

X P' 1989 Troisième problème : corrigé

I. Mélange liquide homogène de 1 et 2 pris à la température T.

1. Par définition :
$$\bar{J}_i = \left(\frac{\partial J}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

2. Rappels

Le potentiel chimique d'un corps i en mélange s'écrit en tenant compte des variables :

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

Si le mélange est idéal : $a_i = x_i$ alors $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$

Si en plus, on peut négliger l'influence de la pression, alors $\mu_i(T, P, x_i) \approx \mu_i^o(T) + RT \ln x_i$

Théorème ou identité d'Euler pour le mélange (1+2) :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \Rightarrow G = n_1 (\mu_1^* + RT \ln a_1) + n_2 (\mu_2^* + RT \ln a_2)$$

Pour le mélange fictif : $G_0 = n_1 \mu_1^* + n_2 \mu_2^*$

On en déduit que : $\Delta G_m = RT(n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2)$

Si la solution est idéale, $a_i = x_i$ donc $\Delta G_m^{id} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$

L'enthalpie libre d'excès est donc : $\Delta G_e = \Delta G_m - \Delta G_m^{id} = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$.

Les grandeurs molaires partielles associées à ΔG_e sont données par : $\bar{g}_{ei} = \left(\frac{\partial \Delta G_e}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

Jusque là, pas trop compliqué.

On entre dans le dur... maintenant.

On trouve donc pour 1 par exemple : $\bar{g}_{e1} = RT \ln \gamma_1$ car $RT \left(n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_1} \right) = 0$

d'après la relation de Gibbs-Duhem à T et P constants.

3. La relation de Gibbs-Helmoltz donne : $\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\frac{H}{T^2}$ de façon générale.

Si on l'applique à ΔG_m et ΔG_m^{id} (toutes les dérivées se faisant à P et n_j constantes) :

$$\begin{cases} \Delta H_m = -RT^2 \left(n_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial T} \right) \\ \Delta H_m^{id} = -RT^2 \left(n_1 \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta H_m = \Delta H_e$$

On retrouve bien qu'un mélange idéal est athermique.

Pour l'entropie :

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta S_m &= - \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -R(n_1 \text{Lna}_1 + n_2 \text{Lna}_2) - RT \left(n_1 \frac{\partial \text{Lna}_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \text{Lna}_2}{\partial T} \right) \\ &= -R(n_1 \text{Lna}_1 + n_2 \text{Lna}_2) - RT \left(n_1 \frac{\partial \text{Ln}\gamma_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \text{Ln}\gamma_2}{\partial T} \right) \\ \Delta S_m^{id} &= -R(n_1 \text{Lnx}_1 + n_2 \text{Lnx}_2) \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow \Delta S_e = -R(n_1 \text{Ln}\gamma_1 + n_2 \text{Ln}\gamma_2) - RT \left(n_1 \frac{\partial \text{Ln}\gamma_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \text{Ln}\gamma_2}{\partial T} \right)$$

(toutes les dérivées se faisant à P et n_j constantes)...

Les grandeurs molaires partielles associées à ΔH_e sont : $\overline{h}_{ei} = -RT^2 \left(\frac{\partial \text{Ln}\gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_j}$

Celles associées à ΔS_e : $\overline{s}_{ei} = -R \text{Ln}\gamma_i - RT \left(\frac{\partial \text{Ln}\gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_j}$

4. Si $\Delta S_e = 0$ quelle que soit la composition du mélange, alors quel que soit le composé i :

$$\overline{s}_{ei} = 0 = -R \text{Ln}\gamma_i - RT \left(\frac{\partial \text{Ln}\gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} \text{ soit :}$$

$$\text{Ln}\gamma_i + T \left(\frac{\partial \text{Ln}\gamma_i}{\partial T} \right) = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial T \text{Ln}\gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = 0 \Leftrightarrow T \text{Ln}\gamma_i = \text{Cte}$$

La constante d'intégration dépend de n_1 , n_2 et P puisque la dérivée a été faite à P et n_j constants et l'intégration par rapport à T.

On a bien : $RT \text{Ln}(\gamma_i) = K_i(x_1, x_2)$ où $K_i(x_1, x_2)$ est indépendant de T.

5. Solution régulière : $K_1(x_1, x_2) = W_1^*(x_2)^2$; $K_2(x_1, x_2) = W_2^*(x_1)^2$ (W_1 et W_2 constants)

a. Il suffit de voir que K_i tend vers 0 quand x_i tend vers 1 donc γ_i tend vers 1 quand x_i tend vers 1. L'état de référence choisi pour exprimer le coefficient d'activité γ_i est celui qui correspond au constituant i pur.

b. D'après la relation de Gibbs-Duhem à T et P fixées :

$$0 = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \Leftrightarrow 0 = RT(n_1 d\text{Ln}\gamma_1 x_1 + n_2 d\text{Ln}\gamma_2 x_2) \Leftrightarrow$$

$$\text{soit en divisant par } n_1 + n_2 : 0 = x_1 d\text{Ln}\gamma_1 x_1 + x_2 d\text{Ln}\gamma_2 x_2 \Leftrightarrow$$

$$0 = x_1 d\text{Lnx}_1 + x_2 d\text{Lnx}_2 + x_1 d\text{Ln}\gamma_1 + x_2 d\text{Ln}\gamma_2 \Leftrightarrow$$

$$0 = dx_1 + dx_2 + x_1 d\text{Ln}\gamma_1 + x_2 d\text{Ln}\gamma_2 \Leftrightarrow$$

$$0 = x_1 d\text{Ln}\gamma_1 + x_2 d\text{Ln}\gamma_2 \text{ car } dx_1 + dx_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow 0 = x_1 2W_1 x_2 dx_2 + x_2 2W_2 x_1 dx_1 \Leftrightarrow W_1 = W_2$$

W a la dimension d'une énergie car est homogène à RT.

c. $\Delta H_e = \Delta G_e$ car $\Delta S_e = 0$ donc $\Delta H_e = (n_1 + n_2) W x_1 x_2$

d. La grandeur W caractérise les interactions entre 1 et 2 c-à-d solvant-soluté.

Si $W < 0$ on voit que $\Delta H_e < 0$ et $\Delta H_m < 0$; le mélange est exothermique.

II. Solubilités

1.		ACN	DCE	ADM	$M_2 = 154 \text{ g.mol}^{-1}$
	$n_2 = s_2 \cdot V / M_2$ (mol)	0,0466	0,444	0,060	pour $V = 1$ litre
	$n_1 = n_s = \rho_s V / M_s$ (mol)	18,83	12,46	12,35	
	M_s (g.mol ⁻¹)	41	99	74	$M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$
	x_2	$2,47 \cdot 10^{-2}$	$3,44 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	

2. La condition d'équilibre hétérogène entre le POM solide et la solution saturée s'écrit :

$$\mu_2^{\text{sol}} = \mu_2^{\text{liq}} \text{ avec } \mu_2^{\text{sol}*}(T, P) = \mu_2^{\text{sol}^\circ}(T) + \int_{p^\circ}^P v_2^{\text{sol}*} dP \text{ et}$$

$$\mu_2^{\text{liq}}(T, P, x_2) = \mu_2^{\text{liq}^\circ}(T) + \int_{p^\circ}^P v_2^{\text{liq}*} dP + RT \ln a_2$$

d'où en négligeant les termes en pression : $\mu_2^{\text{sol}^\circ}(T) \approx \mu_2^{\text{liq}^\circ}(T) + RT \ln a_2$

3. Dans l'hypothèse où l'influence de P est négligeable :

$$\ln a_2 = \frac{\mu_2^{\text{sol}^\circ}(T) - \mu_2^{\text{liq}^\circ}(T)}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{\Delta_{\text{sol}} H^\circ(T)}{RT^2} \approx \frac{L_f}{RT^2}$$

Si L_f est constante alors en intégrant entre T et T_f :

$$\ln a_2 = \frac{-L_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

Variante à ce calcul

$$\ln a_2 = \frac{\mu_2^{\text{sol}^\circ}(T) - \mu_2^{\text{liq}^\circ}(T)}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{sol}} G^\circ(T)}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{sol}} H^\circ(T) + T \cdot \Delta_{\text{sol}} S^\circ(T)}{RT}$$

Pour l'équilibre de solidification se produisant à T_{fus} , $2_{\text{liq}} = 2_{\text{sol}}$, on a : $\Delta_{\text{sol}} S^\circ(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{sol}} H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}}$

donc dans l'hypothèse d'Ellingham, $\Delta_{\text{sol}} S^\circ(T) = \frac{\Delta_{\text{sol}} H^\circ(T)}{T_{\text{fus}}} \approx \frac{-L_f}{T_{\text{fus}}}$

On retrouve bien :

$$\ln a_2 = \frac{-L_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

4.

a. À T fixée, $R \ln a_2 = R \ln \gamma_2 x_2 = \text{Cte}$, relation indépendante du solvant !

Pour le DCE : $R \ln a_2 = R \ln x_2 + R \ln \gamma_2 = -8,127$

On en déduit que pour les autres solvants :

	DCE	ACN	ADM
γ_2	$8,59 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$6,10 \cdot 10^{-2}$

b. $\ln \gamma_2 = W(x_1)^2 / RT = W / RT$

Les mélanges sont exothermiques.

W(ACN)	$-11,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
W(DCE)	$-12,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
W(ADM)	$-7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$