

Correction TD 5/2 TM2

Exercice 1

1. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur :

$$\mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln (P / P^\circ)$$

avec $\mu_g^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du gaz parfait pur.

Potentiel chimique d'une espèce condensée solide pure (en négligeant les effets de la pression) :

$$\mu_s(T, P) = \mu_s^\circ(T)$$

avec $\mu_s^\circ(T)$ le potentiel chimique standard du composé solide pur.

2. Par définition de l'enthalpie libre,

$$G = H - TS$$

et par définition de l'enthalpie,

$$G = U + PV - TS$$

On différentie cette expression :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Le premier principe donne $dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$ et le deuxième donne $dS = \delta S_{\text{ech}} +$

$$\delta_i S = (\delta Q / T) + \delta_i S.$$

On obtient alors l'expression suivante :

$$dG = VdP - SdT - T\delta_i S$$

Par ailleurs, la différentielle totale de l'enthalpie libre s'écrit de la façon suivante :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'où, par identification :

$$-T\delta_i S = \sum_i \mu_i dn_i$$

3. D'après le deuxième principe, $\delta_i S \geq 0$ donc :

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Pour le système étudié contenant un gaz parfait pur et un solide pur :

$$\mu_g dn_g + \mu_s dn_s \leq 0$$

$$(\mu_g^\circ(T) + RT \ln (P / P^\circ)) dn_g + \mu_s^\circ(T) dn_s \leq 0$$

Or, $dn_g = -dn_s$, d'où :

$$((\mu_s^\circ - \mu_g^\circ) / RT - \ln (P / P^\circ)) dn_s \leq 0$$

La phase solide est la plus stable si $dn_s > 0$, ce qui impose :

$$((\mu_s^\circ - \mu_g^\circ) / RT) - \ln (P / P^\circ) \leq 0$$

$$P \geq P^\circ e^{[(\mu_s^\circ - \mu_g^\circ) / RT]}$$

La pression de vapeur saturante s'écrit alors :

$$P_{\text{sat}} = P^\circ e^{[(\mu_s^\circ - \mu_g^\circ) / RT]}$$

4. Le potentiel chimique d'un corps pur est fonction de la température et de la pression, d'où l'écriture de sa différentielle exacte :

$$d\mu_i = (\partial \mu_i / \partial T)_{P, n_i} dT + (\partial \mu_i / \partial P)_{T, n_i} dP$$

$$d\mu_i = -S_{m,i} dT + V_{m,i} dP$$

On a l'égalité suivante découlant de l'égalité des potentiels chimiques :

$$d\mu_g = d\mu_s$$

$$-S_{m,g} dT + V_{m,g} dP = -S_{m,s} dT + V_{m,s} dP$$

$$dP / dT = (S_{m,g} - S_{m,s}) / (V_{m,g} - V_{m,s})$$

Or, puisqu'un changement d'état est une transformation réversible, le deuxième principe (entropie molaire) donne :

$$\Delta S_m = S_{m,g} - S_{m,s} = Q_m / T = \Delta_{\text{sub}} H^\circ / T$$

De plus, $V_{m,g} - V_{m,s} \approx V_{m,g}$ car le volume molaire du gaz est très élevé devant celui du solide, d'où la relation de Clapeyron :

$$dP / dT = \Delta_{\text{sub}} H^\circ / (T V_{m,g})$$

5. L'équation du gaz parfait s'écrit $V_{m,g} = RT / P$ donc en remplaçant dans l'équation de Clapeyron :

$$dP / dT = (P \Delta_{\text{sub}} H^\circ) / (RT^2)$$

$$dP / P = (\Delta_{\text{sub}} H^\circ / R) \cdot (dT / T^2)$$

$$\int_{P_0}^P (dP / P) = (\Delta_{\text{sub}} H^\circ / R) \int_{T_0}^T (dT / T^2)$$

$$\ln(P) = -(\Delta_{\text{sub}} H^\circ / R) \cdot (1 / T) + \ln(P_0) + (\Delta_{\text{sub}} H^\circ / RT_0)$$

$$\text{Donc } A = \Delta_{\text{sub}} H^\circ / R \text{ et } B = \ln(P_0) + (\Delta_{\text{sub}} H^\circ / RT_0).$$

6. Notons $P_{\text{sat}}^{\text{I}} = P^\circ e^{[(\mu_{s,\text{I}}^\circ - \mu_{\text{g}}^\circ) / RT]}$ et $P_{\text{sat}}^{\text{II}} = P^\circ e^{[(\mu_{s,\text{II}}^\circ - \mu_{\text{g}}^\circ) / RT]}$ les pressions de vapeur saturante des deux formes solides de la caféine. Si I est la forme la plus stable, alors $\mu_{s,\text{I}}^\circ < \mu_{s,\text{II}}^\circ$, on a donc bien $P_{\text{sat}}^{\text{I}} < P_{\text{sat}}^{\text{II}}$: la forme la plus stable possède la pression de vapeur saturante la plus faible.

7. À $T = T_{\text{trs}}$, les pressions de vapeur saturante des deux formes sont égales. D'où :

$$-(A_{\text{I}} / T_{\text{trs}}) + B_{\text{I}} = -(A_{\text{II}} / T_{\text{trs}}) + B_{\text{II}}$$

$$T_{\text{trs}} = (A_{\text{I}} - A_{\text{II}}) / (B_{\text{I}} - B_{\text{II}})$$

Exercice 2

1. L'état standard d'un constituant en phase condensée correspond à ce composé pur (seul dans sa phase) à la pression $P = P^\circ$.

2. Par définition, $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$. La variation du potentiel chimique avec la pression à température et composition constantes s'écrit :

$$(\partial \mu_i / \partial P)_{T,n_{j \neq i}} = V_{m,i}$$

avec $V_{m,i}$ le volume molaire partiel du constituant i.

3. Dans le cas du corps pur, $V_{m,i} = V_{m,i}^*$ avec $V_{m,i}^*$ le volume molaire de l'espèce i. Dans le cas d'une phase condensée, le volume molaire est très peu dépendant de la pression, on a alors :

$$\mu_{i,\text{cd}}^*(T, P) = \mu_{i,\text{cd}}^\circ(T) + V_{m,i}^*(P - P^\circ)$$

4. En négligeant l'influence de la pression, l'expression du potentiel chimique de P en phase solide devient :

$$\mu_{P,s}(T) = \mu_{P,s}^\circ(T)$$

5. Un mélange entre deux constituants A et B est dit idéal si les interactions A-A, A-B et B-B sont considérées de même énergie. Dans ce cas, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_{i,\ell}(T, P, x_i) = \mu_{i,\ell}^\circ(T) + V_{m,i}^*(P - P^\circ) + RT \ln(x_i)$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i.

6. En négligeant l'influence de la pression :

$$\mu_{P,\ell}(T, x_P) = \mu_{P,\ell}^\circ(T) + RT \ln(x_P)$$

7. On raisonne sur la transformation d'équation :

$$P_{(\ell)} = P_{(s)}$$

L'équilibre de transfert de phase impose l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{P,\ell} = \mu_{P,s}$$

$$\Rightarrow \mu_{P,\ell}^\circ + RT \ln(x_P) = \mu_{P,s}^\circ$$

8. L'enthalpie libre de l'équilibre de phase, notée $\Delta_{\text{fus}} G^\circ$ s'exprime comme :

$$\Delta_{\text{fus}} G^\circ = \mu_{P,\ell}^\circ - \mu_{P,s}^\circ$$

$$\Delta_{\text{fus}} G^\circ = -RT \ln(x_P)$$

9. La relation de Gibbs-Helmholtz donne

$$(d / dT) (-R \ln(x_P)) = -\Delta_{\text{fus}} H^\circ / T^2$$

$$d \ln (x_p) / dT = \Delta_{\text{fus}} H^\circ / (RT^2)$$

10. L'intégration de cette relation entre T_{fus} (où $x_p = 1$) et T donne :

$$\int_{x_p(T_{\text{fus}})}^{x_p(T)} d \ln (x_p) = (\Delta_{\text{fus}} H^\circ / R) \int_{T_{\text{fus}}}^T (dT / T^2)$$

$$\ln (x_p) - \ln (1) = (\Delta_{\text{fus}} H^\circ / R) (1 / T_{\text{fus}} - 1 / T)$$

D'où

$$x_p = \exp [(\Delta_{\text{fus}} H^\circ / R) \cdot (1 / T_{\text{fus}} - 1 / T)]$$

11. La valeur de la solubilité est très importante. Le solvant est polaire, comme le soluté, donc le résultat était prévisible.