

Corrigé du TD T2

Application du 2^d principe de la thermodynamique aux systèmes physico-chimiques.

QCM DE COURS

1/ **Faux** : Ce n'est vrai en général si le système est thermiquement isolé.

2/ **Faux** : elle ne peut que diminuer lors d'une évolution isobare et isotherme.

3/ **Vrai** 4/ **Vrai** 5/ **Faux** : pour un solide pur dans sa phase, $\left(\frac{\partial \mu_i^{s}}{\partial P}\right)_T = -S_m^s(i) < 0$. C'est donc l'inverse.

6/ **Vrai** : $\mu_{GP}^g(x, P, T) - \mu_{GP}^{*g}(P, T) = RT \ln x < 0$. 7/ **Faux** : l'équilibre de phases eau(l) = eau(g) est en effet établi.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 : DIVERSES EXPRESSIONS DU POTENTIEL CHIMIQUE

Conditions	Expression du potentiel chimique	Etat standard associé
Vapeur d'eau dans l'air à 298 K sous pression atmosphérique	$\mu_{H_2O}^g \approx \mu_{H_2O}^{\circ,g}(298\text{ K}) + RT \ln \frac{P_{atm}}{P^\circ} + RT \ln x_{H_2O}^g$	Gaz parfait H ₂ O pur à $P = P^\circ$ et à 298 K
Glace dans le congélateur à 267 K	$\mu_{H_2O}^s \approx \mu_{H_2O}^{\circ,s}(267\text{ K})$	Solide H ₂ O(s) pur à $P = P^\circ$ et à 267 K
Cocktail alcoolisé (mélange idéal) à 298 K	$\mu_{H_2O}^l \approx \mu_{H_2O}^{\circ,l}(298\text{ K}) + RT \ln x_{H_2O}^l$	Liquide H ₂ O(l) pur à $P = P^\circ$ et à 298 K
Solvant en excès lors d'une extraction à 298 K	$\mu_{H_2O}^l \approx \mu_{H_2O}^{\circ,l}(298\text{ K})$	Liquide H ₂ O(l) pur à $P = P^\circ$ et à 298 K
Soluté très dilué dans l'ammoniac liquide à -33 °C	$\mu_{H_2O}^{amm} \approx \mu_{H_2O}^{\circ,\infty,amm}(240\text{ K}) + RT \ln \frac{[H_2O]}{c^\circ}$	H ₂ O à la concentration $c^\circ = 1\text{ mol L}^{-1}$, à $P = P^\circ$ et à 240 K, se comportant comme un soluté infiniment dilué en solution ammoniacale

EXERCICE 2 : POTENTIEL CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE

Etat initial : $\mu_{N_2}^{ini} = \mu_{N_2}^*(P = P_1 = 70,5\text{ P}^\circ, T = 298\text{ K}) = \mu_{N_2}^\circ(298\text{ K}) + RT \ln(P_1/P^\circ)$

Etat final : $\mu_{N_2}^{fin} = \mu_{N_2}(P = P_{atm}, T = 298\text{ K}, x_{N_2} = x_2 = 0,781) = \mu_{N_2}^\circ(298\text{ K}) + RT \ln(P_{atm}/P^\circ) + RT \ln(x_2)$

Donc : $\Delta\mu = \mu_{N_2}^{fin} - \mu_{N_2}^{ini} = RT \ln\left(x_2 \cdot \frac{P_{atm}}{P_1}\right) \approx -11,1\text{ kJ mol}^{-1}$

La variation du potentiel chimique est effectivement négative, ce qui indique que si on met en communication une telle bouteille avec l'atmosphère, celle-ci se vide spontanément ! On peut même préciser : elle se vide jusqu'à ce que sa pression interne vaille P_{atm} ; de plus, un échange s'effectue avec l'atmosphère pour qu'au sein de la bouteille, la fraction molaire en diazote devienne égale à celle dans l'atmosphère. Dans cet état, les potentiels chimiques du diazote à l'intérieur et à l'extérieur de la bouteille sont bien évidemment égaux : on dit qu'il y a équilibre mécanique (et même thermomécanique) ET chimique.

EXERCICE 3 : VARIATION D'ENTHALPIE LIBRE LORS D'UNE REACTION CHIMIQUE

1/ Etat initial : 1,00 mol de A(l) et 1,00 mol de B(l), miscibles entre eux, à $T = T_1 = 373\text{ K}$ et sous $P = P_1 = 2,00\text{ bar}$.

$G_i \approx (\mu_A^\circ(T_1) + RT_1 \ln x_A^l) + (\mu_B^\circ(T_1) + RT_1 \ln x_B^l) = \mu_A^\circ(T_1) + \mu_B^\circ(T_1) - 2RT_1 \ln(2)$ (mélange supposé idéal et potentiel chimique indépendant de la pression à pression proche de la pression standard pour une phase liquide)

Etat final : A(l) étant le réactant limitant, $\xi_{\max} = \frac{n_A}{2} = 0,500$ mol. Alors, on est en présence de 0,500 mol de B(l) et de 0,500 mol de C(g), toujours à $T = T_f = T_i = 373$ K et sous $P = P_f = P_i = 2,00$ bar.

$$G_f \approx 0,500 \times \mu_B^{\circ, l}(T_1) + 0,500 \times \left(\mu_C^{\circ, g}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{P_f}{P^\circ} \right) \right) \approx 0,500 \times \left(\mu_B^{\circ, l}(T_1) + \mu_C^{\circ, g}(T_1) \right) + 0,500 RT_1 \ln(2) \quad (\text{corps purs dans leurs phases et } \mu_B^{\circ, l} \text{ indépendant de la pression})$$

Variation d'enthalpie libre : $\Delta G = G_f - G_i \approx 0,500 \times \left(\mu_C^{\circ, g}(T_1) - \mu_A^{\circ, l}(T_1) - 2 \mu_B^{\circ, l}(T_1) \right) + 2,50 RT_1 \ln(2)$

On obtient : $\Delta G \approx -11,2 \text{ kJ} < 0$ (signe bien cohérent avec une évolution isobare et isotherme spontanée).

2/ Calcul de ΔS : $\Delta S = - \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right) (T_1) = -2,50 R \ln(2) - 0,500 \times \left(\frac{d\mu_C^{\circ, g}}{dT}(T_1) - \frac{d\mu_B^{\circ, l}}{dT}(T_1) - 2 \frac{d\mu_A^{\circ, l}}{dT}(T_1) \right)$

Donc : $\Delta S = -2,50 R \ln(2) - 0,500 \times \left(S_{m,C}^{\circ, g}(T_1) - S_{m,B}^{\circ, l}(T_1) - 2 S_{m,A}^{\circ, l}(T_1) \right)$

Calcul de ΔH :

$$\Delta H = \Delta G + T_i \cdot \Delta S = 0,500 \times \left(\left(\mu_C^{\circ, g}(T_1) + T_i \cdot S_{m,C}^{\circ, g}(T_1) \right) - \left(\mu_B^{\circ, l}(T_1) + T_i \cdot S_{m,B}^{\circ, l}(T_1) \right) - 2 \left(\mu_A^{\circ, l}(T_1) + T_i \cdot S_{m,A}^{\circ, l}(T_1) \right) \right)$$

$$\Delta H = 0,500 \times \left(H_{m,C}^{\circ, g}(T_1) - H_{m,B}^{\circ, l}(T_1) - 2 H_{m,A}^{\circ, l}(T_1) \right) \text{ soit } \Delta H = 0,500 \times \Delta_r H^\circ(T_1) = \Delta_r H^\circ(T_1) \cdot \Delta \xi ! \quad (\text{formule ici rigoureuse car il n'y a que des corps purs ou des mélanges supposés idéaux en présence}).$$

EXERCICES DE REFLEXION

EXERCICE 4 : SOLUBILITE DU DIODE

1/ Solvant S en solution très diluée ($x_S^l \approx 1$) : $\mu_S^{l=S} \approx \mu_S^{\circ, l}(T_1)$ (on a posé $T_1 = 298$ K)

Soluté i(S) en solution très diluée ($c_i \ll c^\circ$) : $\mu_i^S \approx \mu_i^{\circ, (S)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)$

2/ Si l'équilibre $I_2(s) = I_2(aq)$ est établi à $T = T_1$ et $P = P^\circ$, alors $[I_2(aq)] = s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} (\ll c^\circ)$.

On a alors : $\mu_{I_2}^s = \mu_{I_2}^{aq} \Leftrightarrow \mu_{I_2}^{s,S}(T_1) = \mu_{I_2}^{\circ, s}(T_1) = \mu_{I_2}^{\circ, (aq)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right) \Leftrightarrow \Delta \mu^\circ(T_1) = -RT_1 \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right) \approx 16,4 \text{ kJ mol}^{-1}$

3/ A l'équilibre $I_2(aq) = I_2(CCl_4)$, on a : $\mu_{I_2}^{aq} = \mu_{I_2}^{CCl_4} \Leftrightarrow \mu_{I_2}^{\circ, (aq)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{[I_2(aq)]}{c^\circ} \right) = \mu_{I_2}^{\circ, (CCl_4)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{[I_2(CCl_4)]}{c^\circ} \right)$

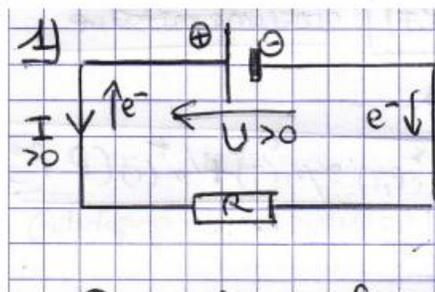
$$\Leftrightarrow \mu_{I_2}^{\circ, (CCl_4)}(T_1) = \mu_{I_2}^{\circ, (aq)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{[I_2(aq)]}{[I_2(CCl_4)]} \right)$$

4/ On considère l'équilibre $I_2(s) = I_2(CCl_4)$. S'il est établi, on a alors $[I_2(CCl_4)] = s'$. A l'équilibre :

$$\mu_{I_2}^s = \mu_{I_2}^{CCl_4} \Leftrightarrow \mu_{I_2}^{\circ, s}(T_1) = \mu_{I_2}^{\circ, (CCl_4)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{s'}{c^\circ} \right) = \mu_{I_2}^{\circ, (aq)}(T_1) + RT_1 \ln \left(\frac{[I_2(aq)]}{[I_2(CCl_4)]} \right) + RT_1 \ln \left(\frac{s'}{c^\circ} \right)$$

Donc : $RT_1 \ln \left(\frac{s'}{c^\circ} \right) = -\Delta \mu^\circ(T_1) - RT_1 \ln \left(\frac{[I_2(aq)]}{[I_2(CCl_4)]} \right)$. Ainsi : $s' = c^\circ \cdot \frac{[I_2(CCl_4)]}{[I_2(aq)]} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta \mu^\circ(T_1)}{RT_1} \right) \approx 1,16 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$

EXERCICE 5 : THERMODYNAMIQUE D'UNE PILE



2] Le travail électrique conventionnellement reçu par la pile pendant dt permet de transporter une charge $dq < 0$ (électrons) du pôle \ominus (V_\ominus) au pôle \oplus (V_\oplus).
De plus, $I = -\frac{dq}{dt} > 0 \Rightarrow dq = -I dt$.

On a alors $\delta W_{\text{el reçu}} = dq \times (V_{\text{fin}}^{\oplus} - V_{\text{init}}^{\ominus}) = U dq < 0$

$\Rightarrow \boxed{\delta W_{\text{el reçu}} = -UI dt} < 0$: travail effectivement cédé à l'extérieur

3) Premier principe: $dU = \delta W_{\text{pression}} + \delta W_{\text{el reçu}} + \delta Q = -P_{\text{ext}} dV - UI dt + \delta Q$

Second principe: $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créé}} \Rightarrow \delta Q = T_{\text{ext}} (dS - \delta S_{\text{créé}})$

$\Rightarrow [dU = -P_{\text{ext}} dV - UI dt + T_{\text{ext}} dS - T_{\text{ext}} \delta S_{\text{créé}}$

Si on évalue dU sur un chemin réversible ($\Rightarrow (\delta S_{\text{créé}})_{\text{rev}} = 0, T_{\text{ext}} = T$ et $P_{\text{ext}} = P$) :

$dU = -PdV + TdS - UI dt$

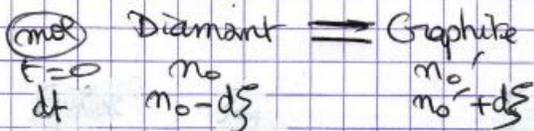
$\Rightarrow dG = d(U + PV - TS) \Rightarrow \boxed{dG = VdP - SdT - UI dt}$

4) A T et P constants: $(dG)_{T,P} = -UI dt \Rightarrow \boxed{(\Delta G)_{T,P} = -UI \Delta t} \leq 0$

5) En évolution (système et isolé, $(\Delta G)_{T,P} \leq 0$ pour un fonctionnement normal de la pile, ce qui prouve que G est bien un potentiel thermodynamique dans ces conditions!

EXERCICE 6 : PRESSION D'EQUILIBRE ENTRE LE GRAPHITE ET LE DIAMANT

1) Pour prouver ce résultat, on considère un système de n_0 mol de diamant et m_0 mol de graphite, à $P = P^0$ et $T = 298\text{K}$, en équilibre:



Condition d'évolution:

$\sum \mu_i dn_i < 0$ soit

$\mu_{\text{diam}}^*(T, P^0) \times (-d\xi) + \mu_{\text{graph}}^*(T, P^0) d\xi < 0$

(le diamant et le graphite sont non miscibles, donc pures ds leurs phases)

$\mu_{\text{diam}}^*(P^0, T) = \mu_{\text{diam}}^0(T)$
 $\mu_{\text{graph}}^*(P^0, T) = \mu_{\text{graph}}^0(T)$
 $\Rightarrow (\mu_{\text{graph}}^0(T) - \mu_{\text{diam}}^0(T)) d\xi < 0$
 soit: $\Delta \mu_{\text{graph}}^0 > 0 \Rightarrow \boxed{d\xi > 0}$

Donc, quel que soit l'état initial, le système a tendance à consommer le diamant et le transformer en graphite, jusqu'à ce que le diamant disparaisse! (réaction circonspectement équilibrée dans ces conditions...)

2) $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G^*}{\partial P}\right)$. Or $dG^* = V^* dP - S^* dT + \mu^* dn$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial G^*}{\partial P}\right)_{T,n} = V^*$. Donc, $\boxed{\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right)_{P,T} = V_m^*(P,T)}$: volume molaire

2) $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G^*}{\partial n}\right) = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G^*}{\partial P}\right)$. Or, $dG^* = V^* dP - S^* dT + \mu^* dn$
 $\Rightarrow \left(\frac{\partial G^*}{\partial P}\right)_{T,n} = V^*$. Donc, $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V^*}{\partial n}\right)_{P,T} = V_m^*(P,T)$: volume molaire

3) AT donnée: $(dx_i^*)_{T,n} = V_m^*(i) dP$ avec $V_m^*(i) \times cte$ avec P
 $\Rightarrow \mu_i^*(P,T) = \mu_i^*(P^0,T) + V_m^*(i) (P - P^0) \Rightarrow \mu_i^*(P,T) \approx \mu_i^0(T) + V_m^*(i) (P - P^0)$
 ($i = \text{diamant ou graphite}$)
 et $V_m^*(i) = \frac{V_i}{n_i} = \frac{m_i}{\rho_i} \times \frac{1}{n_i} = \frac{M_i}{\rho_i}$ ($M_i = M_C$)

4) $P = P_{eq}$ et $T = 298K$ fixe, à l'équilibre: $\mu_{\text{diamant}}^*(P_{eq}, T) = \mu_{\text{graphite}}^*(P_{eq}, T)$
 $\Rightarrow \mu_{\text{diam}}^0(T) + \frac{M_C}{\rho_{\text{diam}}} (P_{eq} - P^0) = \mu_{\text{graph}}^0(T) + \frac{M_C}{\rho_{\text{graph}}} (P_{eq} - P^0)$
 $\Rightarrow \Delta \mu^0 = M_C (P_{eq} - P^0) \left(\frac{1}{\rho_{\text{graph}}} - \frac{1}{\rho_{\text{diam}}}\right) \Leftrightarrow P_{eq} = P^0 + \frac{\Delta \mu^0}{M_C \left(\frac{1}{\rho_{\text{graph}}} - \frac{1}{\rho_{\text{diam}}}\right)}$

A.N.: $P_{eq} \approx 1,5 \times 10^9 \text{ Pa} = 1,5 \times 10^4 \text{ bar}$: pression très élevée, en rigueur dans... le manteau terrestre, où peuvent être formés, à très vite T , les diamants!!

5) $\mu_i^*(P,T) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i^*(P,T))$
 Pour $i = \text{diam ou graph}$: $RT \ln(a_i^*) = \frac{M_C}{\rho_i} (P - P^0)$
 donc: $a_i^*(P,T) = \exp\left(\frac{M_C (P - P^0)}{\rho_i RT}\right)$

A.N.: $A \left\{ \begin{array}{l} P = P_{eq} \approx 1,5 \times 10^4 P^0 \\ T = 298K \end{array} \right. : \left\{ \begin{array}{l} a_{\text{diamant}}^* \approx 7,9 \\ a_{\text{graphite}}^* \approx 25 \end{array} \right.$

On est donc, à ces pressions très élevées, très loin de l'idéalité ($a_i^* = 1$)