

TD6 : Application des potentiels chimiques : Ébulliométrie¹
Exercice 1

Le soufre possède plusieurs formes allotropiques. La forme stable au-dessous de 98°C est le soufre α . Il est soluble dans le sulfure de carbone CS_2 sous forme de molécules S_x (constituées de x atomes de soufre), dont on peut déterminer la formule par ébulliométrie.

Principe de la méthode :

1. Dans un système thermodynamique fermé, sans réaction chimique, G représentant la fonction enthalpie libre, H la fonction enthalpie, démontrer la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

Par définition $G = H - TS$. De plus $dG = VdP - SdT \Rightarrow V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ donc :

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \Rightarrow -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

2. En déduire la relation suivante, où μ_k représente le potentiel chimique du constituant A_k dans un mélange, et \bar{H}_k son enthalpie molaire partielle :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right)_P = -\frac{\bar{H}_k}{T^2}$$

On utilise le [théorème de SCHWARZ](#) (dont la première démonstration rigoureuse a été faite par Hermann SCHWARZ (1843-1921) en 1873) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) \right)_P &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}} \right) \right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}} \right)_P \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_P \right)_{T,P,n_{j \neq k}} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{T,P,n_{j \neq k}}}{T^2} = -\frac{\bar{H}_k}{T^2} \end{aligned}$$

Soit une solution liquide *diluée* du soluté B dans un solvant A, en équilibre à la température T avec A vapeur sous une pression $P^\circ = 1,00$ bar (on négligera la présence de B dans la vapeur). On précise que l'on connaît la valeur de la température d'ébullition T_A et de l'enthalpie standard de vaporisation $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{A})$ du solvant A.

3. En écrivant l'égalité du potentiel chimique de A dans les deux phases, et en appelant x_B la fraction molaire de B dans le mélange liquide supposé idéal montrer que :

$$x_B \approx \frac{\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT_A^2} (T - T_A)$$

¹ D'après Agrégation externe de Physique 2003

On envisage la transformation physico-chimique d'équation : $A(l) = A(g)$.

À l'équilibre : $\mu_A^l = \mu_{A,l}^*(T, P^\circ) + RT \ln x_A = \mu_A^v = \mu_{A,v}^*(T, P^\circ)$.

Soit $RT \ln x_A = \mu_{A,v}^*(T, P^\circ) - \mu_{A,l}^*(T, P^\circ) = \Delta_{\text{vap}} G^\circ(T) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(A, T) - T \Delta_{\text{vap}} S^\circ(A, T)$

Or, à T_A , $\Delta_r G^\circ(T_A) = \mu_{A,v}^*(T_A, P^\circ) - \mu_{A,l}^*(T_A, P^\circ) = 0 = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(A, T_A) - T_A \Delta_{\text{vap}} S^\circ(A, T_A)$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{vap}} S^\circ(A, T_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A, T_A)}{T_A}$$

On suppose que $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A)$ et $\Delta_{\text{vap}} S^\circ(A)$ varient peu dans le domaine de température considéré (voisin de T_A), on a alors :

$$RT \ln(1 - x_B) = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(A) \left(1 - \frac{T}{T_A}\right)$$

Si $x_B \ll 1$ (solution très diluée), on a :

$$\begin{aligned} RT \ln(1 - x_B) &\simeq -RT x_B = \Delta_{\text{vap}} H^\circ(A) \left(1 - \frac{T}{T_A}\right) \\ \Rightarrow x_B &\simeq \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A)}{R} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A)}{R} \left(\frac{T - T_A}{TT_A}\right) \end{aligned}$$

Enfin, en considérant que $T \simeq T_A$, on obtient :

$$x_B \simeq \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A)}{RT^2} (T - T_A)$$

Remarque : dès lors que l'on connaît la valeur de T et T_A , on n'est pas obligé de faire cette dernière approximation.

4. *Application :* On dissout 3,795g de soufre S_x dans 100,00 g de sulfure de carbone CS_2 . On donne pour ce solvant : $T_A = 46,30^\circ\text{C} = 319,45 \text{ K}$ et $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(A) = 25,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. Cette solution bout à $46,66^\circ\text{C} = 319,81 \text{ K}$ sous 1,00 bar. Quelle est la formule de la molécule de soufre S_x en solution ?

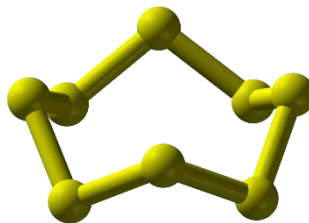
Dans le cas étudié :

$$x_{S_x} \simeq \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2} (T - T_A) = \frac{25080}{8,314 \cdot 319,45 \cdot 319,81} \cdot 0,36 \simeq 0,0106$$

$$\text{Or, } x_{S_x} = \frac{n_{S_x}}{n_{S_x} + n_{CS_2}} = \left(1 + \frac{n_{CS_2}}{n_{S_x}}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{m_{CS_2} M_{S_x}}{m_{S_x} M_{CS_2}}\right)^{-1} \Rightarrow \frac{m_{CS_2} x M_S}{m_{S_x} M_{CS_2}} = \frac{1}{x_{S_x}} - 1$$

$$\Rightarrow x = \frac{M_{CS_2}}{M_s} \cdot \frac{m_{S_x}}{m_{CS_2}} \cdot \left(\frac{1}{x_{S_x}} - 1\right) = \frac{12,00 + 2 \times 32,06}{32,06} \cdot \frac{3,795}{100,00} \cdot \left(\frac{1}{0,0106} - 1\right) \simeq 8$$

En solution, on a donc des molécules de formule S_8 ([cyclooctasoufre](#)) et dont une formule est représentée ci-dessous :



Remarque : Dans le cas de l'ébulliométrie, il y a *élévation* de la température d'ébullition de la solution par rapport à celle du solvant.

Données

Masses molaires atomiques :

Élément	C	S
Masses molaires atomiques (g mol^{-1})	12,00	32,06