

TD 3 – Description thermodynamique d'un système physico chimique  
Potentiel chimique et grandeurs de réaction

**Exercice 1 :** Solubilité du dioxyde de soufre dans l'eau

On étudie l'équilibre (1) de solubilisation dans l'eau du dioxyde de soufre gazeux, supposé parfait. On considère, dans cette question, que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté, noté  $\text{SO}_2(\text{aq})$ , supposé infiniment dilué :



1. Rappeler l'expression de  $\left(\frac{\partial \mu_{A,GP}^*}{\partial P}\right)_T$  en fonction de la pression  $P$  et de la température  $T$ ,  $\mu_{A,GP}^*$  représentant le potentiel chimique du constituant  $A$  gaz parfait pur.

En déduire l'expression du potentiel chimique d'un constituant  $A$  gaz parfait pur,  $\mu_{A,GP}^*$ , à la température  $T$  sous la pression  $P$ . Tous les termes de cette expression devront être soigneusement définis.

2. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un constituant  $A$  gaz parfait en mélange, à la température  $T$  et sous la pression  $P$ , en fonction de la pression partielle en  $A$ ,  $P_A$ , ainsi que l'expression de ce même potentiel chimique en fonction de la fraction molaire en  $A$ ,  $y_A$ .

3. Exprimer le potentiel chimique d'un constituant  $A$  soluté supposé infiniment dilué,  $\mu_{A,sol}$ , à la température  $T$  et sous la pression  $P$ , dans l'échelle des concentrations molaires volumiques. Tous les termes de cette expression devront être soigneusement définis.

4. En déduire une expression approchée de ce même potentiel chimique pour une pression voisine de la pression standard  $P^\circ$ . Justifier l'approximation.

5. En déduire, lorsque l'équilibre (1) est établi à la température  $T$  et sous une pression totale fixée à 1 bar, une relation entre la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté,  $c_{\text{SO}_2}$ , et la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux,  $P_{\text{SO}_2}$ .

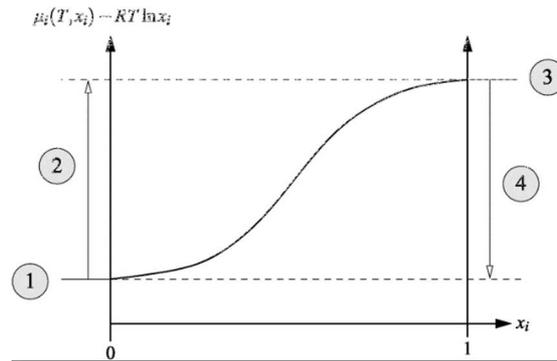
6. A partir de la relation précédente, exprimer une constante, notée  $k_{\text{SO}_2}$ , ne dépendant que de la température  $T$  et dimensionnée à des  $\text{mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ .

On mesure, à 298 K et sous 1 bar, une constante :  $k_{\text{SO}_2} = 1,2 \text{ mol.L}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ .

Calculer la valeur de la concentration molaire volumique en dioxyde de soufre hydraté,  $c_{\text{SO}_2}$ , à 298 K et sous 1 bar, en équilibre avec une atmosphère dont la pression partielle en dioxyde de soufre gazeux est fixée à  $1,0.10^{-8} \text{ bar}$ .

**Exercice 2 :** On considère un mélange liquide de plusieurs espèces  $A_i$  à une température  $T$  et sous une pression  $P$ .

On donne ci-dessous, pour une espèce  $A_i$ , la courbe représentant les variations de  $Y_i = \mu_i(T, P) - RT \ln x_i$  en fonction de la fraction molaire  $x_i$ . On négligera l'influence de la pression.



1. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'une espèce  $A_i$  si on suppose que le mélange est idéal. En déduire que la courbe ci-dessus ne peut pas correspondre à un mélange idéal.

2. Pour un mélange non idéal ou réel, on propose de modéliser l'écart à l'idéalité en introduisant un coefficient d'activité  $\gamma_i$ . L'expression du potentiel chimique d'une espèce s'écrit alors :

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad \mu_i^*(T, P) = \text{potentiel chimique de l'espèce } A_i \text{ pure}$$

$$\text{Et } \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

2a. Comment se réécrit le potentiel  $\mu_i$  si on néglige l'influence de la pression ?

2a. Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  dépend-il de la composition ?

2b. Indiquer comment utiliser la courbe fournie pour déterminer  $\gamma_i$ .

3. Une solution peut être décrite comme un mélange non idéal : l'expression précédente du potentiel chimique peut s'appliquer à un soluté.

3a. Rappeler l'état standard et l'expression du potentiel chimique pour un soluté en solution infiniment diluée.

3b. On définit un nouvel état standard comme l'état infiniment dilué extrapolé à  $x_i = 1$  sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  et on note  $\mu_i^{\infty x^\circ}(T)$  le potentiel chimique d'un soluté  $A_i$  dans cet état.

Pour un soluté infiniment dilué le potentiel chimique peut s'exprimer alors selon :  $\mu_i = \mu_i^{\infty x^\circ}(T) + RT \ln x_i$

Indiquer la relation entre  $\mu_i^{\infty x^\circ}(T)$  et le potentiel standard usuel.

3c. Le potentiel standard  $\mu_i^{\infty x^\circ}(T)$  peut-il être déterminé à partir de la courbe fournie ?

3d. Proposer une expression pour le potentiel chimique d'un soluté en solution diluée en fonction de  $\mu_i^{\infty x^\circ}(T)$  et d'un coefficient d'activité  $\gamma_i^\infty$  dont on précisera les conditions aux limites.

Indiquer comment utiliser la courbe fournie pour déterminer  $\gamma_i^\infty$ .

**Exercice 3** : L'iodure d'argent AgI se présente à température ambiante sous deux formes: une phase cubique de type zinc-blende (phase  $\gamma$ ) et une phase hexagonale de type würtzite (phase  $\beta$ ) dont nous ferons abstraction pour simplifier le problème. Au-dessus de  $147^\circ\text{C}$ , les ions  $\text{I}^-$  forment une structure cubique centrée tandis que les ions  $\text{Ag}^+$  sont relativement délocalisés. Cette dernière phase nommée  $\alpha$  est particulièrement intéressante car elle présente une forte conductivité (de l'ordre de  $1 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) liée à la mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  dans le réseau.

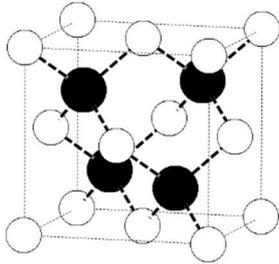


Figure 5: structure de  $\gamma\text{AgI}$ : les ions  $\text{Ag}^+$  (en blanc) forment un réseau cubique à faces centrées, les ions  $\text{I}^-$  (en noir) occupent un site tétraédrique sur deux.

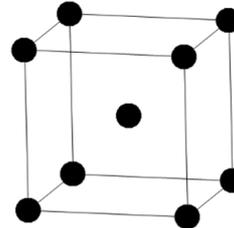


Figure 6: structure de  $\alpha\text{AgI}$  où seuls les ions  $\text{I}^-$  sont représentés, les ions  $\text{Ag}^+$  étant délocalisés

- 1- Calculer la distance Ag-I dans la phase  $\gamma$ . Conclure quant au caractère ionique ou covalent de la liaison Ag-I dans cette structure.
- 2- Reproduire et compléter la structure de la phase  $\alpha$  (figure 6) de sorte à faire apparaître un site tétraédrique interstitiel. Evaluer la distance moyenne Ag-I dans la phase  $\alpha$  en supposant que les ions  $\text{Ag}^+$  occupent le plus souvent des sites tétraédriques interstitiels. Conclure quant au caractère ionique ou covalent de la liaison Ag-I dans cette structure. Ce résultat permet-il de comprendre la forte mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  dans le réseau ? Justifier.

De nombreuses recherches ont cherché à stabiliser la phase  $\alpha$  de AgI à la température ambiante. Nous allons voir différentes stratégies.

Une première possibilité consiste à augmenter la pression.

- 3-Calculer les volumes molaires  $V_{m,\gamma}$  et  $V_{m,\alpha}$  des phases  $\gamma$  et  $\alpha$ .

4-En écrivant l'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre et en considérant un déplacement élémentaire sur la courbe d'équilibre entre les deux phases considérées, montrer que la condition d'équilibre (à une pression P et une température T) entre les deux phases peut s'écrire, avec  $S_m$  entropie molaire des phases correspondantes:

$$V_{m,\gamma}dP - S_{m,\gamma}dT = V_{m,\alpha}dP - S_{m,\alpha}dT$$

- 5-A l'équilibre, quelle est la relation entre la différence des entropies molaires de chaque phase et l'enthalpie de la transformation de la phase  $\gamma$  en phase  $\alpha$  ?

A pression atmosphérique l'équilibre entre les deux structures  $\alpha$  et  $\gamma$  est observé pour  $t=147^\circ\text{C}$ . On a pu évaluer par ailleurs à cette température l'enthalpie de réaction pour la transformation de  $\gamma\text{AgI}$  en  $\alpha\text{AgI}$  à  $6,7 \text{ kJmol}^{-1}$ .

- 3- A l'aide des questions précédentes, évaluer la pression pour laquelle l'équilibre entre les deux phases peut être observé à  $T = 298\text{K}$ . On expliquera la démarche et les approximations éventuelles.

Nombre d'Avogadro :  $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : Ag: 108; I:127

Masses volumiques:  $\gamma\text{-AgI}$ :  $5710 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

paramètre de maille de  $\alpha\text{-AgI}$ :  $a=504\text{pm}$

rayons ionique et covalent:  $r(\text{Ag}^+)=100 \text{ pm}$ ;  $r(\text{Ag})=145\text{pm}$

$r(\text{I}^-)=216 \text{ pm}$ ;  $r(\text{I})=139\text{pm}$