

# TD : TM\_2 Application du second principe de la thermodynamique

## CORRECTION

### Exercice 1 : Expression du potentiel chimique (\*)

#### 1. Définition de $\mu$ et expression de ses dérivés partielles

a) Donner la définition du potentiel chimique  $\mu$ .

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{k \neq i}}$$

b) Démontrer l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique  $\mu$  par rapport à la pression P, à T constante.

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_k} = \left. \frac{\partial}{\partial P} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{k \neq i}} \right) \right|_{T, n_k} = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_{T, n_k} \right) \right|_{T, p, n_{k \neq i}} = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} (V) \right|_{T, p, n_{k \neq i}}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_{k \neq i}} = V_{m,i}$$

c) Démontrer l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique  $\mu$  par rapport à température T, à P constante.

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_{k \neq i}} = \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p, n_{k \neq i}} \right) \right|_{p, n_k} = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, n_k} \right) \right|_{T, p, n_{k \neq i}} = \left. \frac{\partial}{\partial n_i} (-S) \right|_{T, p, n_{k \neq i}}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, n_{k \neq i}} = -S_{m,i}$$

#### 2. Expression du potentiel chimique

Donner l'expression du potentiel chimique :

a) de la vapeur d'eau dans l'air à 25°C sous pression atmosphérique

$$\mu_{H_2O,g} = \mu_{H_2O,g}^{\circ}(25^{\circ}C) + RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p^{\circ}}$$

b) de l'éther diéthylique lors de l'extraction de l'acide benzoïque à 25°C sous pression standard

L'éther est un solvant, il se comporte comme s'il était pur :

$$\mu_{\text{ether,solvant}} = \mu_{\text{ether,l}}^{\circ}(25^{\circ}C)$$

c) de l'acide benzoïque (noté A) dans chaque phase lors de l'extraction précédente

Dans la phase aqueuse :

$$\mu_{A,aq} = \mu_{A,aq}^{\circ,\infty}(25^{\circ}C) + RT \ln \left( \frac{[A]_{aq}}{c^{\circ}} \right)$$

Dans la phase organique :

$$\mu_{A,\text{ether}} = \mu_{A,\text{ether}}^{\circ,\infty}(25^{\circ}C) + RT \ln \left( \frac{[A]_{\text{ether}}}{c^{\circ}} \right)$$

d) de la glace dans le congélateur à -6°C sous la pression standard

$$\mu_{H_2O,s} = \mu_{H_2O,s}^{\circ}(-6^{\circ}C)$$

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

### 1. Étude du méthanol

1.1. 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  $32 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On sait que (démonstration à connaître) :

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_{k \neq i}} = V_{m,i}$$

On suppose que le volume molaire du méthanol est indépendant de la pression. On peut ainsi intégrer l'expression précédente entre  $p_1$  et  $p_2$  :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{MeOH},l}(T, P_2) &= \mu_{\text{MeOH},l}(T, P_1) + V_{m,\text{MeOH},l}(P_2 - P_1) \\ \Delta \mu_{\text{MeOH},l}(T) &= V_{m,\text{MeOH},l} \Delta P \end{aligned}$$

Or pour le méthanol :

$$V_{m,\text{MeOH},l} = \frac{V}{n} = \frac{V \times M}{m} = \frac{M}{\rho} = \frac{32}{0,79 \times 10^6} = 4,05 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On en déduit que pour une variation de pression de 1 mbar soit 100 Pa :  $\Delta \mu_{\text{MeOH},l} = 4,05 \times 10^{-3} \text{ J.mol}^{-1}$

1.2. Calculer la variation du potentiel chimique du méthanol gazeux dans les mêmes conditions.

Pour le méthanol gazeux :

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{\text{MeOH},g} &= \mu_{\text{MeOH},g}(T, P_2) - \mu_{\text{MeOH},g}(T, P_1) = \mu_{\text{MeOH},g}^\circ(T) + RT \ln \frac{P_2}{p^\circ} - \mu_{\text{MeOH},g}^\circ(T) - RT \ln \frac{P_1}{p^\circ} \\ \Delta \mu_{\text{MeOH},g} &= RT \ln \frac{P_2}{P_1} \\ \Delta \mu_{\text{MeOH},g} &= 2,48 \text{ J.mol}^{-1} \end{aligned}$$

1.3. Comparer les résultats précédents et commenter l'influence de la pression dans ces 2 cas.

L'influence de la pression est bien plus grande sur le potentiel chimique du gaz que sur le potentiel chimique du liquide. Dans un grand nombre d'applications, il est possible de négliger l'influence de la pression sur le potentiel chimique des phases condensées.

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

L'élément brome, de la famille des halogènes, existe sous forme de dibrome  $\text{Br}_2$ . 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 :  $\mu_l^\circ(25^\circ\text{C}) = 0$ .

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

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

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{T,p} \right) \Big|_p = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p \right) \Big|_{T,p} = \frac{\partial}{\partial n_i} (-S) \Big|_{T,p}$$

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right|_p = -S_m$$

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

A pression fixée :

$$d\mu^* = -S_m dT$$

On intègre entre 298 K et T, l'entropie molaire étant indépendante de la température :

$$\mu_{Br_2,l}^*(T) = \mu_{Br_2,l}^*(298 K) - S_{m,l}(T - 298)$$

En particulier, à la température d'ébullition :

$$\mu_{Br_2,l}^*(332 K) = \mu_{Br_2,l}^*(298 K) - S_{m,l}(332 - 298) = \mu_{Br_2,l}^*(298 K) - 5,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Établir l'expression du potentiel chimique en phase vapeur, entre 59°C et 100°C.

De même :

$$\mu_{Br_2,g}^*(T) = \mu_{Br_2,g}^*(332 K) - S_{m,g}(T - 332)$$

Or à l'équilibre :

$$\mu_{Br_2,g}^*(332 K) = \mu_{Br_2,l}^*(332 K)$$

soit :

$$\mu_{Br_2,g}^*(T) = \mu_{Br_2,l}^*(332 K) - S_{m,g}(T - 332)$$

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

	Dibrome liquide	Dibrome gazeux
$S_m^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$	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 K, à partir de la formule fournie.

On applique la formule précédente pour T = 400 K :

$$P_{sat} = 10^{0,392} = 2,47 \text{ bar}$$

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  $P_{sat}$ .

Potentiel chimique de l'eau liquide, en négligeant l'influence de la pression :

$$\mu_{H_2O,l}(T, P_{sat}) = \mu_{H_2O,l}^{\circ}(T)$$

Potentiel chimique de la vapeur d'eau :

$$\mu_{H_2O,g}(T, P_{sat}) = \mu_{H_2O,g}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{P_{sat}}{p^{\circ}} \right)$$

3. Donner la relation entre les potentiels chimiques entre chaque phase à l'équilibre de phase. Calculer la différence  $\mu_l^{\circ} - \mu_v^{\circ}$  à  $T = 400$  K.

**Condition d'équilibre** pour un système constitué d'un composé en équilibre entre 2 phases :

$$\mu_{H_2O,g}(T, P_{sat}) = \mu_{H_2O,l}(T, P_{sat})$$

Soit :

$$RT \ln \left( \frac{P_{sat}}{p^{\circ}} \right) = \mu_{H_2O,l}^{\circ}(T) - \mu_{H_2O,g}^{\circ}(T)$$

$$\mu_{H_2O,l}^{\circ}(T) - \mu_{H_2O,g}^{\circ}(T) = 3,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On dispose d'un mélange eau liquide-eau vapeur à  $T = 400$  K sous  $P = 3,0$  bar.

4. Justifier simplement que ce mélange n'est pas à l'équilibre.

A  $T = 400$  K, la pression ne vaut pas la pression de vapeur saturante calculée à la question 1 (2.47 bar) donc le système n'est pas à l'équilibre.

5. Prévoir le sens d'évolution du système chimique.

**Condition d'évolution** pour un système chimique :  $dG \leq 0$

Comme le système n'est pas à l'équilibre, on n'a pas  $dG = 0$

$$\text{donc } dG < 0 \Rightarrow VdP - SdT + \mu_{eau,g} dn_{eau,g} + \mu_{eau,l} dn_{eau,l} < 0$$

Or, à  $T$  et  $P$  fixées (respectivement à 400K et 3.0 bar):

$$\mu_{eau,g} dn_{eau,g} + \mu_{eau,l} dn_{eau,l} < 0$$

La quantité de matière étant constante :  $dn_{tot} = 0$

$$\text{or } dn_{tot} = dn_{eau,g} + dn_{eau,l}$$

$$\text{donc } dn_{eau,g} = - dn_{eau,l}$$

soit :

$$(\mu_{eau,g} - \mu_{eau,l}) dn_{eau,g} < 0 \quad (1)$$

Calculons :

$$\mu_{eau,g}(T, P) - \mu_{eau,l}(T, P) = \mu_{H_2O,g}^{\circ}(T) + RT \ln \left( \frac{P}{p^{\circ}} \right) - \mu_{H_2O,l}^{\circ}(T)$$

or d'après la question 3, on a :

$$RT \ln \left( \frac{P_{sat}}{p^{\circ}} \right) = \mu_{H_2O,l}^{\circ}(T) - \mu_{H_2O,g}^{\circ}(T)$$

donc :

$$\mu_{eau,g}(T, P) - \mu_{eau,l}(T, P) = - RT \ln \left( \frac{P_{sat}}{p^{\circ}} \right) + RT \ln \left( \frac{P}{p^{\circ}} \right)$$

$$\mu_{eau,g}(T, P) - \mu_{eau,l}(T, P) = RT \ln \left( \frac{P}{P_{sat}} \right) = 632 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

donc d'après (1) :  $dn_{eau,g} < 0$

☐ Le système passe en phase liquide.

### 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  $\mu_2$  du soluté, en fonction de sa concentration molaire  $c_2$  et du potentiel chimique standard  $\mu_{2,\infty}^0$ .

Pour un soluté :

$$\mu_2 = \mu_2^{\circ,\infty}(T) + RT \ln \frac{c_2}{c^\circ}$$

2. Donner l'expression, à une température donnée, du potentiel chimique  $\mu_1$  du solvant, en fonction du potentiel chimique standard  $\mu_1^0$ .

Pour un solvant, en négligeant l'influence de la pression sur les phases condensées :

$$\mu_1 = \mu_1^0(T)$$

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  $\mu_{2,\infty}^{0,aq}$ . On pose  $\mu_{2,s}^0 = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Lorsque l'équilibre de précipitation est établi, le diiode est en équilibre entre la phase solide et la phase aqueuse. On peut alors dire :

$$\begin{aligned} \mu_2 &= \mu_{I_2,s} \Rightarrow \mu_2^{\circ,\infty}(T) + RT \ln \frac{s}{c^\circ} = \mu_{I_2,s} = \mu_{I_2,s}^0 = 0 \\ \mu_2^{\circ,\infty}(T) &= -RT \ln \frac{s}{c^\circ} = 16,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

On réalise, à 25°C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane  $\text{CCl}_4$  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.

A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques donc :

$$\frac{n_{I_2}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \Rightarrow c_{2,aq} = \frac{CV_{eq}}{2V_0} = 8,49 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. A partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans  $\text{CCl}_4$  :  $\mu_{2,\infty}^{0,org}$ .

L'étude porte sur l'équilibre de partage entre le diiode en phase aqueuse et le diiode en phase organique donc :

$$\mu_{2,org} = \mu_{2,aq} \Rightarrow \mu_{2,org}^{\circ,\infty}(T) + RT \ln \frac{c_{2,org}}{c^\circ} = \mu_{2,aq}^{\circ,\infty}(T) + RT \ln \frac{c_{2,aq}}{c^\circ}$$

$$\mu_{2,org}^{\circ,\infty}(T) = \mu_{2,aq}^{\circ,\infty}(T) + RT \ln \frac{c_{2,aq}}{c_{2,org}} = 5,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6. Calculer la solubilité du diiode dans  $\text{CCl}_4$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Par un raisonnement analogue à celui de la question 3. :

$$\mu_{2,org} = \mu_{I_2,s} \Rightarrow \mu_{2,org}^{\circ,\infty}(T) + RT \ln \frac{s_{org}}{c^\circ} = \mu_{I_2,s} = \mu_{I_2,s}^\circ = 0$$

$$s_{org} = c^\circ \exp\left(-\frac{\mu_{2,org}^{\circ,\infty}(T)}{RT}\right) = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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  $298 \text{ K}$ .

D'après la définition du potentiel chimique :

$$\mu = G_m = H_m - TS_m$$

Avec les données fournies :

$$\mu_{\text{graphite}}^\circ(298 \text{ K}) = H_{m,\text{graphite}}^\circ - TS_{m,\text{graphite}}^\circ = -1,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{diamant}}^\circ(298 \text{ K}) = 1,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. Quelle est la variété cristalline du carbone thermodynamique stable à  $25^\circ\text{C}$ , sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  ?

On observe que :

$$\mu_{\text{diamant}}^\circ(298 \text{ K}) > \mu_{\text{graphite}}^\circ(298 \text{ K})$$

Donc le graphite est la forme allotropique la plus stable pour le carbone à  $25^\circ\text{C}$  sous  $1 \text{ bar}$ .

3. Sous quelle pression minimale doit-on opérer à  $25^\circ\text{C}$  pour préparer du carbone diamant à partir du carbone graphite ?

L'équilibre carbone diamant – carbone graphite sera réalisé si :

$$\mu_{\text{diamant}}(298 \text{ K}, P) = \mu_{\text{graphite}}(298 \text{ K}, P)$$

En tenant compte de l'influence de la pression sur les phases condensées :

$$\mu_{\text{diamant}}^\circ(298 \text{ K}) + V_{m,\text{diamant}}(P - P^\circ) = \mu_{\text{graphite}}^\circ(298 \text{ K}) + V_{m,\text{graphite}}(P - P^\circ)$$

Soit :

$$P = P^\circ + \frac{\mu_{\text{diamant}}^\circ(298 \text{ K}) - \mu_{\text{graphite}}^\circ(298 \text{ K})}{V_{m,\text{graphite}} - V_{m,\text{diamant}}} = 1,53 \times 10^4 \text{ bar}$$

La pression est très élevée...

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

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

On a montré dans les exercices précédents que :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T} \right|_p = -S_{m,i}$$

A pression fixée :

$$d\mu_i^* = -S_{m,i} dT$$

On intègre entre  $T_A$  et  $T$ , l'entropie molaire étant indépendante de la température, en supposant les constituants dans leur état standard :

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

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

Sous 1 bar, le carbone diamant devient stable si :

$$\mu_{\text{diamant}}(T, P) = \mu_{\text{graphite}}(T, P)$$

Soit

$$\mu_{\text{diamant}}^\circ(T_A = 298 \text{ K}) - S_{m,\text{diamant}}^\circ(T - T_A) = \mu_{\text{graphite}}^\circ(T_A = 298 \text{ K}) - S_{m,\text{graphite}}^\circ(T - T_A)$$

$$T = T_A + \frac{\mu_{\text{diamant}}^\circ(T_A = 298 \text{ K}) - \mu_{\text{graphite}}^\circ(T_A = 298 \text{ K})}{S_{m,\text{diamant}}^\circ - S_{m,\text{graphite}}^\circ} = -581 \text{ K}$$

Ce résultat est impossible puisque la température en Kelvin est toujours positive. Le carbone diamant n'est donc jamais stable sous pression atmosphérique.

Données : À 298 K

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