

Second et troisième Principe de la thermodynamique - corrigé

1.

a) Propane gazeux noté i dans un mélange parfait propane-méthane à T et P

$$\mu_i(T, P, y_i) = \mu^\circ_i(T) + RT \ln P_i/P^\circ$$

b) Eau liquide dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à T et P : solvant

$$\mu_{\text{eau}}(T, P, x_{\text{eau}}) \approx \mu^\circ_{\text{eau}}(T) + RT \ln x_{\text{eau}} \quad (\text{influence de P négligée})$$

Si on considère que $x_{\text{eau}} \approx 1$ alors $\mu_{\text{eau}}(T, P, x_{\text{eau}}) \approx \mu^\circ_{\text{eau}}(T)$

c) Argent solide dans un mélange idéal solide argent-or à T et P

$$\mu_{\text{Ag}}(T, P, x_{\text{Ag}}) \approx \mu^\circ_{\text{Ag}}(T) + RT \ln x_{\text{Ag}} \quad (\text{influence de P négligée})$$

2. Identité d'Euler : $G = \sum n_j \cdot \mu_j$ soit $G = n(\text{CO}_{(g)}) \cdot \mu(\text{CO}_{(g)}) + n(\text{CO}_{2(g)}) \cdot \mu(\text{CO}_{2(g)})$

Posons $n(\text{CO}_{2(g)}) = 2n$ et $n(\text{CO}_{(g)}) = n$

Calcul de P :

$$P = 3nRT/V = 0,75 \text{ bar et } P(\text{CO}_{2(g)}) = 2P/3 = 0,50 \text{ bar et } P(\text{CO}_{(g)}) = P/3 = 0,25 \text{ bar}$$

On en déduit que $G = n \cdot [\mu^\circ(\text{CO}_{(g)}) + 2 \cdot \mu^\circ(\text{CO}_{2(g)})] + nRT \cdot \ln P/P^\circ \cdot [\ln 1/3 + 2 \cdot \ln 2/3]$

Donc $G = -9,2 \text{ kJ} < 0$ mélange irréversible

3. Initialement : $G_i = n_A \mu^*_A + n_B \mu^*_B = n_A \mu^\circ_A + n_B \mu^\circ_B + RT[n_A \ln(P_1/P^\circ) + n_B \ln(P_2/P^\circ)]$

Finalemment : $G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \mu^\circ_A + n_B \mu^\circ_B + RT[n_A \ln(P'_1/P^\circ) + n_B \ln(P'_2/P^\circ)]$

Donc $\Delta G = G_f - G_i = RT[n_A \ln(P'_1/P_1) + n_B \ln(P'_2/P_2)]$

$$\left. \begin{aligned} P'_1/P_1 &= V_1/(V_1 + V_2) = 1/2 \\ \text{et } P'_2/P_2 &= V_2/(V_1 + V_2) = 1/2 \\ n_A &= P_1 V_1/RT = 0,40 \text{ mol} \\ \text{et } n_B &= P_2 V_2/RT = 0,20 \text{ mol} \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta G = -RT \ln 2 (n_A + n_B) = -1,04 \text{ kJ}$$

Par définition : $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n}$ donc

$$\Delta S = R \ln 2 (n_A + n_B) = 3,46 \text{ J.K}^{-1}$$

Enfin

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 0$$

On constate que $\Delta G < 0$ et $\Delta S > 0$ ce qui est conforme au 2^{ème} principe.

$\Delta H = 0$ montre que le mélange est idéal (logique pour des GP !).

4.

a) Par définition : $\mu_{GR}^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln[f/P^\circ]$ et $\mu_{GP}^*(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln[P/P^\circ]$

Donc en soustrayant : $\Delta \mu^* = \mu_{GR}^*(T, P) - \mu_{GP}^*(T, P) = RT \ln[f/P]$

À température constante :

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f}{P}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta \mu^*}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} (v_{GR}^* - v_{GP}^*)$$

Or $v_{GR}^* = \frac{RT}{P} + b$ et $v_{GP}^* = \frac{RT}{P}$,

on en déduit que : $\left(\frac{\partial \ln \frac{f}{P}}{\partial P}\right)_T = \frac{b}{RT}$

En intégrant entre deux bornes, P et P(ref) :

$$\begin{aligned} \ln[f/P] - \ln[f(\text{ref})/P(\text{ref})] \\ = b(P - P(\text{ref})) / RT \end{aligned}$$

Prenons P(ref) tendant vers 0, alors
f(ref) → P(ref).

Donc $\ln[f/P] = bP / RT$ soit

$$\mathbf{f = P \exp(bP/RT) :}$$

on a bien $f \rightarrow P$ quand $P \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \mu_{GR}^*(T, P) &= \mu^\circ(T) + RT \ln[f/P^\circ] \\ &= \mu^\circ(T) + RT \ln[P/P^\circ] + bP = \mu_{GR}^*(T, P) \end{aligned}$$

- b) Quand $P = 1,00 \text{ bar}$: $f/P = 0,989$ et quand $P = 100 \text{ bar}$: $f/P = 0,349$.
Aux faibles pressions, l'ammoniac a un comportement quasi parfait.
- c) En revenant au système MKSA, $f/P = 0,98$. **Le diazote est quasi idéal à 50 bars !**
- d) L'ammoniac est un gaz tétraatomique (donc loin d'être "ponctuel") et il y a des liaisons hydrogène entre les molécules donc il ne peut pas être considéré comme Gaz parfait. Le diazote est diatomique donc plus proche d'un gaz ponctuel et il est apolaire et aprotique donc seules des interactions de Van de Walls dipôle induit-dipôle induit de très faible énergie peuvent s'établir. Il est "proche" d'un GP.

5. On considère : $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 Pour l'eau vapeur : $\mu_{\text{vap}}^*(\text{T}, \text{P}) = \mu_{\text{i}}^\circ(\text{T}) + \text{RT} \ln \text{P}^*/\text{P}^\circ = \mu_{\text{vap}}^\circ(\text{T})$ car $\text{P}^* = \text{P}^\circ$
 Pour l'eau liquide $\mu_{\text{liq}}^*(\text{T}, \text{P}, y_i) \approx \mu_{\text{liq}}^\circ(\text{T})$ (influence de P négligée)

- a) À l'équilibre thermodynamique : $\mu_{\text{vap}}^* = \mu_{\text{liq}}^*$
 Non vérifié vu les valeurs numériques fournies donc **l'équilibre n'est pas atteint**
- b) $\mu_{\text{vap}}^* > \mu_{\text{liq}}^*$ donc **la vapeur d'eau disparaît au profit du liquide.**

- 6.
- a) Pour Cl_2 gaz parfait : $\mu_{\text{GP}}(\text{T}, \text{P}) = \mu_{\text{gaz}}^\circ(\text{T}) + \text{RT} \ln \text{P}/\text{P}^\circ$
 b) Pour Cl_2 dissout : $\mu_{\text{diss}}(\text{T}, \text{P}, \text{C}) = \mu_{\text{dis}}^\circ(\text{T}) + \text{RT} \ln \text{C}/\text{C}^\circ$
 c) À l'équilibre : $\mu_{\text{GP}}(\text{T}, \text{P}) = \mu_{\text{diss}}(\text{T}, \text{P}, \text{C})$ donc $\text{P}(\text{Cl}_2) = k \text{C}(\text{Cl}_2)$
 avec $k(\text{T}) = \exp[\mu_{\text{dis}}^\circ(\text{T}) - \mu_{\text{gaz}}^\circ(\text{T})]/\text{RT}$.
- d) P et C sont proportionnel.
 e) **$k = 10 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$**

- 7.
- a) On applique la loi de Henry (en fraction molaire vu les unités de K_{H}) :
 $\text{P}(\text{CO}_2) = K_{\text{H}} \text{X}(\text{CO}_2)$ soit $\text{X}(\text{CO}_2) = 5,99 \cdot 10^{-4}$
 Or $\text{X}(\text{CO}_2) = \text{N}(\text{CO}_2) / \text{N}(\text{CO}_2) + \text{N}(\text{eau}) \# \text{N}(\text{CO}_2) / \text{N}(\text{eau})$
 donc $\text{N}(\text{CO}_2) = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ pour 1000/18 mole d'eau soit 1 kg ou 1 L.
 b) En supposant que $\text{P}(\text{atm}) = 1 \text{ bar}$ alors $\text{P}(\text{CO}_2) = 0,033 \cdot 10^{-2} \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
 Donc $\text{X}(\text{CO}_2) \# \text{N}(\text{CO}_2) / \text{N}(\text{eau}) = \text{P}(\text{CO}_2) / K_{\text{H}} = 1,97 \cdot 10^{-7}$
 soit $[\text{CO}_2] = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{eau})$.

8. Propriétés colligatives

- a) Pour un corps pur : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{\text{P}, \text{n}} = -s^*$.

Les courbes sont assimilées à des droites si **l'entropie molaire s^* ne dépend pas de T**.
 Le tracé indique que **$s^*(\text{sol}) < s^*(\text{liq}) \ll s^*(\text{gaz})$** .

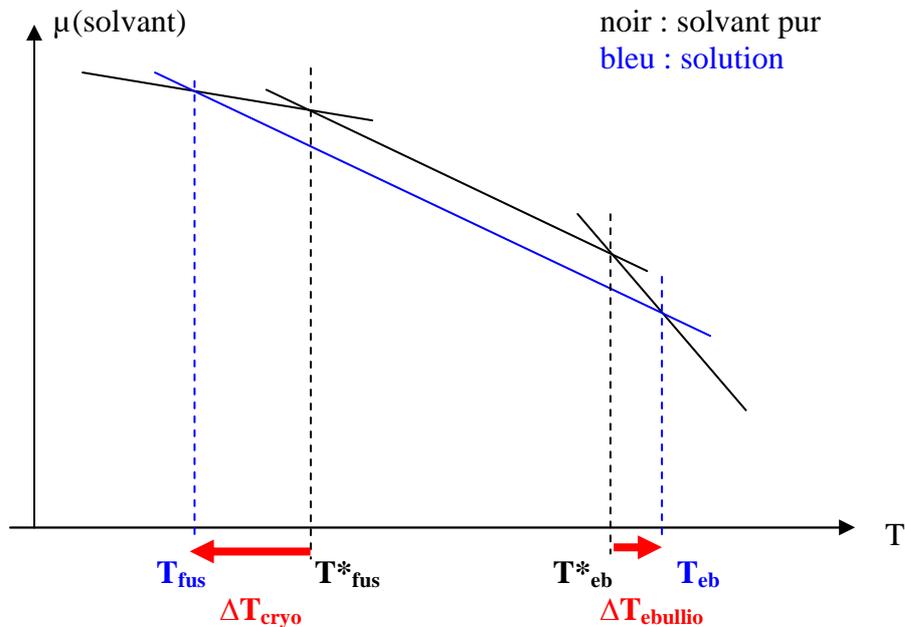
- b) Au changement d'état par exemple sol = liq, il y a égalité des potentiels chimiques :
 $\mu^*(\text{sol}) = \mu^*(\text{liq})$ et on lit T_{fus}^* .

Idem pour la vaporisation : on lit T_{eb}^* .

- c) H_2O solvant donc : $\mu_{\text{eau}}(\text{T}, \text{P}, y_{\text{eau}}) \approx \mu_{\text{eau}}^\circ(\text{T}) + \text{RT} \ln x_{\text{eau}}$ (influence de P négligée)
 H_2O pur donc : $\mu_{\text{eau}}^*(\text{T}, \text{P}) \approx \mu_{\text{eau}}^\circ(\text{T})$ (influence de P négligée)

La courbe est une droite décalée vers le bas par rapport à celle de l'eau liquide pur.

On a utilisé l'hypothèse : $\left(\frac{\partial \mu_{\text{eausolvant}}}{\partial T} \right)_{\text{P}, \text{n}} = -s_{\text{eausolvant}} \approx \text{Cte}$



- d) On lit les températures de changement d'état à l'intersection des droites. On voit que $T_{\text{fus}} < T^*_{\text{fus}}$ et $T_{\text{eb}} > T^*_{\text{eb}}$.

Vie courante :

- * on a intérêt à saler l'eau de cuisson car les aliments cuiront plus vite puisque $T > 100^\circ\text{C}$
- * l'eau mélangée avec du glycol gèlera à $T < 0^\circ\text{C}$: le glycol est un "antigel".

Les effets sur les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas symétriques. On visualise sur le schéma l'influence des pentes des segments donc l'influence de

$$s^*(\text{sol}) \ll s^*(\text{gaz}) \Rightarrow |\Delta T_{\text{cryo}}| > |\Delta T_{\text{ebullio}}|.$$

9.

- a) Identité d'Euler après mélange :

$$G_m = n_1 \cdot \mu_1 + n_2 \cdot \mu_2 \approx n_1 \cdot \mu^\circ_1 + n_2 \cdot \mu^\circ + RT[n_1 \cdot \text{Lnx}_1 + n_2 \cdot \text{Lnx}_2]$$

Par identification avec $G_m = n_1 \cdot \mu^\circ_1 + n_2 \cdot \mu^\circ_2 + G_{1,2}$, on a

$$G_{1,2} = RT[n_1 \cdot \text{Lnx}_1 + n_2 \cdot \text{Lnx}_2]$$

Ce terme représente l'effet du mélange puisque avant mélange :

$$G_{\text{av}} = n_1 \cdot \mu^*_1 + n_2 \cdot \mu^*_2 \approx n_1 \cdot \mu^\circ_1 + n_2 \cdot \mu^\circ$$

- b) Passage de G à S

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n} = -S \text{ donc } S_m = n_1 \cdot S^\circ_1 + n_2 \cdot S^\circ_2 + S_{1,2}$$

avec $S_{1,2} = -R \cdot [n_1 \cdot \text{Lnx}_1 + n_2 \cdot \text{Lnx}_2] < 0$ irréversibilité du mélange

- c) Passage de G et S à H

$$H = G + TS \text{ donc } H_{1,2} = G_{1,2} + T \cdot S_{1,2} = 0$$

mélange idéal athermique