

Chapitre TRF 12

Application du second principe

Enoncés

Entraînement 1

e3a-Polytech PC 2019

Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz polluant, à l'origine de la formation des « pluies acides », problème écologique majeur dans les régions industrialisées.

On étudie, à la température $T = 298 \text{ K}$ et sous une pression totale fixée $P = 1,0 \text{ bar}$, la réaction de solubilisation dans l'eau du $\text{SO}_{2(\text{g})}$, considéré comme un gaz parfait. On suppose que la seule espèce présente dans l'eau est le dioxyde de soufre hydraté noté $\text{SO}_{2(\text{aq})}$.

L'équation de la réaction de dissolution est : $\text{SO}_{2(\text{g})} = \text{SO}_{2(\text{aq})}$.

1. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{SO}_{2(\text{g})}}$ du dioxyde de soufre gazeux, à la température T , en fonction de la pression partielle $P(\text{SO}_2)$.
2. Exprimer le potentiel chimique $\mu_{\text{SO}_{2(\text{aq})}}$ du dioxyde de soufre hydraté, soluté supposé infiniment dilué, à la température T , en fonction de la concentration molaire en dioxyde de soufre hydraté C_{SO_2} .
3. Quelle est la relation entre les potentiels chimiques lorsque l'équilibre de dissolution est établi ?
4. En déduire une expression de la constante thermodynamique K° associée à cette réaction en fonction des potentiels chimiques standard. Calculer sa valeur.

Données :

- Potentiels chimiques standard à 25°C :

$$\mu_{\text{SO}_{2(\text{g})}}^\circ = -300,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \mu_{\text{SO}_{2(\text{aq})}}^\circ = -300,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 2

AESP-C Spécial 2020

Cette partie s'appuie sur le texte "La montée de la sève" de R. Lehoucq ("Pour la science" N°272, p 108-109, juin 2000) dont un extrait est présenté page suivante.

 **Document**

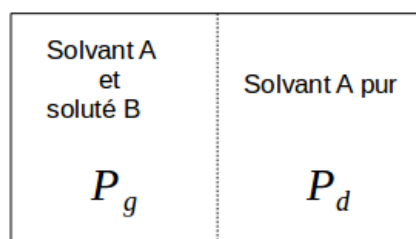
”L’aspect le plus surprenant de la circulation de la sève dans les végétaux est la hauteur à laquelle ce liquide peut s’élever, plus de 100 mètres pour les plus grands arbres comme les séquoias. Quel mécanisme est-il capable de faire monter un liquide aussi haut ?

La sève est le sang des végétaux. Elle véhicule l’eau, mais aussi les substances nutritives et les déchets que les différentes parties de la plante doivent recevoir et éliminer. La circulation se fait à travers des vaisseaux, qui jouent le même rôle que les vaisseaux sanguins d’un animal, constitués d’une structure de cellules mortes vidées de leur protoplasme. Ces vaisseaux forment des conduits continus d’un diamètre compris entre 20 et 400 micromètres selon les plantes.

La concentration de la sève en éléments nutritifs varie au cours du cycle annuel. Certains arbres, comme les érables qui donnent un délicieux sirop, ont, au printemps, une sève dont la concentration en sucre est bien supérieure à celle du sol qui entoure les racines. Or, lorsque deux solutions de concentrations différentes sont séparées par une membrane perméable à l’eau mais imperméable au soluté (comme l’est la paroi des racines), l’eau diffuse de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée. Cette diffusion induit une pression, appelée pression osmotique [...]. La pression osmotique de la sève des érables vaut environ 2 atmosphères et permettrait à la sève de s’élever d’à peu près 21 mètres. C’est encore insuffisant, mais la pression osmotique contribue à la montée printanière de la sève, lorsque la sève des racines est concentrée en matières nutritives produites lors de l’été précédent.”

Cette partie vise à quantifier l’ordre de grandeur de la pression osmotique et son effet sur la montée de la sève. L’étude est réalisée sur le système suivant :

- un récipient, constitué de deux compartiments, de même volume V et à la même température T , séparés par une membrane semi-perméable, perméable au solvant A mais non au soluté B ;
- le compartiment de gauche G contient une solution supposée idéale et celui de droite D le solvant pur.



On rappelle que le potentiel chimique du composant i dans un mélange idéal à la température T et à la pression P s’écrit :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T,P) + RT \ln(x_i)$$

où $\mu_i^\circ(T,P)$ représente le potentiel chimique du composant pur pour une température et une pression fixées et x_i sa fraction molaire dans le mélange idéal.

1. Le solvant doit vérifier la condition d’équilibre : $\mu_{A,\text{gauche}} = \mu_{A,\text{droite}}$. En déduire que les deux compartiments ne peuvent pas être à la même pression si le système est à l’équilibre.

À température constante, pour un corps pur de potentiel chimique μ° , de volume molaire v , à la pression P , une variation élémentaire du potentiel chimique s'écrit : $d\mu^\circ = vdP$. Le solvant A étant ici de l'eau, supposé incompressible, il vient :

$$\Delta\mu_A^\circ = \mu_A^\circ(T, P_g) - \mu_A^\circ(T, P_d) = v_A\Delta P = v_A(P_g - P_d)$$

2. En supposant la solution très diluée et le solvant incompressible, montrer que la surpression π qui s'exerce dans le compartiment de gauche, appelée pression osmotique, est de la forme $\pi = \frac{RT}{V}n_B$ où n_B est le nombre de moles du soluté B.
3. La sève brute contient en général moins d'un gramme par litre de minéraux divers (ions Na^+ , Cl^- , K^+ , HCO_3^- et parfois des substances organiques). Proposer un ordre de grandeur de la pression osmotique par rapport à l'eau pure de la sève brute en ne tenant compte que des sels minéraux dont l'ordre de grandeur de la masse molaire vaut $40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
4. En déduire de quelle hauteur h_0 la sève brute peut s'élever sous l'effet de la pression osmotique et commenter le résultat obtenu.

Entraînement 3

Adapté de X-ENS-ESPCI PC 2014

Dans toute cette partie, un mélange A/B est étudié à température et pression constantes. L'ensemble constitue une seule phase liquide homogène de volume global constant.

Pour toute grandeur extensive Z , on appelle grandeur Z de mélange, notée $\Delta_{\text{mél}}Z$, la différence :

$$\Delta_{\text{mél}}Z = Z_F - Z_I.$$

L'indice "I" représente l'état initial, avant l'opération de mélange, et l'indice "F" l'état final, après l'opération de mélange. L'état final est un état d'équilibre dans lequel chaque constituant est à l'équilibre liquide-vapeur.

On note n_A (resp. n_B) la quantité de matière du composé A (resp. B) dans le mélange. La quantité de matière totale, fixe, est notée n et le nombre total de molécules est noté N . Thermodynamiquement, on note V_{AA} le potentiel d'interaction entre deux molécules A, V_{BB} entre deux molécules B et V_{AB} entre une molécule A et une molécule B. On note μ_i^* , le potentiel chimique du corps pur i . Dans un premier temps le mélange est considéré comme idéal.

1. Donner l'expression du potentiel chimique de chacun des constituants du mélange résultant, en référence corps pur. Donner l'expression de l'enthalpie libre du système avant l'opération de mélange et l'enthalpie libre du système après l'opération de mélange en fonction de la température T , de la quantité de matière n et de la fraction molaire x_B , de μ_A^* et μ_B^* . En déduire l'expression de l'enthalpie libre de mélange $\Delta_{\text{mél}}G$ en fonction des mêmes paramètres.
2. En déduire l'expression de l'entropie de mélange $\Delta_{\text{mél}}S$ et commenter son signe.
3. En déduire l'expression de l'enthalpie de mélange $\Delta_{\text{mél}}H$. Ce résultat était-il prévisible ?

Formulaire :

$$\Delta_{\text{mél}}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mél}}G}{\partial T} \right)_{P, x_B}$$

$$\Delta_{\text{mél}}H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_{\text{mél}}G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, x_B}$$

Entraînement 4*Mines-Ponts PC 2019*

La caféine fut découverte en 1819 par le chimiste allemand Friedrich Runge (il la nomma kaffein en tant que composé chimique du café) et décrite en 1821 par les chimistes français Pierre Joseph Pelletier et Pierre Jean Robiquet. Elle est présente dans les graines, les fruits et les feuilles de différentes plantes où elle agit comme un insecticide naturel. Chez l'homme, la caféine est un stimulant des systèmes nerveux central et cardio-vasculaire, permettant entre autres de surmonter la fatigue, d'augmenter la vigilance, d'activer la circulation sanguine ou encore de dilater les muscles pulmonaires.

La caféine est connue pour posséder deux formes polymorphiques différentes : on appellera la forme basse température forme II (β -caféine) et la forme cristalline haute température forme I (α -caféine). La forme II est stable entre 25 °C et T_{trs} , température dite de transition à laquelle elle se transforme en forme I. La forme I fond à 236 °C.

L'objectif de cette sous-partie est de déterminer l'enthalpie de transition entre les deux formes. Afin d'établir les relations utiles, on considère pour commencer le cas général de l'équilibre solide-vapeur d'un corps pur.

Soit un système contenant une quantité de matière n_s d'un corps pur sous forme solide et une quantité de matière n_g de ce même corps pur sous forme gazeuse. On note n la quantité de matière totale. Ce système diphasé est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. Pour le système étudié, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

où μ_i est le potentiel chimique ou enthalpie libre molaire partielle de l'espèce chimique i . Le potentiel chimique s'écrit de manière générale, en fonction de l'activité a_i de l'espèce chimique i , sous la forme :

$$\mu_i(T, P, compo) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

Notations à utiliser pour la résolution de cette partie

μ_s	Potentiel chimique du corps pur dans la phase solide
μ_g	Potentiel chimique du corps pur dans la phase vapeur
$\mu_g^I ; \mu_g^{II}$	Potentils chimiques des formes I et II de la caféine dans la phase vapeur
$\mu_s^I ; \mu_s^{II}$	Potentils chimiques des formes I et II de la caféine dans la phase solide
$h_s ; h_g$	Enthalpie molaire de la phase solide ; enthalpie molaire de la phase gazeuse
$s_s ; s_g$	Entropie molaire de la phase solide ; entropie molaire de la phase gazeuse
$v_s ; v_g$	Volume molaire de la phase solide ; volume molaire de la phase gazeuse
$P_I ; P_{II}$	Pressions de sublimation relatives aux équilibres solide - vapeur des formes I et II de la caféine.
$\Delta_{\text{sub}}H = h_g - h_s$	Enthalpie de sublimation
$\Delta_{\text{sub}}S = s_g - s_s$	Entropie de sublimation
$\Delta_{\text{sub}}H(I)$	Enthalpie de sublimation de la forme I
$\Delta_{\text{sub}}H(II)$	Enthalpie de sublimation de la forme II
$\Delta_{\text{trs}}H$	Enthalpie de transition (forme II \rightarrow forme I)
A_I et B_I	Coefficients relatifs à l'équilibre solide - vapeur de la forme I
A_{II} et B_{II}	Coefficients relatifs à l'équilibre solide - vapeur de la forme II

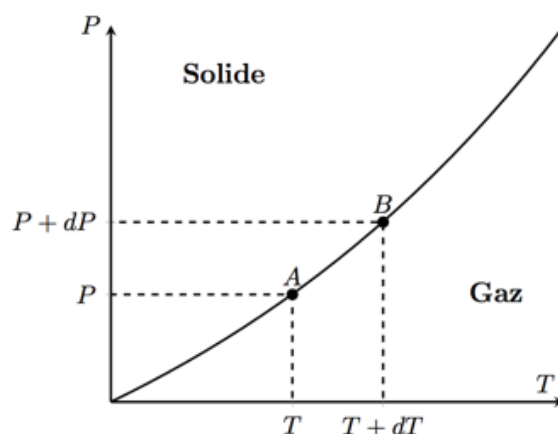
1. Donner les expressions du potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur en fonction de la pression totale P et le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure (pour laquelle on négligera les effets de la pression). On précisera dans ces deux cas la signification de la grandeur $\mu_i^\circ(T)$.
2. Montrer, à partir de la définition de l'enthalpie libre G et des deux principes de la thermodynamique, que :

$$\sum_i \mu_i dn_i = -T\delta_i S$$

où $\delta_i S$ correspond à la création d'entropie interne du système.

3. Déterminer la condition d'évolution spontanée du système. Justifier alors que la phase solide est la plus stable lorsque le système est soumis à une pression P supérieure à la pression de vapeur saturante P_{sat} dont on donnera l'expression.

Toujours dans le cadre d'un équilibre solide-vapeur, on s'intéresse à deux états d'équilibre infiniment proches sur la courbe suivante, représentant les variations de la pression (de vapeur saturante) P en fonction de la température T .



Soit $A(T, P)$ un point de la courbe ci-dessus. L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques de la phase gaz et de la phase liquide :

$$\mu_g(T, P) = \mu_s(T, P)$$

Suite à une variation infinitésimale de la pression dP et de la température dT , l'équilibre entre les deux phases impose à nouveau l'égalité des potentiels chimiques au point B :

$$\mu_g(T + dT, P + dP) = \mu_s(T + dT, P + dP)$$

4. On note $(\frac{\partial \mu_i}{\partial T})_{P, n_i} = -s_i$ et $(\frac{\partial \mu_i}{\partial P})_{T, n_i} = v_i$. Etablir à l'aide des deux conditions précédentes sur les potentiels chimiques et d'une approximation qu'on justifiera, la relation dite de Clapeyron sous la forme :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} S}{v_g} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T v_g}$$

5. Montrer, en supposant l'enthalpie de sublimation $\Delta_{\text{sub}} H$ indépendante de la température, que la relation précédente peut également se mettre sous la forme de l'équation dite de Clausius-Clapeyron :

$$\ln(P) = -\frac{A}{T} + B$$

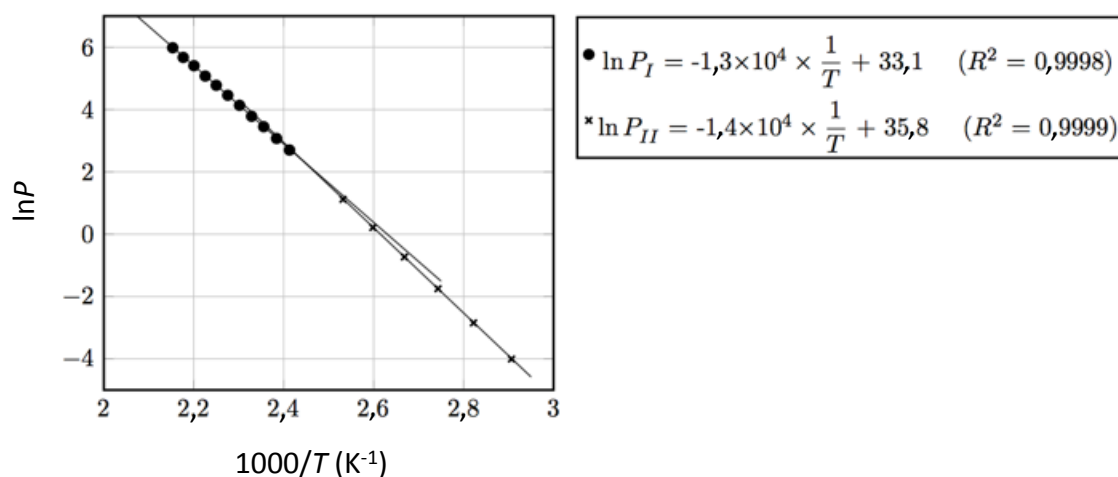
où B est une constante. Préciser l'expression de A en fonction de R et $\Delta_{\text{sub}} H$.

On considère désormais les équilibres solide-vapeur de chaque forme solide de la caféine avec leur vapeur selon :

Solide (Forme I) = Vapeur et Solide (Forme II) = Vapeur

- Vérifier que la forme la plus stable est celle qui possède la pression de sublimation la plus faible.
- Etablir l'expression de la température de transition T_{trs} entre les deux formes cristallines de la caféine en fonction des coefficients A et B respectifs (qu'on notera avec les indices correspondant à chaque forme).

Le graphique suivant donne les pressions de sublimation mesurées à différentes températures pour la forme II et pour la forme I de la caféine :



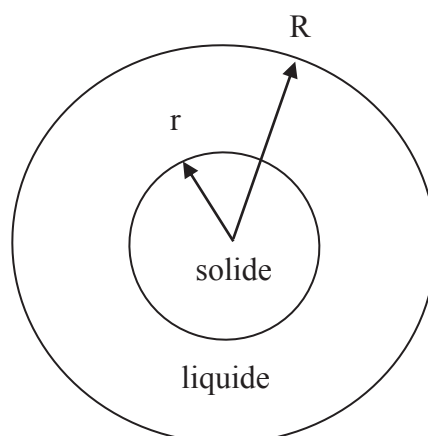
- À l'aide du graphique précédent, déterminer les valeurs de l'enthalpie de sublimation de chaque forme de la caféine ainsi que de la température de transition T_{trs} entre ces deux formes.
- Evaluer l'enthalpie de transition $\Delta_{trs}H$ de la forme II vers la forme I.

Entraînement 5

Légèrement adapté de CCINP MP 2017

Le plomb fondu pur ne peut recristalliser sans la présence d'une graine solide qui peut être une graine solide de plomb ou une impureté solide. C'est ce point que nous allons examiner.

Considérons le système D, de masse m , constitué d'une graine solide sphérique de plomb de rayon r , entourée d'une pellicule sphérique de plomb liquide, à la température $T < T_{fus}$ et à la pression $P = P^\circ = 1$ bar, représenté sur la figure suivante.



L'enthalpie libre d'un tel système peut se mettre sous la forme :

$$G = g_s^\circ \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho + g_l^\circ \left(m - \frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho \right) + \sigma_{sl} \times 4\pi r^2$$

où g_s° et g_l° sont respectivement les enthalpies libres standard massiques du plomb solide et du plomb liquide, r est le rayon de la graine solide et R est le rayon du système. On note σ_{sl} l'énergie interfaciale (ou tension superficielle) de l'interface solide/liquide. Cela signifie qu'à la température T et à la pression P , un opérateur qui augmente réversiblement de ds l'aire de l'interface solide/liquide doit fournir au système un travail $\delta W_{op} = \sigma_{sl} \times ds$. On néglige la variation éventuelle du rayon R , c'est-à-dire que l'on considère les masses volumiques des deux phases quasiment égales et on néglige la différence de pression entre le système et l'extérieur et entre les différentes parties du système.

Critère d'évolution

1. Rappeler les expressions du premier et deuxième principe de la thermodynamique sous forme intégrale, puis infinitésimale pour un système fermé immobile.

On considère un système (Σ) fermé qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur E. L'extérieur constitue un thermostat de température T et impose sa pression P . On suppose que les causes d'irréversibilité ne proviennent ni d'un déséquilibre thermique ni d'un déséquilibre mécanique entre Σ et E ($T(\Sigma) = T = cste$ et $P(\Sigma) = P = cste$). Pour s'adapter à ces contraintes, on a défini la fonction d'état enthalpie libre G .

2. Rappeler sa définition et exprimer sa différentielle dG en faisant figurer le travail δW^* autre que celui de pression et le terme d'entropie δS^{cr} de création.
En déduire que le critère d'évolution spontanée (c'est-à-dire sans travail autre que celui de forces de pression) de ce système, qui évolue de manière isobare et isotherme, entre deux états d'équilibre voisins, est $dG \leq 0$.

Équilibre entre le plomb solide et le plomb liquide

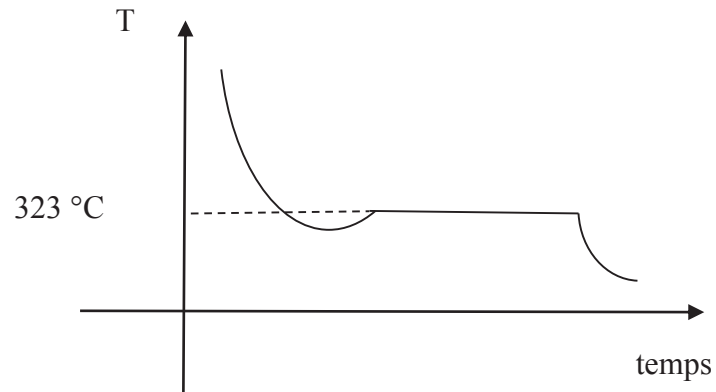
On considère l'équilibre entre phases condensées liquide et solide : $Pb_{(s)} = Pb_{(l)}$.

3. On suppose que $T = T_f$ (T_f température de fusion). Quelle relation existe-t-il entre les enthalpies libres standard massiques g_s° et g_l° à cette température ?
4. On suppose que $T < T_f$. On peut montrer que $g_s^\circ - g_l^\circ = \frac{23,2}{596}T - 23,2$ (en $J \cdot g^{-1}$). Tracer l'allure de la courbe $g_s^\circ - g_l^\circ$ en fonction de T , notée courbe (1).

Évolution du système : germination

5. Donner l'allure de $G(r)$ pour $T = T_f$. Exprimer dG . Commenter.
6. Donner l'allure de $G(r)$ pour $T < T_f$. La fonction est-elle monotone ? Exprimer dG .
7. En utilisant le critère (obtenu dans une question précédente) $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial r}\right) dr \leq 0$, montrer que la cristallisation ne va avoir lieu que si $T < T_f$ et si le rayon du germe solide est supérieur à une valeur minimale critique que l'on calculera en fonction de g_s° , g_l° , σ_{sl} et ρ .
8. Application numérique : évaluer le rayon critique de la graine solide à 285 °C, 300 °C et 323 °C.
9. Expliquer pourquoi il ne peut y avoir cristallisation sans germe solide.

10. En utilisant la courbe (1), montrer que la cristallisation sera d'autant plus facile que la température T est inférieure à T_f (situation dite de « surfusion »). Commenter la courbe de solidification du plomb de la figure suivante.



Données :

- Tension superficielle d'une interface plomb solide/plomb liquide : $\sigma_{sl} = 460 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
- Température de fusion du plomb sous une pression de 1 bar : $T_f(\text{Pb}) = 323 \text{ °C}$
- Masse volumique du plomb solide : $\rho = 11\,350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Corrections

Entraînement 1

1. Potentiel chimique du dioxyde de soufre gazeux :

$$\mu_{\text{SO}_2(\text{g})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^{\circ}} \right)$$

2. Potentiel chimique du dioxyde de soufre hydraté :

$$\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C^{\circ}} \right)$$

3. Condition d'équilibre de dissolution : égalité des potentiels chimiques

$$\mu_{\text{SO}_2(\text{g})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}$$

4. Expression de la constante d'équilibre :

$$K^{\circ} = \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C^{\circ}} \right)^1 \left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^{\circ}} \right)^{-1}$$

Expression de la condition d'équilibre :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^{\circ}} \right) &= \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C^{\circ}} \right) \\ \Leftrightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} - \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ} &= RT \ln \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C^{\circ}} \right) - RT \ln \left(\frac{P(\text{SO}_2)}{P^{\circ}} \right) \\ \Leftrightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} - \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ} &= RT \ln (K^{\circ}) \end{aligned}$$

Application numérique :

$$K^{\circ} = \exp \frac{\mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} - \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ}}{RT} = \exp \frac{(-300,2 - (-300,7)) \cdot 10^3}{8,314 \times 298} = 1,23$$

Entraînement 2 *Note préliminaire : les notations de l'énoncé sont trompeuses, le potentiel chimique du corps pur devrait être noté $\mu_i^*(T, P)$, pas $\mu_i^{\circ}(T, P)$.*

1. La condition d'équilibre appliquée au solvant, dans le cas de deux compartiments à la même pression P , fournit :

$$\mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln (x_A) = \mu_i^{\circ}(T, P)$$

soit $x_A = 1$, ce qui n'est pas le cas (le compartiment de gauche n'est pas constitué du solvant A pur). Il est donc impossible d'avoir la même pression dans les deux compartiments à l'équilibre.

2. Condition d'équilibre à deux pressions différentes :

$$\mu_i^{\circ}(T, P_g) + RT \ln (x_A) = \mu_i^{\circ}(T, P_d)$$

soit :

$$\begin{aligned}
 v_A(P_g - P_d) &= -RT \ln(x_A) \\
 \Leftrightarrow \pi = P_g - P_d &= -\frac{RT}{v_A} \ln(x_A) \\
 \Leftrightarrow \pi &= -\frac{RT}{v_A} \ln(1 - x_B) \\
 \Leftrightarrow \pi &\approx \frac{RT}{v_A} x_B \\
 \Leftrightarrow \pi &\approx \frac{RT}{v_A} \frac{n_B}{n^{tot}} \\
 \Leftrightarrow \pi &\approx \frac{RT}{v_A} \frac{n_B}{n_A} \\
 \Leftrightarrow \pi &\approx \frac{RT}{V} n_B
 \end{aligned}$$

3. Application numérique :

$$\pi = \frac{RT}{V} n_B = \frac{8,314 \times 298}{1,0 \times 10^{-3}} \times \frac{1,0}{40} = 6,2 \times 10^4 \text{ Pa} = 0,6 \text{ bar}$$

4. Hauteur équivalente :

$$h_0 = \frac{\pi}{\rho \times g} = \frac{6,2 \times 10^4}{1 \times 10^3 \times 9,8} = 6,3 \text{ m}$$

Le phénomène d'osmose n'est pas suffisant pour expliquer la montée de la sève dans les grands arbres.

Entraînement 3

1. Potentiels chimiques dans le mélange :

$$\begin{aligned}
 \mu_A &= \mu_A^* + RT \ln(x_A) \\
 \mu_B &= \mu_B^* + RT \ln(x_B)
 \end{aligned}$$

Enthalpie libre avant et après mélange :

$$\begin{aligned}
 G_{\text{avant}} &= n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^* \\
 &= (n - n_B) \mu_A^* + n_B \mu_B^* \\
 &= n(1 - x_B) \mu_A^* + n x_B \mu_B^* \\
 G_{\text{après}} &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\
 &= n(1 - x_B) \mu_A + n x_B \mu_B
 \end{aligned}$$

Enthalpie libre de mélange :

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{mél}} G &= G_{\text{après}} - G_{\text{avant}} \\
 &= n(1 - x_B) \mu_A + n x_B \mu_B - (n(1 - x_B) \mu_A^* + n x_B \mu_B^*) \\
 &= n(1 - x_B) (\mu_A - \mu_A^*) + n x_B (\mu_B - \mu_B^*) \\
 &= n(1 - x_B) RT \ln(x_A) + n x_B RT \ln(x_B) \\
 &= n(1 - x_B) RT \ln(1 - x_B) + n x_B RT \ln(x_B) \\
 &= n RT ((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln(x_B))
 \end{aligned}$$

Remarque : les rôles joués par x_B et $1 - x_B$ sont symétriques, ce qui est cohérent avec le fait que A et B sont interchangeables dans le raisonnement.

2. Entropie de mélange :

$$\Delta_{\text{mél}}S = - \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mél}}G}{\partial T} \right)_{P, x_B} = -nR((1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln(x_B))$$

Cette valeur est toujours positive : l'entropie du mélange est toujours plus grande que celle des deux corps purs isolés, ce qui est cohérent.

3. Enthalpie de mélange :

$$\Delta_{\text{mél}}H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta_{\text{mél}}G}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, x_B} = 0$$

Ce point est caractéristique des mélanges idéaux.

Entraînement 4 *Corrigé proposé par des collègues de CPGE*

1. Le potentiel chimique μ_g d'un gaz parfait pur s'exprime :

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

où $\mu_g^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard du gaz parfait. En négligeant les effets de la pression, le potentiel chimique μ_s d'une phase condensée solide pure s'exprime :

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

où $\mu_s^\circ(T)$ est le potentiel chimique standard.

2. L'enthalpie libre G est définie par :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

on a donc :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

or, d'après le premier principe, on a :

$$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$$

et d'après le deuxième principe :

$$dS = \delta S_e + \delta S_i = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i \quad \text{soit} \quad \delta Q = TdS - T\delta S_i$$

on obtient donc :

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_i$$

de plus, la différentielle totale de l'enthalpie libre G s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

On obtient donc bien finalement :

$$\sum_i \mu_i dn_i = -T\delta S_i$$

3. La température T étant positive de même que la création d'entropie interne du système, la condition d'évolution spontanée du système est :

$$\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$$

Appliquons la condition d'évolution spontanée pour un système constitué d'un corps pur sous forme solide et de ce même corps pur sous forme gazeuse :

$$\mu_g dn_g + \mu_s dn_s \leq 0$$

soit :

$$\left(\mu_g^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) dn_g + \mu_s^\circ dn_s \leq 0$$

or $dn_g = -dn_s$, on obtient :

$$\left(\mu_s^\circ - \mu_g^\circ - RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) dn_s \leq 0 \quad \text{soit} \quad \left(\frac{\mu_s^\circ - \mu_g^\circ}{RT} - \ln \frac{P}{P^\circ} \right) dn_s \leq 0$$

Dans le cas où la phase solide est plus stable que la phase liquide, on a $dn_s > 0$, la relation précédente donne la condition :

$$\frac{\mu_s^\circ - \mu_g^\circ}{RT} - \ln \frac{P}{P^\circ} \leq 0$$

ce qui donne

$$P \geq \underbrace{P^\circ \exp \left(\frac{\mu_s^\circ - \mu_g^\circ}{RT} \right)}_{=P_{\text{sat}}}$$

4. Le potentiel chimique μ_i d'un corps pur étant *a priori* fonction de la température et de la pression, on a :

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T dP$$

soit, en utilisant les notations de l'énoncé :

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP$$

Les deux conditions données par l'énoncé imposent que l'égalité

$$d\mu_g = d\mu_s \quad \text{soit} \quad -s_g dT + v_g dP = -s_s dT + v_s dP$$

soit satisfaite ce qui donne :

$$-s_g dT + v_g dP = -s_s dT + v_s dP \quad \text{soit encore} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_s}{v_g - v_s}$$

or $s_g - s_s = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T}$ (cette relation pourra être facilement démontrée avec les outils de TRF 13) et $v_g - v_s \approx v_g$, on obtient donc bien la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{T v_g}$$

5. D'après l'équation du gaz parfait, le volume molaire du gaz parfait est donné par :

$$v_g = \frac{RT}{P}$$

Que l'on remplace dans la relation obtenue à la question précédente :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta_{\text{sub}}H}{RT^2} \quad \text{soit} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \frac{dT}{T^2}$$

relation que l'on intègre pour obtenir :

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}$$

soit :

$$\ln P = - \underbrace{\frac{\Delta_{\text{sub}}H}{R}}_{=A} \frac{1}{T} + \underbrace{\ln P_0 + \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{RT_0}}_{=B}$$

6. On notant $P_{\text{sat,A}}$ et $P_{\text{sat,B}}$ les pressions de sublimation des deux formes solides de la caféine, la condition $P_{\text{sat,A}} < P_{\text{sat,B}}$ donne :

$$P^\circ \exp\left(\frac{\mu_{\text{s,A}}^\circ - \mu_g^\circ}{RT}\right) < P^\circ \exp\left(\frac{\mu_{\text{s,B}}^\circ - \mu_g^\circ}{RT}\right) \quad \text{soit} \quad \mu_{\text{s,A}}^\circ < \mu_{\text{s,B}}^\circ$$

On vérifie donc bien que la forme qui possède la pression de sublimation la plus faible est celle qui est la plus stable.

7. À la température de transition T_{trs} les pressions de sublimation des deux formes sont égales, on a donc :

$$-\frac{A_{\text{I}}}{T_{\text{trs}}} + B_{\text{I}} = -\frac{A_{\text{II}}}{T_{\text{trs}}} + B_{\text{II}}$$

ce qui donne :

$$T_{\text{trs}} = \frac{A_{\text{I}} - A_{\text{II}}}{B_{\text{I}} - B_{\text{II}}}$$

8. D'après ce qui précède le tracé de $\ln P$ en fonction de $1/T$ donne une droite de coefficient directeur $-A = -\Delta_{\text{sub}}H/R$. Pour la **forme I**, on a donc :

$$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{I}} = 8,3 \times 1,3 \times 10^4 = 1,1 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

et pour la **forme II** :

$$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{II}} = 8,3 \times 1,4 \times 10^4 = 1,2 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La température de transition T_{trs} vaut :

$$T_{\text{trs}} = \frac{1,3 \times 10^4 - 1,4 \times 10^4}{33,1 - 35,8} = 370 \text{ K}$$

9. Grâce à un cycle thermodynamique, on obtient facilement la relation :

$$\Delta_{\text{trs}}H = \Delta_{\text{sub}}H_{\text{II}} - \Delta_{\text{sub}}H_{\text{I}}$$

Le calcul donne $\Delta_{\text{trs}}H = 8,3 \times 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Entraînement 5

1. Premier principe :

$$\begin{aligned}\Delta U &= W + Q \\ dU &= \delta W + \delta Q\end{aligned}$$

Second principe :

$$\begin{aligned}\Delta S &= S^{ech} + S^{cr} \\ dS &= \delta S^{ech} + \delta S^{cr}\end{aligned}$$

avec les notations usuelles, et $\delta S^{ech} = \frac{\delta Q}{T}$

2. Définition de l'enthalpie libre :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Différentielle de l'enthalpie libre :

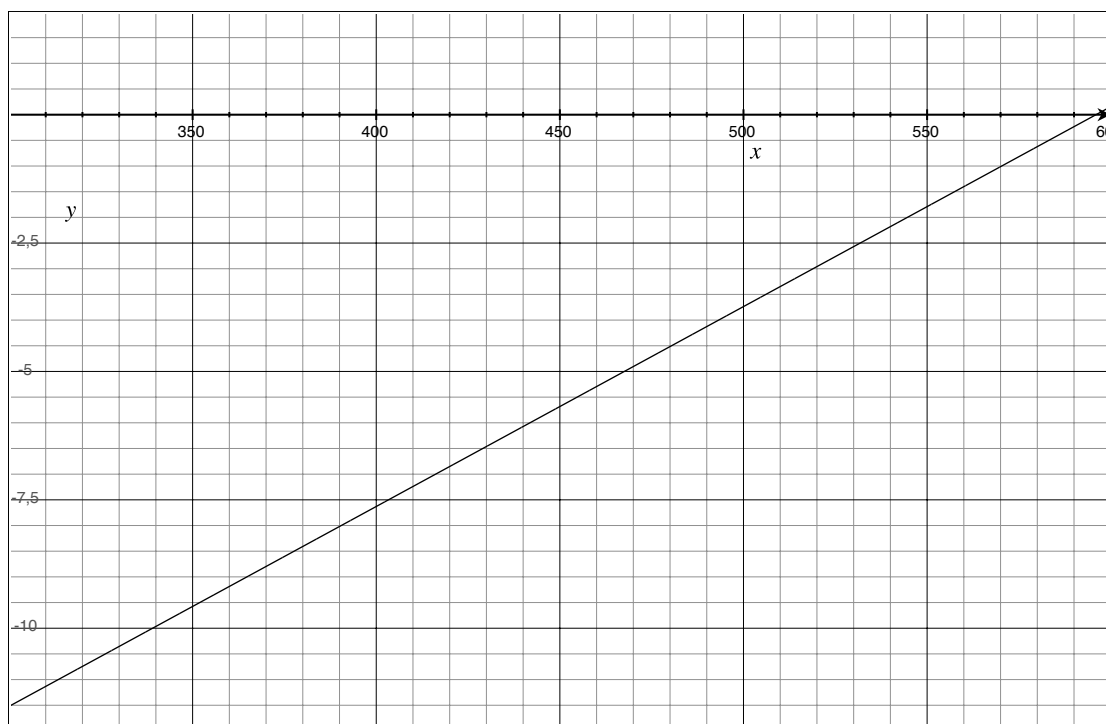
$$\begin{aligned}dG &= d(U + PV - TS) \\ &= dU + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT \\ &= -PdV + \delta W^* + \delta Q + PdV + VdP - (\delta Q + T\delta S^{cr}) - SdT \\ &= \delta W^* + VdP - T\delta S^{cr} - SdT\end{aligned}$$

Pour une évolution spontanée (δW^*) en conditions isobares ($dP = 0$) isothermes ($dT = 0$) :

$$dG = -T\delta S^{cr} \leq 0$$

3. L'équilibre entre phases implique
- $\mu_s(T_f, P) = \mu_l(T_f, P)$
- soit pour des corps purs, en négligeant l'effet de la pression :
- $\mu_s^\circ(T_f) = \mu_l^\circ(T_f)$
- .
-
- Ces relations, obtenues pour des grandeurs molaires, sont aussi vérifiées pour des grandeurs massiques, donc :
- $g_s^\circ(T_f) = g_l^\circ(T_f)$
- .

4. Allure de la courbe (1) :



5. Expression de l'enthalpie libre pour $T = T_f$ (soit $g_s^\circ(T_f) = g_l^\circ(T_f)$) :

$$G(r) = g_s^\circ \times m \times \rho + \sigma_{sl} \times 4\pi r^2$$

Expression de la différentielle associée :

$$dG = 2\sigma_{sl} \times 4\pi r dr$$

Conclusion : le critère d'évolution spontanée implique $dG \leq 0$, soit $dr \leq$, c'est-à-dire que le rayon de la partie solide diminue. La graine solide disparaît.

6. Expression de l'enthalpie libre pour $T < T_f$:

$$\begin{aligned} G &= g_s^\circ \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho + g_l^\circ \left(m - \frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho \right) + \sigma_{sl} \times 4\pi r^2 \\ &= (g_s^\circ - g_l^\circ) \times \frac{4}{3}\pi r^3 \times \rho + g_l^\circ m + \sigma_{sl} \times 4\pi r^2 \end{aligned}$$

soit :

$$dG = ((g_s^\circ - g_l^\circ) \times 4\pi r^2 \times \rho + \sigma_{sl} \times 8\pi r) dr$$

Le premier terme est négatif et le second positif, et leurs valeurs relatives dépendent de T et r . La fonction n'est donc a priori pas monotone.

7. La cristallisation est possible seulement si :

$$(g_s^\circ - g_l^\circ) \times 4\pi r^2 \times \rho + \sigma_{sl} \times 8\pi r \leq 0$$

soit :

$$\begin{aligned} &(g_s^\circ - g_l^\circ) \times r \times \rho + \sigma_{sl} \times 2 \leq 0 \\ \Leftrightarrow &(g_s^\circ - g_l^\circ) \times r \times \rho \leq -\sigma_{sl} \times 2 \\ \Leftrightarrow &r \geq \frac{-\sigma_{sl} \times 2}{(g_s^\circ - g_l^\circ) \times \rho} = r_c \end{aligned}$$

8. Application numérique :

$$r_c(285\text{ °C}) = \frac{-460 \times 10^{-3} \times 2}{\left(\frac{23,2}{596}(285 + 273) - 23,2\right) \times 11\,350 \times 10^3} = 5,48 \times 10^{-8} \text{ m} = 54,8 \text{ nm}$$

$$r_c(300\text{ °C}) = \frac{-460 \times 10^{-3} \times 2}{\left(\frac{23,2}{596}(300 + 273) - 23,2\right) \times 11\,350 \times 10^3} = 9,05 \times 10^{-8} \text{ m} = 90,5 \text{ nm}$$

$$r_c(323\text{ °C}) = \frac{-460 \times 10^{-3} \times 2}{\left(\frac{23,2}{596}(323 + 273) - 23,2\right) \times 11\,350 \times 10^3} \rightarrow +\infty$$

9. Pour que la cristallisation se réalise il faut que le rayon de la partie solide soit supérieur au rayon critique r_c , non nul. Pour obtenir des cristaux il est donc nécessaire d'avoir une partie solide préalable, ce sont les germes.
10. Le rayon critique diminue quand $|g_s^\circ - g_l^\circ|$ augmente, ce qui signifie que la température diminue, d'après la courbe (1) (cohérent avec les applications numériques précédentes). La courbe de solidification montre qu'en partant d'une phase liquide, la solidification ne se produit pas dès le franchissement de T_f . On observe donc une phase liquide à une température inférieure à la température de fusion. Puis l'énergie libérée par le refroidissement est suffisante pour créer l'interface solide-liquide, le rayon critique est franchi. La solidification se déclenche, les germes grandissent. Le plomb se solidifie jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique à T_f , puis le plomb solide refroidit. L'état de surfusion peut être rompu en introduisant des germes (impuretés) dans le milieu, il est donc observé pour une espèce assez pure, et en absence d'agitation mécanique (qui favorise la formation de germes).