

## TD chimie n°2 - Application du second principe à la transformation chimique

### 1 Du graphite au diamant

À 298 K, les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tels que  $\mu_D^0 - \mu_G^0 = 2850 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Le volume molaire du carbone graphite est  $V_{m,G} = 5,21 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  et celui du carbone diamant est  $V_{m,D} = 3,38 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ . On pourra supposer que les volumes molaires des deux variétés sont invariants avec la pression.

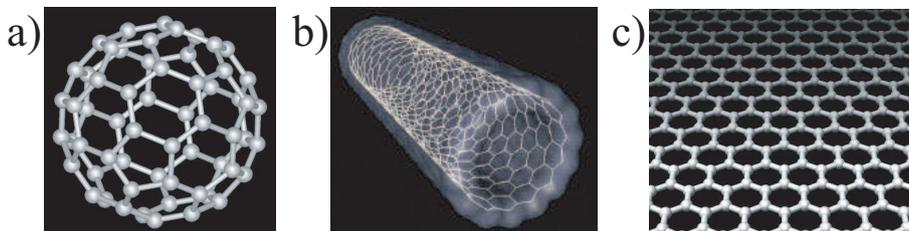
1. (a) Sous quelle variété allotropique le carbone est-il thermodynamiquement le plus stable à 25°C sous pression atmosphérique ? Comment expliquer qu'on puisse cependant trouver les deux espèces à température et pression ambiantes ?

(b) Montrer qu'on peut écrire dans le cas d'un système fermé et de composition constante :  $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V_m$ .  
En déduire que  $\mu = \mu^0 + V_m(P - P^0)$ .

(c) Quelle pression minimale faut-il exercer sur un échantillon de la variété la plus stable pour la transformer en l'autre variété à 25°C ? Commenter.



2. Il est aujourd'hui possible de produire industriellement d'autres formes métastables du carbone, dont trois exemples sont donnés dans la figure ci-dessous. Comment les nomme-t-on et quel est leur potentiel intérêt ?



Réponses : 1.c.  $P = P^0 + \frac{\mu_D^0(T) - \mu_G^0(T)}{V_{m,G} - V_{m,D}} \approx 15,6 \cdot 10^3 \text{ bar}$ .

### 2 Fonction énergie libre $F$

Montrer que la fonction énergie libre  $F = U - TS$  est un potentiel thermodynamique pour une réaction chimique isotherme et isochore, sans autre force que les forces de pression.

### 3 Relation de Gibbs-Duhem

Montrer que pour une transformation chimique spontanée se faisant à  $T$  et  $P$  constantes, on peut écrire :

$$\boxed{\sum_i n_i d\mu_i = 0} \quad \text{Relation de Gibbs-Duhem}$$

## 4 Grandeurs de mélange

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques. Le premier contient 2,0 mol de dihydrogène (noté 1 par la suite) sous 3,0 bar à 25°C et le second 3,0 mol d'argon (noté 2 par la suite) sous 4,5 bar à 25°C, ces deux gaz étant supposés parfaits.

On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir.

1. Quelle est la température finale ?
2. Pour une fonction d'état  $X$ , on appelle grandeur de mélange la différence :

$$\Delta X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$$

- (a) Déterminer  $\Delta H$  lors du mélange.
- (b) Déterminer  $\Delta S$  lors du mélange. Conclure.
- (c) En déduire  $\Delta G$  lors du mélange et retrouver ce résultat en utilisant les potentiels chimiques.

Réponses : 2b.  $\Delta G = -(n_1 + n_2)RT \ln 2 = -8,59 \text{ kJ}$ , 2c.  $\Delta G = -(n_1 + n_2)RT \ln 2 = -8,59 \text{ kJ}$ .

## 5 Formule de Clapeyron

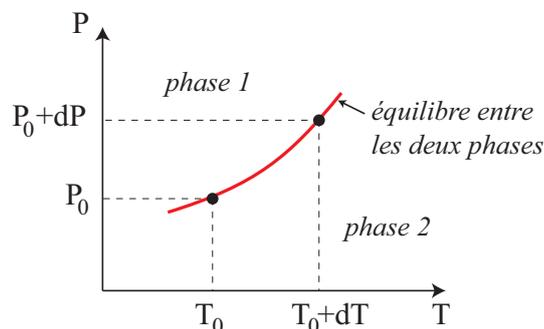
Sans la connaissance des valeurs des potentiels chimiques, on peut tout de même avoir accès à la pente de chacune des courbes de changement d'état, comme nous allons le montrer.

1. Montrer que pour un corps pur :

$$d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP$$

Considérons un corps pur sous deux phases  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  en équilibre à la température  $T_0$  et la pression  $P_0$ . Réalisons une transformation de ce système en faisant varier la température et la pression de sorte que l'équilibre entre les phases soit encore assuré. Dans ces conditions, pour des variations infinitésimales des variables d'état :

$$\begin{cases} T_0 \rightarrow T_0 + dT \\ P_0 \rightarrow P_0 + dP \end{cases}$$



2. L'équilibre entre les phases étant réalisé dans les deux cas, montrer qu'on peut en déduire la formule de Clapeyron :

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0(T)}{T(V_{m,\varphi_2} - V_{m,\varphi_1})}$$

où

$$\begin{cases} \Delta_{\varphi_1 \rightarrow \varphi_2} H^0(T) & : \text{chaleur latente molaire de changement d'état de } \varphi_1 \text{ à } \varphi_2 \\ V_{m,\varphi_1} \text{ et } V_{m,\varphi_2} & : \text{volumes molaires dans les phases } \varphi_1 \text{ et } \varphi_2 \\ P^* = P(T) & : \text{pression à l'équilibre entre les phases } \varphi_1 \text{ et } \varphi_2 \end{cases}$$

3. Esquisser le diagramme  $(P, T)$  de l'eau en utilisant les résultats précédents. Quelle est sa particularité ?

## 6 Équilibre d'isomérisation

On étudie à 25°C, sous  $P = 5$  bar, l'équilibre d'isomérisation entre l'isobutane  $A$  (gaz) et le butane  $B$  (gaz). On part de  $n_0 = 1 \text{ mol}$  d'isobutane pur.

1. Exprimer l'enthalpie libre  $G$  du système chimique étudié, pour un avancement  $\xi$  à l'instant  $t$ .
2. Tracer le graphe  $G = f(\xi)$ .
3. En déduire la constante d'équilibre à 25°C et la valeur  $\xi_{\text{eq}}$ .

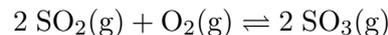
**Données à 25°C :**  $\mu_A^0 = -17,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\mu_B^0 = -15,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Réponses : 1.  $G = n_0\mu_A^0 + \xi(\mu_B^0 - \mu_A^0) + n_0RT \left[ \ln \frac{(n_0 - \xi)P}{n_0P^0} + \frac{\xi}{n_0} \ln \frac{\xi}{n_0 - \xi} \right]$ ,  $\xi_{\text{eq}} = \frac{\exp\left(\frac{\mu_A^0 - \mu_B^0}{RT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu_A^0 - \mu_B^0}{RT}\right)} = 0,29$ , 3.  $K^0 =$

$$\frac{\xi_{\text{eq}}}{n_0 - \xi_{\text{eq}}} = 0,40.$$

## 7 Composés du soufre

L'équilibre d'équation



est étudié dans deux réacteurs, sous la pression maintenue constante de 1,0 bar.

Les équilibres sont réalisés à partir des réactifs  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_2$ , pris dans les proportions stoechiométriques.

Soit  $\tau$  le taux de conversion de  $\text{SO}_2$ , c'est-à-dire le rapport de la quantité de  $\text{SO}_2$  consommé à la quantité de  $\text{SO}_2$  au départ.

Dans le premier réacteur à 550°C,  $\tau = 0,80$ , et dans le second réacteur à 420°C,  $\tau = 0,97$ .

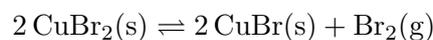
1. Calculer les constantes d'équilibre à 550°C et 420°C.
2. En déduire l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  et l'entropie standard  $\Delta_r S^0$  de la réaction supposées constantes sur l'intervalle [420°C, 550°C].

La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

Réponses : 1.  $K^0(550^\circ\text{C}) = 176$  et  $K^0(420^\circ\text{C}) = 7,07 \cdot 10^4$ , 2.  $\Delta_r H^0 = -218,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^0 = -222,7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 8 Dissociation du bromure de cuivre

Soit l'équilibre de dissociation du bromure de cuivre (II) selon l'équation



À  $T = 550 \text{ K}$ ,  $P_{\text{eq}}(\text{Br}_2) = 6,71 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$ .

1. Dans un récipient initialement vide de volume  $V = 10,0 \text{ L}$  et maintenu à 550 K, on introduit 0,50 mol de bromure de cuivre (II).
  - (a) Déterminer la composition du système à l'équilibre.
  - (b) Quel volume minimal faudrait-il donner au récipient pour que tout le bromure de cuivre (II) disparaisse ?
2. Le récipient de volume  $V = 10,0 \text{ L}$ , toujours à 550 K, ne contient à présent que 0,500 mol de bromure de cuivre (I) et 0,100 mol de dibrome. Le système évolue-t-il ?

Réponses : 1.a)  $\xi_f = 0,147 \text{ mol}$ , b)  $V_{\text{min}} = \frac{n_0 RT}{2 P_{\text{eq}}} = 17,0 \text{ L}$ .