

APPLICATION DU DEUXIÈME PRINCIPE AUX TRANSFORMATIONS CHIMIQUES

Tester les bases

Exercice T2.1 : expression de potentiels chimiques

1. $\mu_{\text{H}_2\text{O(g)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O(g)}}^\circ(25^\circ\text{C}) + RT \ln \left(x_{\text{H}_2\text{O(g)}}^\circ \frac{p_{\text{atm}}}{p^\circ} \right)$

2. Et₂O(ℓ) est ici un solvant :

$$\mu_{\text{Et}_2\text{O}(\ell)} = \mu_{\text{Et}_2\text{O}(\ell)}^\circ(25^\circ\text{C})$$

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

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

4. $\mu_{\text{H}_2\text{O(s)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O(s)}}^\circ(-6^\circ\text{C})$

Exercice T2.2 : évolution du potentiel chimique

1. La dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à p à T fixée s'écrit :

$$\left. \frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right|_T = V_{m,i}^* = \frac{M}{\rho}$$

M et ρ sont supposés indépendants de la pression pour un liquide. À température fixée, $d\mu_i^* = \frac{M}{\rho} dp$ et en intégrant entre p° et $p^\circ + \Delta p$ on a :

$$\Delta \mu_i^* = \frac{M \Delta p}{\rho} = \frac{32}{0,79 \cdot 10^6} \times 10^{-3} \times 10^5$$

$$\Delta \mu_i^* = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. En utilisant l'équation d'état du gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial p} \right)_T = V_{m,i}^* = \frac{RT}{P}$$

À température fixée, $d\mu_i^* = RT \frac{dp}{p}$ et en intégrant entre p° et $p^\circ + \Delta p$ on a :

$$\Delta \mu_i^* = RT \ln \left(\frac{p^\circ + \Delta p}{p^\circ} \right)$$

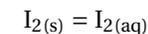
$$\Delta \mu_i^* = 8,314 \times 298 \ln \left(\frac{1 + 10^{-3}}{1} \right) = 2,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Il y a un facteur 600 entre ces deux résultats : la pression a un impact bien plus important sur les constituants à l'état gazeux qu'en phase condensée.

S'entraîner

Exercice T2.3 : diiode

1. On s'intéresse à l'équilibre suivant :



À l'état d'équilibre, $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ donc :

$$\mu_{\text{I}_2(\text{s})} = \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}$$

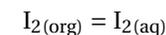
$$\mu_{\text{I}_2(\text{s})}^\circ = \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ,\infty} + RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right)$$

en posant s la solubilité. Finalement :

$$\mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ,\infty} = \mu_{\text{I}_2(\text{s})}^\circ - RT \ln \left(\frac{s}{c^\circ} \right)$$

Application numérique : $\mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ,\infty} = -8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{1,0} \right) = 16,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. On s'intéresse à l'équilibre suivant :



À l'état d'équilibre chimique, $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ donc :

$$\mu_{\text{I}_2(\text{org})} = \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}$$

$$\mu_{I_2(\text{org})}^{\circ, \infty} + RT \ln \left(\frac{[I_2(\text{org})]}{c^\circ} \right) = \mu_{I_2(\text{aq})}^{\circ, \infty} + RT \ln \left(\frac{[I_2(\text{aq})]}{c^\circ} \right)$$

Ce qui donne l'expression suivante :

$$\frac{[I_2(\text{aq})]}{[I_2(\text{org})]} = \underbrace{\exp \left(\frac{\mu_{I_2(\text{org})}^{\circ, \infty} - \mu_{I_2(\text{aq})}^{\circ, \infty}}{RT} \right)}_{=P}$$

Le coefficient de partage P **ne dépend que de la température T** .

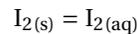
3. Commençons par déterminer l'expression et la valeur numérique de $\mu_{I_2(\text{org})}^{\circ, \infty}$. D'après l'expression trouvée à la précédente question :

$$\mu_{I_2(\text{org})}^{\circ, \infty} = \mu_{I_2(\text{aq})}^{\circ, \infty} + \ln \left(\frac{[I_2(\text{aq})]}{[I_2(\text{org})]} \right)$$

Application numérique :

$$\mu_{I_2(\text{org})}^{\circ, \infty} = 16,4 + 8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{8,5 \cdot 10^{-4}}{7,4 \cdot 10^{-2}} \right) = 5,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On s'intéresse à l'équilibre suivant :



À l'état d'équilibre chimique :

$$\mu_{I_2(\text{s})} = \mu_{I_2(\text{aq})}$$

$$\mu_{I_2(\text{s})}^\circ = \mu_{I_2(\text{aq})}^\circ + RT \ln \left(\frac{s'}{c^\circ} \right)$$

$$s' = c^\circ \exp \left(\frac{\mu_{I_2(\text{s})}^\circ - \mu_{I_2(\text{aq})}^\circ}{RT} \right)$$

Application numérique : $s' = 1,0 \cdot \exp \left(\frac{0 - 16,4 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} \right) = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice T2.4 : états physiques du carbone (*Grand classique*)

- (a) En utilisant la relation $V_m^* = \frac{M}{\rho}$, on obtient les valeurs suivantes :

$$V_m^*(C_{\text{graphite}}) = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{2260} = 5,31 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_m^*(C_{\text{diamant}}) = \frac{12 \cdot 10^{-3}}{3513} = 3,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- (b) Le volume molaire est relié au potentiel chimique du corps pur par la relation :

$$V_m^* = \left. \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right|_T$$

Par intégration entre l'état standard (T, p°) et l'état quelconque (T, p) et en supposant le volume molaire indépendant de la pression, on obtient l'expression suivante :

$$\mu^*(T, p) = \mu^\circ(T) + V_m^*(p - p^\circ)$$

- (c) Lorsque l'équilibre est établi, il y a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_{\text{graphite}}^*(T, p) = \mu_{\text{diamant}}^*(T, p)$$

$$\mu_{\text{graphite}}^\circ(T) + V_{m, \text{graphite}}^*(p - p^\circ) = \mu_{\text{diamant}}^\circ(T) + V_{m, \text{diamant}}^*(p - p^\circ)$$

D'où la pression p :

$$p = p^\circ + \frac{\mu_{\text{diamant}}^\circ(T) - \mu_{\text{graphite}}^\circ(T)}{V_{m, \text{graphite}}^* - V_{m, \text{diamant}}^*}$$

Application numérique : $p = 1,0 \cdot 10^5 + \left(\frac{2870 - 0}{5,31 \cdot 10^{-6} - 3,41 \cdot 10^{-6}} \right) = 1,51 \cdot 10^9 \text{ Pa}$

Approfondir

Exercice 72.5 : potentiel chimique d'un mélange (5/2)

1. Par définition, le potentiel chimique de l'espèce A_i correspond à la dérivée de l'enthalpie libre par rapport à la quantité de matière de cette espèce.

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

Le potentiel chimique μ_i dépend de la **température**, de la **pression** ainsi que de la **composition** du système.

2. Le terme $\mu_i^*(T)$ correspond au potentiel chimique de l'espèce A_i **pure** à la température T dans l'état physique considéré.

3. (a)

espèce	formule moléculaire	masse molaire
hexane	C_6H_{14}	$86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
heptane	C_7H_{16}	$100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- (b) La structure de ces entités est très proche, on peut considérer ce mélange **comme idéal**. En effet, les interactions hexane-hexane, heptane-heptane et heptane-hexane sont approximativement de même intensité.

4. (a) Le mélange est équimassique : chaque espèce est mise en mélange à hauteur de 250 g.

$$n_{\text{hex}} = \frac{250}{86} = 2,91 \text{ mol} \quad n_{\text{hep}} = \frac{250}{100} = 2,50 \text{ mol}$$

Les fractions molaires sont donc :

$$x_{\text{hex}} = \frac{2,91}{2,91 + 2,50} = 0,54 \quad x_{\text{hep}} = \frac{2,50}{2,91 + 2,50} = 0,46$$

L'enthalpie libre de mélange s'écrit donc :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = G^{\text{mélange}} - G^{\text{pur}} = \sum_i n_i (\mu_i^{\text{mélange}} - \mu_i^{\text{pur}})$$

$$\Delta_m G = n_{\text{hex}} (\mu_{\text{hex}}^{\text{mélange}} - \mu_{\text{hex}}^{\text{pur}}) + n_{\text{hep}} (\mu_{\text{hep}}^{\text{mélange}} - \mu_{\text{hep}}^{\text{pur}})$$

Finalement :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = n_{\text{hex}} RT \ln(x_{\text{hex}}) + n_{\text{hep}} RT \ln(x_{\text{hep}})$$

Application numérique :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = 2,91 \times 8,314 \times 273 \times \ln(0,54) + 2,50 \times 8,314 \times 273 \times \ln(0,46) = -8,48 \text{ kJ}$$

- (b) Sachant que par définition, $G = H - TS$, on a $\Delta_m G = \Delta_m H - T \Delta_m S$. Ainsi, on a :

$$\Delta_m S = S^{\text{mélange}} - S^{\text{pur}} = - \frac{\partial \Delta_m G}{\partial T}$$

D'où

$$\Delta_m S = -n_{\text{hex}} R \ln(x_{\text{hex}}) - n_{\text{hep}} R \ln(x_{\text{hep}})$$

Application numérique :

$$\Delta_m S = -2,91 \times 8,314 \times \ln(0,54) - 2,50 \times 8,314 \times \ln(0,46) = 31,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

- (c) Lors du mélange des deux espèces, le nombre de micro-états accessibles au système augmente, d'où une augmentation de l'entropie soit un $\Delta S_{\text{mélange}}$ positif.

5. (a) La variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta_m S = R(xn \ln(x) + (1-x)n \ln(1-x))$$

$$\frac{1}{Rn} \cdot \frac{\partial \Delta_m S}{\partial x} = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

$$\text{Ainsi : } \frac{\partial \Delta_m S}{\partial x} = 0 \Leftrightarrow x = 1-x \Leftrightarrow \boxed{x = 1/2}$$

- (b) On en déduit que lorsque le mélange est équimolaire, l'entropie de mélange est maximale.

Exercice 72.6 : masse molaire d'une protéine

La loi de VAN'T HOFF donne :

$$\Pi = \frac{n_s RT}{V}$$

D'après la loi de la statique des fluides, on a $\Pi = \rho gh$. De plus, $\frac{n_s}{V} = \frac{m_s}{MV} = \frac{c_m}{M}$ où c_m est la

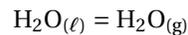
concentration en masse de la protéine ($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et M sa masse molaire. Ainsi :

$$M = \frac{c_m RT}{\rho g h}$$

$$M = \frac{10 \times 8,314 \times 293}{1000 \times 9,8 \times 4,1 \cdot 10^{-2}} = 61 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 72.7 : des pâtes à l'eau de mer ?

Sous la pression $p = p^\circ$, l'eau bout à $T_1 = 100^\circ \text{C}$. L'équilibre est le suivant :



À l'état d'équilibre chimique $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = 0$ donc :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}(T_1, p^\circ) = \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}}(T_1, p^\circ) \quad \text{donc} \quad \boxed{\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}^\circ(T_1) = \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}}^\circ(T_1)}$$

Dans le cas de l'eau salée, le potentiel chimique ne vaut plus $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}(T_1, p^\circ)$ mais $\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}(T_1, p^\circ, x_{\text{eau}})$. On souhaite faire bouillir l'eau salée dans les conditions (T_1, p) d'où l'égalité suivante :

$$\cancel{\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}}^\circ(T_1)} + RT \ln(x_{\text{eau}}) = \cancel{\mu_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}}^\circ(T_1)} + RT_1 \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

en supposant la vapeur d'eau pure et en utilisant l'égalité des potentiels standard démontrée plus haut.

Donc :

$$p = x_{\text{eau}} p^\circ = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}} p^\circ$$

Puisque le solvant est l'eau et les ions sont solutés, il est possible d'effectuer le développement limité suivant :

$$x_{\text{eau}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{eau}}}} \approx 1 - \frac{n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{eau}}} = 1 - \frac{2n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{eau}}}$$

Finalement :

$$\boxed{p = p^\circ \left(1 - \frac{2m_{\text{NaCl}} M_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}} M_{\text{NaCl}}} \right)}$$

Application numérique : $p = 1,0 \left(1 - \frac{2 \times 35 \times 18}{1 \times 58,4} \right) = 979 \text{ mbar}$