

THERMODYNAMIQUE – TD n° 3 :

Solutions diluées et tension superficielle

Benjamin Langlois, Swann Piatecki et Guilhem Semerjian

Mars 2012

1 Solutions diluées

L'objectif de l'exercice est de calculer les potentiels chimiques $\mu(T, p, c)$ et $\mu'(T, p, c)$ pour les deux constituants d'une solution de $N \gg 1$ et $N' \gg 1$ particules de type 1 et 2 respectivement, où $c = N'/(N + N')$ est la concentration en particules 2. On se placera dans le cas d'une solution diluée, $c \ll 1$, les particules de type 1 forment donc le solvant et celles de type 2 le soluté.

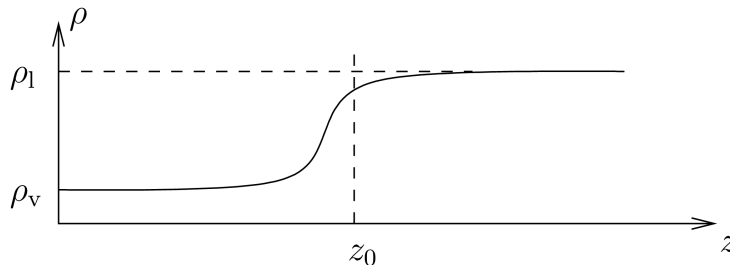
1. On traite le problème dans le cadre de la mécanique statistique classique, on note $(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_N)$ les positions et impulsions des particules du solvant, $(\vec{r}'_1, \vec{p}'_1, \dots, \vec{r}'_{N'}, \vec{p}'_{N'})$ celles du soluté. On suppose que les interactions entre particules sont à deux corps, avec des potentiels $v(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, $v'(\vec{r}'_i, \vec{r}'_j)$ et $w(\vec{r}_i, \vec{r}'_j)$ pour les interactions solvant-solvant, soluté-soluté, et solvant-soluté respectivement. Ecrire l'Hamiltonien du système puis son énergie libre à la température T et dans un volume V , $F(T, V, N, N')$. On donne l'intégrale suivante :

$$\int_0^\infty \exp(-bv^2) dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}.$$

2. Parmi les trois types d'interaction ci-dessus, laquelle peut-on négliger pour une solution diluée ?
3. Justifier ensuite l'écriture $F(T, V, N, N') = F_0(T, V, N) - k_B T \ln \left(\frac{\hat{z}(T, V, N)^{N'}}{N'!} \right)$, où F_0 est l'énergie libre du solvant pur. On précisera l'expression et l'interprétation de $\hat{z}(T, V, N)$.
4. En déduire la forme suivante de l'enthalpie libre, $G(T, p, N, N') = G_0(T, p, N) - k_B T \ln \left(\frac{z(T, p, N)^{N'}}{N'!} \right)$. Quel est le lien entre les fonctions $\hat{z}(T, V, N)$ et $z(T, p, N)$?
5. A partir de l'extensivité de G montrer que z est de la forme $N e^{-\beta \psi(T, p)}$. Est-ce cohérent avec le résultat du calcul explicite ?
6. En déduire les expressions des potentiels chimiques $\mu(T, p, c)$ et $\mu'(T, p, c)$ du solvant et du soluté.

2 Tension d'interface d'une solution

En présence d'une interface liquide-vapeur le profil de densité du système a la forme suivante :



Loin de l'interface toutes les quantités intensives prennent les valeurs de la phase homogène correspondante. On cherche à décomposer une grandeur extensive X du système en $X = X_V + X_A$, où X_V représente la contribution en volume et X_A celle de l'interface. Pour cela on fixe selon un certain critère l'abscisse z_0 , on note V_l (resp. V_v) le volume de la portion du système avec $z \geq z_0$ (resp. $z \leq z_0$), et l'on pose $X_V = V_l x_l + V_v x_v$, où x_l (resp. x_v) est la densité volumique de X dans la phase liquide (resp. vapeur).

1. On considère un mélange binaire de particules 1 et 2 sous les phases liquide et vapeur. Soit γ la tension d'interface liquide-vapeur du système, et $J(T, V, \mu_1, \mu_2, A) = F - \mu_1 N_1 - \mu_2 N_2$ son grand potentiel. Donner l'expression de la variation infinitésimale dJ .
2. On choisit de définir la position z_0 de l'interface en imposant la condition $N_{1A} = 0$. Exprimer dJ_V et dJ_A . En déduire γ , S_A et N_{2A} en fonction de J_A .
3. On suppose J_A extensive. Exprimer J_A , S_A et N_{2A} en fonction de A , de γ et de ses dérivées. Que représente γ ? Montrer que γ ne dépend pas de A . Ecrire F_A et U_A .

On considère maintenant que la phase liquide est une solution diluée de (2) dans (1), de concentration volumique c_2 .

4. Réécrire N_{2A} en utilisant $\frac{\partial \gamma}{\partial c_2}$. Que peut-on dire de son signe?
5. On suppose que γ varie linéairement avec c_2 à température constante. Déterminer $\Pi = \gamma(0) - \gamma(c_2)$. Justifier l'appellation *pression de surface*.
6. On donne sur la figure suivante les résultats expérimentaux de mesure de la tension de l'interface liquide-vapeur pour des solutions de sels dans l'eau (1 dyne = 10^{-5} N et 1 gram-molecule = 1 mol). Quel est le signe de N_{2A} ? En donner une interprétation physique. Estimer l'épaisseur de l'interface.
7. Quel est le signe de N_{2A} pour des molécules amphiphiles? Calculer en ordre de grandeur la quantité de produit vaisselle nécessaire pour abaisser de 10 % la tension de surface d'une interface d'eau d'1 m². On pourra supposer que le produit vaisselle contient 10 % de molécules amphiphiles de masse molaire 200 g.mol⁻¹, et qu'il a une densité proche de celle de l'eau.

Results.

The results obtained are given in the tables and are represented graphically in fig. 4.

Fig. 4.

