

CORRECTION Ex II. III

Second principe - Entropie, Enthalpie libre, μ .

Exercice 7

1

Etat ①



$P = P^0$

Etat ②



$P = P^0 + \underbrace{10^{-3} \text{ Bar}}_{= 10^2 \text{ Pa}}$

ou on note 1 m Bar
= 10^{-3} Bar
= 10^2 Pa
= ΔP

$$\mu_{\text{liq}}^*(1) = \mu_{\text{liq}}^0(25^\circ) + V_{m, \text{CH}_3\text{OH liq}} (P^0 - P^0) = \mu_{\text{liq}}^0(25^\circ)$$

$$\mu_{\text{liq}}^*(2) = \mu_{\text{liq}}^0(25^\circ) + V_{m, \text{CH}_3\text{OH liq}} (P - P^0) = \mu_{\text{liq}}^0(25^\circ) + V_{m, \text{CH}_3\text{OH liq}} \cdot \Delta P$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{liq}}^*(2) - \mu_{\text{liq}}^*(1) = \Delta \mu_{\text{liq}}^* = V_{m, \text{liq}} \cdot \Delta P$$

Calculons le volume molaire V_m .

Donnée $\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = \frac{m_{\text{échantillon}}}{V_{\text{échantillon}}} = \frac{M}{V_m} \Rightarrow V_m = \frac{M}{\rho}$

$\Rightarrow V_m = \frac{32}{0,79} \text{ cm}^3$

$\Rightarrow V_m = 40,50 \text{ cm}^3$

$$\Rightarrow \Delta \mu_{\text{liq}}^* = \underbrace{40,50 \cdot 10^{-6}}_{\text{m}^3} \times \underbrace{10^2}_{\text{Pa}} = \underbrace{4,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1}}_{\text{négligeable}}$$

2

Etat 3



$P = P^0$

Etat 4



$P = P^0 + \Delta P$

$(\Delta P = 10^2 \text{ Pa})$

$$\mu_{\text{gaz}}^*(3) = \mu_{\text{gaz}}^0(25^\circ) + RT \ln \frac{P^0}{P^0} = \mu_{\text{gaz}}^0(25^\circ)$$

$$\mu_{\text{gaz}}^*(4) = \mu_{\text{gaz}}^0(25^\circ) + RT \ln \frac{P^0 + \Delta P}{P^0}$$

$$\Rightarrow \mu_{\text{gaz}}^*(4) - \mu_{\text{gaz}}^*(3) = \Delta \mu_{\text{gaz}}^* = RT \ln \frac{P^0 + \Delta P}{P^0} = 8,314 \times 298 \times \ln \frac{10^5 + 10^2}{10^5}$$

non négligeable $\Rightarrow \Delta \mu_{\text{gaz}}^* = 2,48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \gg \Delta \mu_{\text{liq}}^*$

③ On constate que la variation du potentiel chimique par effet de pression est négligeable pour la phase liquide, et faible pour la phase gaz.

Si l'on refait le même calcul pour une multiplication de la pression par 10 :

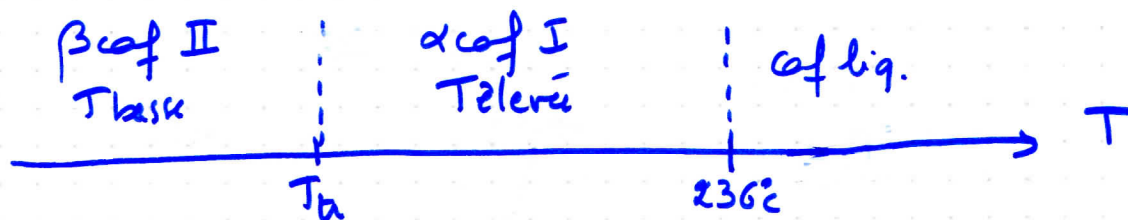
$$\Delta \mu_{\text{liq}}^{x10} = 40,50 \cdot 10^{-6} \left(\frac{10^6}{10 \text{ Bar}} - \frac{10^5}{P^\circ = 1 \text{ Bar}} \right) = 36,45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \mu_{\text{gaz}}^{x10} = 8,314 \times 298 \times \ln \frac{10 \cdot P^\circ}{P^\circ} = 5,704 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On observe que la variation du potentiel chimique du liquide semble être sensible, MAIS reste négligeable par rapport à celle, très importante, du gaz.

Exercice 8)

Données :



$\alpha \text{ caf I}_{\text{sol}} = \text{caf}^{\text{vap}}$
 note $I_{\text{sol}} = V$

$\beta \text{ caf II}_{\text{sol}} = \text{caf}^{\text{vap}}$
 $II_{\text{sol}} = V$

$$\begin{matrix} C_s^* & = & C_v^* \\ m_s & & m_v \end{matrix}$$

système

$m_s + m_v = m$

Q1 $\mu_s^*(T) = \mu_s^{\circ}(T) + \cancel{V_m^s(P - P^{\circ})}$
 néglijé si P proche de P°
 $\Rightarrow \mu_s^*(T) \approx \mu_s^{\circ}(T)$

Q2 $\mu_v^*(T) = \mu_v^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}}$

Q3 $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$ où $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}$

Definition de G: $G = H - TS$

$\Rightarrow dG = dH - Tds - SdT$

or $H = U + PV$

$\Rightarrow dG = dU + PdV + VdP - Tds - SdT$

on 1^{er} principe:

$\Rightarrow dG = \delta Q - PdV + PdV + VdP - Tds - SdT$

$dU = \delta Q - PdV$

$\Rightarrow dG = \delta Q + VdP - Tds - SdT$

on 2^o principe:

$\Rightarrow dG = \delta Q + VdP - T(\delta S_{\text{ech}} + \delta S_i) - SdT$

$dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_i$

avec $\delta S_{\text{ech}} = \delta Q/T$

$$\Rightarrow dG = VdP - SdT - TdSi \quad (\text{déf} + 1^{\text{er}} \text{ principe} + 2^{\text{e}} \text{ principe})$$

$$\text{Or } dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{fonction d'état})$$

$$\text{Par identification } \Rightarrow \sum_i \mu_i dn_i = -T dSi \quad (\text{CQFD}).$$

Q4) Condition d'évolution spontanée : $dSi \geq 0$
 ($dSi = 0 \leftrightarrow$ équilibre)

$$\Rightarrow \sum_i \mu_i dn_i \leq 0 \quad (T > 0)$$

Cours: 1) le potentiel chimique représente l'énergie d'1 mole d'espèce. Plus le potentiel chimique est faible, plus l'énergie est basse, et plus l'espèce est STABLE.

2) Un système évolue vers un état plus stable spontanément.

$\Rightarrow$ Développement $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$ pour le système décrit :

$$\begin{array}{ccc} & C_s^* & = C_v^* \\ \text{EI} & m_s & m_v \\ & m_s - dx & m_v + dx \end{array} \quad \text{avec } dx > 0 \text{ ou } dx < 0$$

après évolution $\longrightarrow$ $\longleftarrow$

$$\begin{aligned} \sum_i \mu_i dn_i &= \mu_s^*(T) \cdot dn_s + \mu_v^*(T) \cdot dn_v \\ &= \mu_s^*(T) \cdot (-dx) + \mu_v^*(T) \cdot dx \\ &= (\mu_v^*(T) - \mu_s^*(T)) \cdot dx \end{aligned}$$

$$\text{soit } \sum_i \mu_i dn_i = \left(\mu_v^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} - \mu_s^0(T) \right) \cdot dx$$

La pression de vapeur saturante P_{sat} est la pression de vapeur
À l'ÉQUILIBRE entre le composé solide et le composé vapeur
(ou liq)

En l'équilibre est défini par $\Delta S_i = 0$

$$\Leftrightarrow \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad \forall dn_i$$

$$\Rightarrow \mu_v^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P_{sat}}{P^{\circ}} - \mu_s^{\circ}(T) = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{sat} = P^{\circ} \exp \left(\frac{\mu_s^{\circ}(T) - \mu_v^{\circ}(T)}{RT} \right)}$$

En le système évolue de telle sorte que $\Delta S_i > 0$

$$\text{soit } \sum_i \mu_i dn_i < 0.$$

$$\text{Soit } \underbrace{\left(\mu_v^{\circ}(T) - \mu_s^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} \right)}_{\alpha} \cdot dx < 0.$$

Étudions le signe de α selon la valeur de P :

Si $\alpha > 0$

$$\mu_v^{\circ}(T) - \mu_s^{\circ}(T) + RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} > 0$$

$$\Leftrightarrow RT \ln \frac{P}{P^{\circ}} > \mu_s^{\circ}(T) - \mu_v^{\circ}(T)$$

$$\Leftrightarrow P > \underbrace{P^{\circ} \exp \left(\frac{\mu_s^{\circ}(T) - \mu_v^{\circ}(T)}{RT} \right)}_{P_{sat}}$$

$\Rightarrow P > P_{sat}$ alors pour que $\alpha \cdot dx < 0$

$$\Rightarrow dx < 0.$$

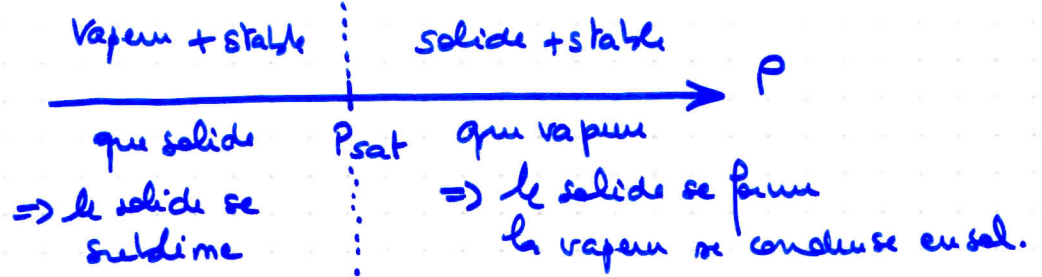
$$\Rightarrow \longleftarrow \text{sens d'évolution}$$

ie, on forme du solide

ie, le solide est plus stable.

CQFD.

Résumé :



Q5

À l'équilibre

$$I_{\text{sol}} = V$$

$$I_{\text{sol}} = V$$

$$\text{Eq} \Rightarrow \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu_I^S(T) = \mu_I^V(T)}$$

(eq 1)

$$\Rightarrow \boxed{\mu_{II}^S(T) = \mu_{II}^V(T)}$$

(eq 2)

Q6

Pour savoir laquelle des 2 formes solide est la plus stable, il faut comparer $\mu_I^{S^0}(T)$ et $\mu_{II}^{S^0}(T)$.

Développons l'équation 1 : $\mu_I^S(T) = \mu_I^{S^0}(T) = \mu_I^{V^0}(T) + RT \ln \frac{P_{\text{sub I}}}{P^0}$

et l'équation 2 : $\mu_{II}^S(T) = \mu_{II}^{S^0}(T) = \mu_{II}^{V^0}(T) + RT \ln \frac{P_{\text{sub II}}}{P^0}$

différençons les 2

$$\mu_I^{S^0}(T) - \mu_{II}^{S^0}(T) = RT \ln \frac{P_{\text{sub I}}}{P_{\text{sub II}}}$$

$$\Rightarrow \text{si } \underline{P_{\text{sub II}} < P_{\text{sub I}}} \Rightarrow \mu_I^{S^0}(T) - \mu_{II}^{S^0}(T) > 0$$

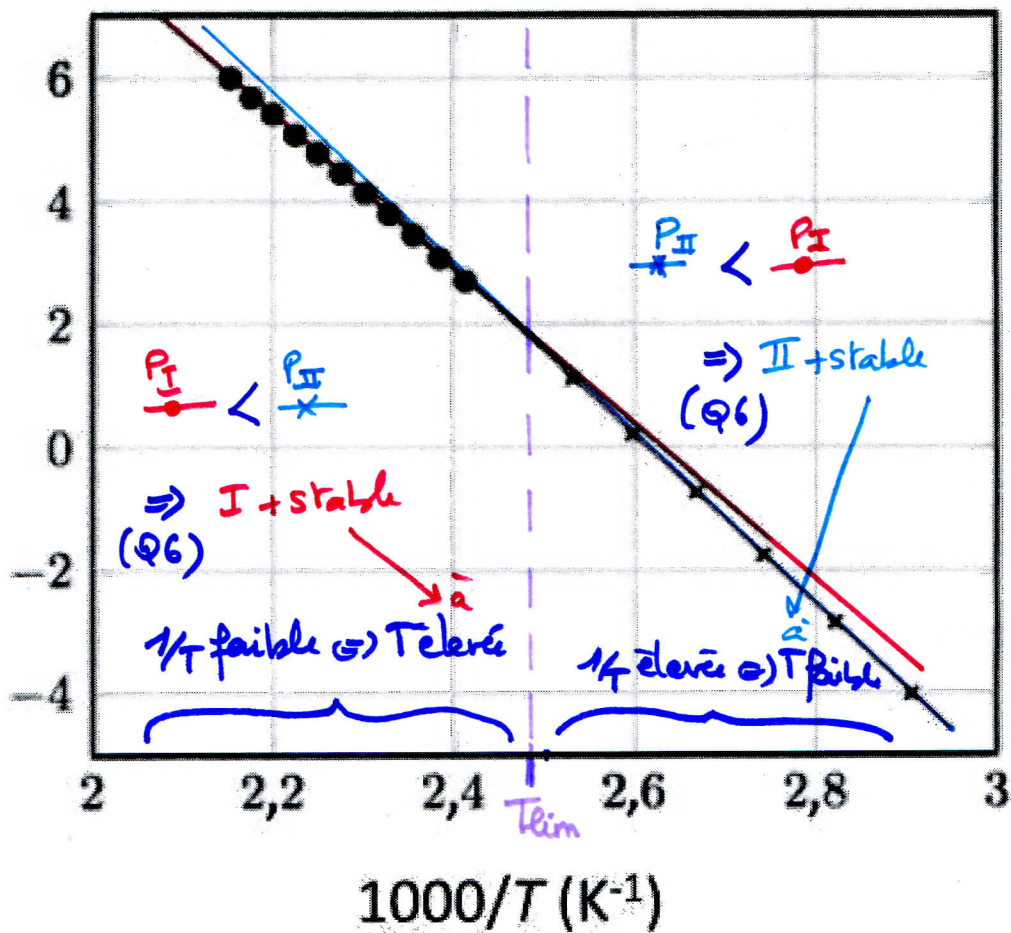
$$\Rightarrow \mu_{II}^{S^0}(T) < \mu_I^{S^0}(T) \Rightarrow \underline{\text{II + stable}}$$

$$\text{et si } \underline{P_{\text{sub I}} < P_{\text{sub II}}} \Rightarrow \mu_I^{S^0}(T) - \mu_{II}^{S^0}(T) < 0$$

$$\Rightarrow \mu_I^{S^0}(T) < \mu_{II}^{S^0}(T) \Rightarrow \underline{\text{I + stable}}$$

Ainsi la forme la plus stable est bien celle qui a la pression de sublimation la plus basse. QFD.

Q7



on en retire que I est la forme la + stable à Haute température
et II ————— Basse —————

Q8 T_{tr} entre les 2 formes = Équilibre entre les 2 formes

$$\mu_V^0 + RT \ln \frac{P_{sub II}(T_{tr})}{p^0} \Rightarrow \mu_{II}^S(T_{tr}) = \mu_I^S(T_{tr}) = \mu_V^0 + RT \ln \frac{P_{sub I}(T_{tr})}{p^0}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{sub II}(T_{tr}) = P_{sub I}(T_{tr})}$$

Q9 lecture graphique $T_{tr} = T_{lim}$

$$\frac{1000}{T_{lim}} \approx 2,48$$

$$\Rightarrow \boxed{T_{tr} \approx 403 \text{ K.}}$$

Exploitation des expressions de $\ln P_I$ et $\ln P_{II}$:

$$\text{à } T_{tr}, \ln P_I = \ln P_{II} \Leftrightarrow -13 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{T_{tr}} + 33,1 = -14 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{T_{tr}} + 35,8$$

$$\Rightarrow \boxed{T_{tr} = 370 \text{ K}} \text{ (beaucoup plus précis!)}$$

Exercice 9

$$\begin{array}{lcl} (S) & = & (R) \quad \text{Nbr} \\ EI & 1 & 0 \\ E_{int} & 1-x & x \quad 1-x+x=1. \end{array}$$

① (+) $\Rightarrow$ dextrogyre (-) $\Rightarrow$ lévogyre.

2 Enantiomères ont des propriétés physico-chimiques identiques, excepté le pouvoir rotatoire. Ils sont de même énergie donc :

$$\boxed{\mu_R^0 = \mu_S^0 = \mu^0} \quad (\text{à } T \text{ donnée}).$$

$$\textcircled{2} \quad \Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,P}$$

Exprimons G en fonction de l'avancement x :

$$G = \sum_i n_i \mu_i = (1-x) \mu_S + x \mu_R$$

$$\text{avec } \mu_S = \mu_S^0 + V_m(P^0 - P^0) + RT \ln \frac{1-x}{1}$$

$$\text{et } \mu_R = \mu_R^0 + V_m(P^0 - P^0) + RT \ln \frac{x}{1}$$

$$\Rightarrow G = (1-x)(\mu_S^0 + RT \ln(1-x)) + x(\mu_R^0 + RT \ln x).$$

$$\mu_R^0 = \mu_S^0 = \mu^0 \Rightarrow G = \underbrace{(1-x)}_1 (\underbrace{\mu^0 + RT \ln(1-x)}_2) + \underbrace{x}_1 (\underbrace{\mu^0 + RT \ln x}_2).$$

Dérivons G à T et $P = \text{cste}$, par rapport à x :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,P} &= \underbrace{-1}_{1'} (\underbrace{\mu^0 + RT \ln(1-x)}_2) + \underbrace{(1-x)}_1 \cdot \underbrace{-\frac{RT}{1-x}}_{2'} + \underbrace{1}_{1'} (\underbrace{\mu^0 + RT \ln x}_2) + \underbrace{x}_{1'} \cdot \underbrace{\frac{RT}{x}}_{2'} \\ &= \boxed{\Delta_r G = RT \ln \frac{x}{1-x}} \end{aligned}$$

Calcul de $\Delta_r G(x)$ à l'état initial, pour $x=0$

$$\Delta_r G = "-\infty" < 0$$

En second principe énoncé

$$\Delta_r G \cdot d\xi < 0$$

$< 0 \Rightarrow d\xi > 0$: $\text{ds (R) avance dans le sens direct}$

À l'équilibre (état final), $\Delta_r G = 0$

Réolvons $\Delta_r G = 0 \Leftrightarrow RT \ln \frac{x_i}{1-x_{eq}} = 0$

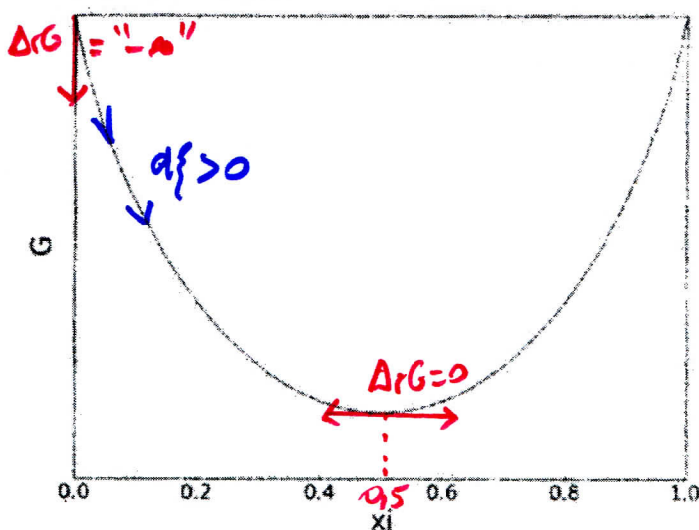
$$\Leftrightarrow \frac{x_{eq}}{1-x_{eq}} = 1 \Leftrightarrow \boxed{x_{eq} = \frac{1}{2}}$$

À l'état initial | la solution contient uniquement (S)(+) :
| la solution est dextrogyre

À l'état final | la solution contient 0,5 mol de (S)(+) et 0,5 mol de (S)(-)
| la solution est racémique et n'a plus d'activité optique

d'activité optique diminue jusqu'à s'annuler.

3.



On retrouve le même résultat !

4. $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$ (avec $\mu_S = \mu_R = \mu^\circ$)

$$G_{\text{final}} = \sum_i n_i \mu_i = 0,5(\mu^\circ + RT \ln 0,5) + 0,5(\mu^\circ + RT \ln 0,5).$$

$$G_{\text{initial}} = \sum_i n_i \mu_i = 1(\mu^\circ + RT \ln 1) = \mu^\circ$$

$$\Rightarrow G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} = \boxed{\Delta G} = RT \ln 0,5 = RT \ln \frac{1}{2} = \boxed{-RT \ln 2}$$

CQFD ($m_0 = 1$)

5. Identité remarquable : $dG = VdP - \underbrace{S}_{\uparrow}dT + \Delta_r G \cdot d\xi$

$$\Rightarrow \left(\frac{dG}{dT} \right)_{P, \xi} = -S$$

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} \Rightarrow \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_{P, \xi} = \left(\frac{dG_{\text{final}}}{dT} \right)_{P, \xi} - \left(\frac{dG_{\text{initial}}}{dT} \right)_{P, \xi}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_{P, \xi} = -S_{\text{final}} + S_{\text{initial}} = -\Delta S$$

$$\Rightarrow \Delta S = - \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_{P, \xi}$$

$$\Delta G = -n_0 \cdot RT \ln 2 \Rightarrow \Delta S = +n_0 \cdot R \ln 2$$

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

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

$$\Rightarrow \Delta H = -n_0 RT \ln 2 + T \cdot n_0 R \ln 2 = 0$$

6. Il n'y a aucune variation d'enthalpie dans cette réaction.
 1 moléculaire de cette réaction et la variation d'entropie,
 par gain de désordre (2 espèces au lieu d'une).