettre en place et plus cher.
- Hématie ? Solution isotonique to eau distillée et boum.
- Où dans la séquence ? Au milieu car introduction de l'enthalpie libre, les grandeurs molaires de réactions, les diagrammes de phase et l'osmométrie sera charnière entre les grandeurs et les applications.
- séquence pédagogique : activité gaz ? Potentiel chimique dans le cas du GP avec tout seul, mélange, fugacité. Donner à la fois des docs et des points de cours.
- Osmomètre de dutrochet ?
- contribution principale de l'osmose = entropique ou enthalpique ? Entropie de mélange car présent avec le mélange idéal.