

TD : TM_2 Application du second principe de la thermodynamique

Exercice 1 : Expression du potentiel chimique (*)

1. Définition de μ et expression de ses dérivés partielles

- Donner la définition du potentiel chimique μ .
- Démontrer l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique μ par rapport à la pression P, à T constante.
- Démontrer l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique μ par rapport à température T, à P constante.

2. Expression du potentiel chimique

Donner l'expression du potentiel chimique :

- de la vapeur d'eau dans l'air à 25°C sous pression atmosphérique
- de l'éther diéthylique lors de l'extraction de l'acide benzoïque à 25°C sous pression standard
- de l'acide benzoïque (noté A) dans chaque phase lors de l'extraction précédente
- de la glace dans le congélateur à -6°C sous la pression standard

Exercice 2 : Variation du potentiel chimique avec la pression (**)

- Le méthanol est un liquide dont la masse volumique vaut $\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol pour une variation de pression de 1 mbar, à 25°C. La pression initiale est de 1 bar. La masse molaire du méthanol est de 32 g.mol^{-1} .
- Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol gazeux dans les mêmes conditions.
- Comparer les résultats précédents et commenter l'influence de la pression dans ces 2 cas.

Exercice 3 : Variation du potentiel chimique avec la température (**)

L'élément brome, de la famille des halogènes, existe sous forme de dibrome Br_2 . Avec le mercure, il s'agit du seul corps simple liquide à température ambiante.

Sous $P = 1 \text{ bar}$, la température d'ébullition du dibrome vaut $T_{eb} = 59^\circ\text{C}$. On cherche à établir l'expression du potentiel chimique standard du dibrome entre 25°C et 100°C. On prendra : $\mu_l^\circ(25^\circ\text{C}) = 0$.

- Montrer que l'influence de la température sur le potentiel chimique du dibrome, en phase liquide ou en phase vapeur, s'exprime par :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S_m$$

- Établir l'expression du potentiel chimique en phase liquide, entre 25°C et 59°C. Calculer sa valeur à la température à la température d'ébullition.
- Établir l'expression du potentiel chimique en phase vapeur, entre 59°C et 100°C.

Données : Les entropies molaires standard sont supposées indépendantes de la température.

	Dibrome liquide	Dibrome gazeux
$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	152	245

Exercice 4 : Équilibre liquide-vapeur de l'eau (**)

Dans le domaine de stabilité de l'eau liquide, celle-ci est en équilibre avec la vapeur d'eau à la pression saturante P_{sat} qui dépend de la température par la relation :

$$\log P_{sat} = 17,07 - \frac{2768}{T} - 3,75 \log T$$

avec P_{sat} en bar et T en Kelvin.

1. Calculer la pression de vapeur saturante pour l'eau à $T = 400 \text{ K}$, à partir de la formule fournie.
 2. Donner l'expression du potentiel chimique de l'eau liquide à T et P_{sat} et de la vapeur d'eau à T et P_{sat} .
 3. Donner la relation entre les potentiels chimiques entre chaque phase à l'équilibre de phase. Calculer la différence $\mu_l^0 - \mu_v^0$ à $T = 400 \text{ K}$.
- On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à $T = 400 \text{ K}$ sous $P = 3,0 \text{ bar}$.
4. Justifier simplement que ce mélange n'est pas à l'équilibre.
 5. Prévoir le sens d'évolution du système chimique.

Exercice 5 : Étude de la solubilité du diiode dans l'eau (*)**

L'objectif de cet exercice est d'étudier la solubilité du diiode dans l'eau et dans un solvant organique.

On considère tout d'abord une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté, le diiode, noté par l'indice 2, dans un solvant, noté par l'indice 1. On néglige l'influence de la pression sur les potentiels chimiques dans cet exercice.

1. Donner l'expression, à une température donnée, du potentiel chimique μ_2 du soluté, en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2, \infty}^{0, \infty}$.
2. Donner l'expression, à une température donnée, du potentiel chimique μ_1 du solvant, en fonction du potentiel chimique standard μ_1^0 .

3. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C vaut $s = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en déduire la valeur du potentiel chimique standard dans l'eau du diiode $\mu_{2, aq}^{0, \infty}$. On pose $\mu_{2, s}^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On réalise, à 25°C , un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $c_{2, org} = 7,40 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- La concentration du diiode en solution aqueuse est déterminée par titrage. On titre $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ de cette solution préalablement séparée de la phase organique par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration égale à $1,24 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est détectée à $V_{eq} = 13,7 \text{ mL}$. L'équation support de dosage est :



4. Déterminer la concentration $c_{2, aq}$ du diiode dans la phase aqueuse.
5. A partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 : $\mu_{2, org}^{0, \infty}$.
6. Calculer la solubilité du diiode dans CCl_4 à 25°C .

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice 6 : Carbone diamant et carbone graphite (*)**

1. Calculer le potentiel standard du carbone graphite et celui du carbone diamant à 298 K .
2. Quelle est la variété cristalline du carbone thermodynamique stable à 25°C , sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$?
3. Sous quelle pression minimale doit-on opérer à 25°C pour préparer du carbone diamant à partir du carbone graphite ?

4. Démontrer que le potentiel chimique standard d'un solide pur i varie avec la température selon l'équation :

$$\mu_i^\circ(T) = \mu_i^\circ(T_A) - S_{m,i}^\circ(T - T_A)$$

5. En déduire à quelle température l'autre forme du carbone devient stable sous pression atmosphérique. Commenter.

Données : A 298 K

	<i>Carbone graphite</i>	<i>Carbone diamant</i>
H_m° (kJ.mol ⁻¹)	0	1,9
S_m° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	5,7	2,4
V_m (m ³ .mol ⁻¹)	$5,31 \times 10^{-6}$	$3,42 \times 10^{-6}$

TM_2 : Application du second principe de la thermodynamique

Savoir-faire A : Appliquer le second principe de la thermodynamique

- Connaître le second principe de la thermodynamique et savoir qu'il s'agit d'un principe d'évolution
- Distinguer entropie, entropie échangée et entropie créée
- Interpréter qualitativement une variation d'entropie en termes de nombre de micro-états accessibles
- Écrire l'identité thermodynamique pour U et H
- Démontrer l'expression de l'identité thermodynamique

Savoir-faire B : Connaître la notion de potentiel thermodynamique

- Connaître la définition d'un potentiel thermodynamique
- Connaître l'expression de l'enthalpie libre G et l'identité thermodynamique pour G
- Montrer que l'enthalpie libre est potentiel thermodynamique dans le cas d'une transformation isotherme isobare
- Savoir montrer la relation de Gibbs-Helmholtz

Savoir-faire C : Étudier le potentiel chimique

- Savoir définir le potentiel chimique (enthalpie libre molaire partielle)
- Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques
- Démontrer l'influence de la pression sur le potentiel chimique
- Démontrer l'influence de la température sur le potentiel chimique
- Établir l'expression du potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits purs
- Connaître la forme générale de l'expression du potentiel chimique en fonction du potentiel chimique standard et de l'activité du constituant physico-chimique
- Connaître la forme générale de l'expression du potentiel chimique d'un constituant en mélange idéal en fonction du potentiel chimique du corps pur et de la fraction molaire du constituant physico-chimique
- Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases

Savoir-faire D : Étudier le phénomène d'osmose

- Savoir expliquer en quelques mots le phénomène d'osmose
- Utiliser le potentiel chimique pour interpréter le transfert d'un solvant au travers d'une membrane
- Démontrer l'expression du potentiel chimique d'une phase condensée pure en ne négligeant pas l'effet de la pression
- Relier la pression osmotique à la différence de potentiel chimique du solvant entre les deux phases
- Calculer une pression osmotique à partir de la loi de Van't Hoff