

Exercice 1.

1) Par analyse dimensionnelle, on peut vérifier que le volume molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ est aussi le rapport de la masse molaire sur la masse volumique.

Donc, on peut écrire $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{M}{\rho}$ qui peut s'intégrer par rapport à la pression à 298K si on suppose la masse volumique constante.

On intègre entre (T, P°) et (T, P) ce qui donne : $\mu(T, P) = \mu(T, P^\circ) + \frac{M}{\rho}(P - P^\circ)$

On applique cette formule à la fois au diamant et au graphite. A la pression de référence, le graphite est stable, donc son potentiel chimique est plus faible. Le diamant sera stable dès que ce sera l'inverse.

On résoud donc : $\mu_d(T, P) = \mu_d(T, P^\circ) + \frac{M}{\rho_d}(P - P^\circ) < \mu_g(T, P) = \mu_g(T, P^\circ) + \frac{M}{\rho_g}(P - P^\circ)$

Ce qui donne, en tenant compte des signes des grandeurs :

$$P > P^\circ + \left(\frac{\rho_d \rho_g}{\rho_d - \rho_g}\right) \frac{\mu_d(T, P^\circ) - \mu_g(T, P^\circ)}{M} = 15 \text{ kbar}$$

Exercice 2.

Pour la phase liquide, on néglige l'influence de la pression sur le potentiel chimique donc :

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

Pour la phase gazeuse, assimilée à un gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial P}\right)_T = v dP = RT \frac{dP}{P}$$

Formule qu'on peut intégrer à T constante de P° à P, pression de la phase gazeuse :

$$\mu_g(T, P) = \mu_g(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Pour trouver P, on écrit tout simplement l'égalité des deux potentiels chimiques : $\mu_L(T, P) = \mu_g(T, P)$

On remplace et on obtient :

$$P = P^\circ \cdot \exp\left(\frac{\mu_L^\circ(T) - \mu_g^\circ(T)}{RT}\right) \approx 3150 \text{ Pa}$$

Exercice supplémentaire : le soufre.

Le soufre existe sous deux formes allotropiques (α) et (β). Sous 1 bar, la température de transition est $95,5^\circ\text{C}$. D'autre part, la différence d'entropie molaire est $S(\beta) - S(\alpha) = 7,87 \text{ SI}$ et la différence des volumes molaires $v(\beta) - v(\alpha) = 0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. On supposera ces grandeurs constantes dans les intervalles de températures et de pression considérées.

1) Rappeler l'unité de l'entropie molaire.

2) Donner l'expression de la variation du potentiel chimique en fonction des variations de T et de P.

3) Préciser la variété stable à 25°C sous 1 bar ?

4) Si la pression augmente de 10 bars, quelle est la variation de la température de changement d'état ?

Proposition de solution :

1) s est en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2)

$$\text{entropie molaire : } s = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad \text{volume molaire } v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$$

$$\text{sous forme différentielle : } d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP = -s dT + v dP$$

Si s et v sont considérés constants, on peut intégrer entre deux états (T_0, P°) et (T_1, P_1) :

$$\mu(T_1, P_1) - \mu(T_0, P^\circ) = -(T_1 - T_0)s + (P_1 - P^\circ)v$$

Loi qu'on peut appliquer aux deux formes du soufre, qu'on notera en indice.

3) On prend : $(T_0, P^\circ) = (95,5^\circ\text{C}, 1 \text{ bar})$ correspond aux deux espèces du soufre en équilibre soit donc :

$$\mu_\alpha(T_0, P^\circ) = \mu_\beta(T_0, P^\circ)$$

On sort maintenant :

$$\mu_\alpha(T_1, P^\circ) - \mu_\beta(T_1, P^\circ) = (T_0 - T_1)(s_\alpha - s_\beta) \approx -550 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \text{ pour } T_1 = 25^\circ\text{C}$$

La forme (α) a le potentiel chimique le plus faible, donc est la forme stable à 25°C .

4) On prend comme référence $(T_o, P^o) = (95,5^\circ\text{C}, 1\text{bar})$ pour laquelle les potentiels chimiques sont égaux. On prend $P_1 = P^o + \Delta P$ et on cherche la nouvelle température T_1 pour laquelle les potentiels chimiques sont à nouveau égaux :

$$\mu_\alpha(T_1, P^o + \Delta P) - \mu_\beta(T_1, P^o + \Delta P) = (T_o - T_1)(s_\alpha - s_\beta) + (v_\alpha - v_\beta)\Delta P = 0$$

On sort alors :

$$(T_1 - T_o) = \frac{(v_\beta - v_\alpha)}{(s_\beta - s_\alpha)} \Delta P \approx 0,1 \text{ K}$$