

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 1
--	--	---

Exercice 1 : Pression de sublimation et de vapeur saturante

Comment relier le potentiel chimique aux équilibres de phase du corps pur ?

1. Exprimer le potentiel chimique du corps pur B sous ses différentes phases :

- B est à l'état solide : $\mu_B(T, p) \simeq \mu_B^*(T, p^0) \simeq \mu_B^*(T)$

- B est à l'état liquide : $\mu_B(T, p) \simeq \mu_B^*(T, p^0) \simeq \mu_B^*(T)$

Pour ces deux états condensés, la pression a peu d'influence et le potentiel chimique standard

ne dépend que de T : $\left(\frac{\partial \mu_B^*(T)}{\partial T} \right)_p = -S_B^*$: entropie molaire du corps B

- B est à l'état gazeux : $\mu_B(T, p) = \mu_B^0(T, p^0) + RT \ln \frac{p_B}{p^0}$ avec p_B la pression de la vapeur.

2. Exprimer alors l'égalité de potentiel chimique à l'équilibre entre les deux phases de B

1. Un équilibre de sublimation correspond à la présence du corps pur solide et de sa vapeur : $I_2(s) = I_2(g)$

- L'état standard du diiode solide à 298,15 K est le solide pur : $\mu(I_2, s) = \mu^*(I_2, s)$

- Pour le diiode gazeux, l'état standard serait le gaz parfait pur sous la pression standard

$p^0 = 1 \text{ bar}$: $\mu(I_2, g) = \mu^0(I_2, g) + RT \ln \frac{p_{sub}}{p^0}$

Les deux corps étant en équilibre, on a $\mu(I_2, s) = \mu(I_2, g)$, soit :

$$\mu^*(I_2, s) = \mu^0(I_2, g) + RT \ln \frac{p_{sub}}{p^0} \Rightarrow p_{sub} = p^0 \exp \left[\frac{\mu^*(I_2, s) - \mu^0(I_2, g)}{RT} \right]$$

A.N. : $p_{sub} = 4.10^{-4} \text{ bar}$

2. L'équilibre entre un liquide et sa vapeur donne naissance à un équilibre de vaporisation caractérisé par une pression de vapeur saturante : $H_2O_2(l) = H_2O_2(g)$

- L'état standard de l'eau oxygénée à 298,15K est l'eau oxygéné liquide pur :

$$\mu(H_2O_2, l) = \mu^*(H_2O_2, l)$$

- L'état standard de l'eau oxygéné gaz est le gaz parfait correspondant pur à p^0 :

$$\mu(H_2O_2, g) = \mu^0(H_2O_2, g) + RT \ln \frac{p_{sat}}{p^0}$$

A l'équilibre entre les deux phases, on a $\mu(H_2O_2, l) = \mu(H_2O_2, g)$ donc :

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 2
--	--	---

$$\mu^*(H_2O_2, l) = \mu^0(H_2O_2, g) + RT \ln \frac{p_{sat}}{p^0} \Rightarrow p_{sat} = p^0 \exp \left[\frac{\mu^*(H_2O_2, s) - \mu^0(H_2O_2, g)}{RT} \right]$$

A.N. : $p_{sat} = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$

Exercice 2 : Du graphite au diamant

1. La variété allotropique stable est celle qui a le plus bas potentiel chimique, c'est-à-dire, ici, le graphite.

2. La pression minimale à exercer correspond à la pression p_e nécessaire à l'obtention de l'équilibre entre ces deux formes à 25 °C. Écrivons $d\mu$ pour chacune des deux variétés :

$$d\mu(G) = -S_m(G)dT + V_m(G)dp$$

$$d\mu(D) = -S_m(D)dT + V_m(D)dp$$

Soit, à la température constante : $d\mu(G) = V_m(G)dp$ et $d\mu(D) = V_m(D)dp$

Retranchons membre à membre ces deux égalités et intégrons :

$$\int_{p^0}^{p_e} d[\mu(G) - \mu(D)] = \int_{p^0}^{p_e} [V_m(G) - V_m(D)]dp$$

$$[\mu(G) - \mu(D)]_e - [\mu^0(G) - \mu^0(D)] = [V_m(G) - V_m(D)][p_e - p^0]$$

A l'équilibre $[\mu(G) - \mu(D)]_e = 0$, d'où :
$$p_e = p^0 - \frac{\mu^0(G) - \mu^0(D)}{V_m(G) - V_m(D)}$$

D'où : $p_e = 15,6 \text{ kbar}$

Exercice 3 : Réaction de formation d'un métal-carbonyle

1.

Pour une réaction à température et pression constantes, la quantité de chaleur échangée par le système entre l'état initial d'avancement 0 et l'état final d'avancement ξ est :

$$Q_P = \xi \Delta_r H^0(T)$$

La transformation se déroule à température et pression constantes : $Q_P = \xi \Delta_r H^0(T)$.

On détermine l'avancement de la réaction dans l'état final en faisant un tableau d'avancement.

	Fe(s)	$+ 5 \text{ CO(g)}$	$= \text{Fe(CO)}_5(\ell)$
État initial (en mol)	0,1	1,0	0
État intermédiaire (en mol)	$0,1 - \xi$	$1,0 - 5\xi$	ξ
État final (en mol)	0	0,5	0,1

Le fer est le réactif en défaut et la réaction est totale : $\xi_{\max} = 0,1 \text{ mol}$

A.N. : $Q_P = -22 \text{ kJ}$

Rq : $Q < 0$, la réaction est exothermique.

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 3
--	--	---

2.

Le système est soumis aux seules forces de pression et on suppose l'équilibre mécanique réalisé : $P_{ext} = P_{système} = P$, d'où $\delta W = -PdV$

La variation de volume est due aux seuls gaz.

L'équilibre thermique est réalisé : $T_{ext} = T_{système} = T$.

La pression du système étant constante : $W = -P(V_F - V_I)$

Les volumes sont calculés à partir de la loi des gaz parfaits : $V = \frac{nRT}{P}$

Avec n la quantité de matière en phase gaz. On a donc : $W = -(n_{F,gaz} - n_{I,gaz})RT$

A.N. : $W = 1 \text{ kJ}$

3. La transformation est isobare : $\Delta H = Q_p$ A.N. : $\Delta H = -22 \text{ kJ}$

Pour calculer ΔG , il faut calculer l'enthalpie libre du système dans l'état initial et dans l'état final à l'aide des potentiels chimiques et de la relation : $G = \sum_i \mu_i n_i$

- A l'état initial : $G_1 = 1,0\mu_{CO,I} + 0,1\mu_{Fe,I}$

- CO est assimilé comme un gaz parfait : $\mu_{CO,I} = \mu_{CO}^0(T) + RT \ln \frac{P_{CO,I}}{P^0}$

Et comme CO est le seul gaz du milieu : $P_{CO,I} = P$

Donc : $\mu_{CO,I} = \mu_{CO}^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$

- $Fe(s)$ constitue une phase condensée pure : $\mu_{Fe,I} = \mu_{Fe}^0(T)$

Il vient alors : $G_1 = 1,0\mu_{CO}^0(T) + 1,0RT \ln \frac{P}{P^0} + 0,1\mu_{Fe}^0(T)$

- A l'instant final : $G_F = 0,5\mu_{CO,F} + 0,1\mu_{Fe(CO)_5,F}$

- De même : $\mu_{CO,F} = \mu_{CO}^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$
- $Fe(CO)_5(l)$ constitue une phase condensée pure : $\mu_{Fe(CO)_5,F} = \mu_{Fe(CO)_5}^0(T)$

Il vient alors : $G_F = 0,5\mu_{CO}^0(T) + 0,5RT \ln \frac{P}{P^0} + 0,1\mu_{Fe(CO)_5}^0(T)$

Et finalement : $\Delta G = 0,1 \left[\mu_{Fe(CO)_5}^0(T) - 5\mu_{CO}^0(T) - \mu_{Fe}^0(T) \right] - 0,5RT \ln \frac{P}{P^0}$

A.N. : $\Delta G = -1 \text{ kJ}$

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 4
--	--	---

Pour calculer ΔS , il suffit d'utiliser la définition de l'enthalpie libre $G = H - TS$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{A.N. : } \Delta S = -64 \text{ J.K}^{-1}$$

La transformation s'accompagne d'une diminution de la quantité de gaz, donc d'une diminution du désordre, la variation d'entropie du système doit être négative : c'est bien le cas ici.

Conclusion :

Une variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation chimique se détermine en calculant l'enthalpie libre du système dans l'état final et dans l'état initial.

Le signe d'une variation d'entropie est souvent prévisible

Exercice 4 : Équilibre liquide/vapeur de l'acide nitrique

1. Appliquons la relation de Clapeyron pour l'équilibre : $\text{HNO}_3(l) = \text{HNO}_3(g)$

Nous avons :
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{T(V_m^g - V_m^l)}$$

Avec V_m^g et V_m^l les volumes molaires de la phase gazeuse et de la phase liquide. En faisant

l'hypothèse : $V_m^g - V_m^l \simeq V_m^g = \frac{RT}{p}$ (en considérant HNO_3 comme un gaz parfait)

Il vient alors :
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2} p$$

Et par intégration entre (T^0, p^0) et (T, p) ¹ :
$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)$$

La fonction $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se présente comme une fonction affine dont le coefficient directeur

est égal à $-\frac{\Delta_{vap}H^0}{R}$.

La régression linéaire est de coefficient de corrélation $r = 0,9998$ et de droite d'équation :

$$\ln(p) = -\frac{4564}{T} + 24,3 \quad \text{avec } p \text{ en Pa et } T \text{ en K}$$

La régression linéaire fournit le résultat : $\Delta_{vap}H^0 = 37,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. La droite précédente donne directement le résultat à l'aide de l'ordonnée à l'origine :

$$\begin{cases} \ln(p) = -\frac{4564}{T} + 24,3 \\ \ln \frac{p}{p^0} = -\frac{\Delta_{vap}H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \end{cases} \Rightarrow T_0 = 357 \text{ K} = 84^\circ\text{C}$$

¹ Il faut ici effectivement s'aider de borne d'intégration sans quoi le terme dans le logarithme ne serait pas adimensionné.

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 5
--	--	---

Exercice 5 : Équilibres triphasés de l'ammoniac

1. Au point triple les courbes de sublimation, fusion et vaporisation se rejoignent. La température T_T vérifie nécessairement les deux équations fournies, soit :

$$19,49 - \frac{3063}{T} = 23,03 - \frac{3754}{T}$$

On obtient alors : $T_T = 195,2 \text{ K}$.

Rq : il serait possible de calculer p_T (pression au point triple) en appliquant l'une ou l'autre des deux équations fournies.

2. Nous nous intéressons ici à l'équilibre : $NH_3(l) = NH_3(g)$

La relation de Clapeyron permet d'écrire : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{T(V_m^g - V_m^l)}$

Avec de même : $V_m^g - V_m^l \simeq V_m^g = \frac{RT}{p}$ (l'ammoniac sera considéré comme un gaz parfait)

Il vient alors : $\frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}dT \Leftrightarrow d \ln p = \frac{\Delta_{vap}H^0}{RT^2}dT \Leftrightarrow \boxed{\Delta_{vap}H^0 = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}}$

A.N. : $\Delta_{vap}H^0 = 25,47 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Le même raisonnement est mené sur l'équilibre : $NH_3(s) = NH_3(g)$

$\boxed{\Delta_{sub}H^0 = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}}$ A.N. : $\Delta_{sub}H^0 = 31,21 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Par contre pour l'enthalpie standard de la réaction : $NH_3(s) = NH_3(l)$

On ne peut appliquer le même raisonnement, à cause des volumes molaires des solides et liquides qui sont non simplifiable maintenant.

On utilise plutôt la loi de Hess : $\Delta_{fus}H^0 = \Delta_{sub}H^0 - \Delta_{vap}H^0$

D'où : $\boxed{\Delta_{fus}H^0 = 5,74 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

Exercice 6 : Étude d'un équilibre liquide vapeur (d'après Agrégation 2006)

1. Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle de i , soit : $\mu_i = G_{mi} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = g_i$ Ici l'énoncé note par une lettre minuscule

les grandeurs molaires

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \Rightarrow \boxed{\mu_i = h_i - Ts_i}$$

2. Le potentiel chimique d'un gaz parfait s'exprime comme suit :

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 6
--	--	---

$$\mu_2^v(T, P) = \mu_2^{0v}(T) + RT \ln a_2^v \quad (*)$$

Avec ici un mélange de gaz dans la phase vapeur :

$$a_2^v = \frac{p_2}{p^0} = \frac{n_2^v}{p^0} \frac{RT}{V} = \frac{x_2^v}{p^0} \frac{nRT}{V} = x_2^v \frac{P}{p^0} \text{ avec } P \text{ la pression totale}$$

Si le cyclohexane était pur sous P et T , son potentiel s'écrirait :

$$\mu_2^{*v}(T, P) = \mu_2^{0v}(T) + RT \ln \frac{P}{p^0}$$

On a alors l'équation (*) qui s'écrit : $\mu_2^v(T, P) = \mu_2^{*v}(T, P) + RT \ln x_2^v$

3. Nous savons que l'équilibre physique est atteint lorsque le potentiel du constituant est le même dans les deux phases liquide et vapeur, soit : $\mu_2^v(T, P) = \mu_2^l(T, P)$

La phase liquide contenant du cyclohexane pur, nous pouvons écrire que le potentiel chimique dans la phase liquide est le même que le potentiel chimique du cyclohexane pur, soit :

$$\mu_2^l(T, P) = \mu_2^{*l}(T, P)$$

Nous obtenons donc finalement : $\mu_2^{*l}(T, P) = \mu_2^{*v}(T, P) + RT \ln x_2^v$

Exercice 7 : Grandeurs de mélange

1. L'enthalpie libre s'exprime par :

$$G_{\text{mel}} = \sum_i \mu_i n_i = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2.$$

Exprimons chacun des potentiels chimiques :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad \text{et} \quad \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right).$$

Il vient :

$$\begin{aligned} G_{\text{mel}} &= n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + RT \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right] \\ &= n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + G_{1,2} \end{aligned}$$

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 7
--	--	---

avec :

$$G_{1,2} = RT \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right].$$

Le terme $G_{1,2}$ est un terme d'enthalpie libre dû à l'opération de mélange (les termes $n_1\mu_1^\circ$ et $n_2\mu_2^\circ$ correspondent aux enthalpies libres des corps purs A_1 et A_2 avant l'opération de mélange).

2. L'entropie du mélange s'exprime par :

$$S_{\text{mel}} = - \left(\frac{\partial G_{\text{mel}}}{\partial T} \right)_{p, n_i} = n_1 S_1^\circ + n_2 S_2^\circ + S_{1,2}$$

avec :

$$S_{1,2} = -R \left[n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right].$$

3. L'enthalpie du mélange s'exprime par :

$$\begin{aligned} H_{\text{mel}} &= TS_{\text{mel}} + G_{\text{mel}} \\ &= n_1\mu_1^\circ + n_2\mu_2^\circ + G_{1,2} + n_1TS_1^\circ + n_2TS_2^\circ + TS_{1,2} \\ &= n_1H_1^\circ + n_2H_2^\circ \end{aligned}$$

car $G_{1,2} + TS_{1,2} = 0$ et $\mu_i^\circ + TS_i^\circ = H_i^\circ$. Ainsi il n'existe pas de terme $H_{1,2}$, l'opération de mélange n'est pas à l'origine d'un terme enthalpique.

Exercice 8 : Potentiels chimiques standard

1. La condition d'équilibre est l'égalité des potentiels chimiques du diiode solide et du diiode soluté dans l'eau.

2. L'état de référence du diiode solide est le solide corps pur. L'état de référence du diiode soluté dans l'eau solvant est le diiode infiniment dilué avec l'échelle des concentrations volumiques molaires (concentration de référence $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

3. Le diiode solide est pur. La solution est supposée suffisamment diluée pour approximer l'activité du diiode soluté au rapport de sa concentration volumique molaire à la concentration de référence. Sans indication particulière, cette hypothèse est toujours supposée vérifiée. En conséquence, la condition d'équilibre de phase s'écrit :

$$\mu^{\circ, \text{solide}} = \mu^{\circ, \text{aqueux}} + RT \ln \frac{[I_2]}{c^\circ}$$

La concentration en diiode dans la solution en équilibre avec le solide est :

$$[I_2] = \frac{0,340}{2 \times 126,9} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

et donc :

$$\mu^{\circ, \text{solide}} - \mu^{\circ, \text{aqueux}} = 8,314 \times 298 \times \ln 1,34 \cdot 10^{-3} = -16,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 8
--	--	---

Exercice 9 : Réaction d'isomérisation (d'après Oral ENS Lyon/Cachan)

1. L'enthalpie libre s'exprime par :

$$G = \sum_i \mu_i n_i = n_R \mu_R + n_S \mu_S = \mu_R (n_0 - \xi) + \mu_S \xi.$$

Exprimons chacun des potentiels chimiques en négligeant l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée :

$$\mu_R = \mu_R^\circ + RT \ln(n_0 - \xi) \quad \text{et} \quad \mu_S = \mu_S^\circ + RT \ln(\xi).$$

Comme $\mu_R = \mu_S$:

$$G(\xi) = RT[(n_0 - \xi) \ln(n_0 - \xi) + \xi \ln(\xi)] + n_0 \mu_R^\circ.$$

2. Le tracé de la courbe $G(\xi)$ pour ξ variant entre $\xi = 0$ et $\xi = n_0$ présente un minimum en $\xi = n_0/2$ (après une étude sommaire de la fonction $G(\xi)$). Le système évolue naturellement sous pression et température constantes dans le sens de diminution de la fonction G . Un état d'équilibre est atteint pour le minimum de G (en $\xi = n_0/2 = 0,5 \text{ mol}$: mélange racémique). Ainsi :

$$\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}} = -n_0 RT \ln 2.$$

Résolution de problème : Du carbone graphite au carbone diamant

S'APPROPRIER :

L'énoncé demande une valeur de pression à une température T donnée. La pression initiale étant $p^0 = 1,00 \text{ bar}$.

ANALYSER :

La transformation $C(\text{gr}) = C(\text{d})$ se fait de gauche à droite à condition d'avoir :

$$\mu^*(C, \text{gr}) > \mu^*(C, \text{d})$$

Les valeurs de $\Delta_f H^0$ et de S_m^0 permettront de déterminer la différence de potentiel chimique sous p^0 .

La représentation cristallographique donne accès au volume molaire de chaque corps.

On peut alors utiliser la formule décrivant l'évolution du potentiel chimique avec la

température : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T = V_m$

REALISER :

La transformation $C(\text{gr}) = C(\text{d})$ se fait de gauche à droite à condition d'avoir :

$$\mu^*(C, \text{gr}) > \mu^*(C, \text{d})$$

Or, le corps pur vérifie la relation : $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T = V_m$

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 9
--	--	---

Une intégration à T constant donne : $\mu^*(T, p) - \mu^*(T, p^0) = V_m (p - p^0)^2$

On a alors : $\mu_{Cgr}^*(T, p^0) + V_{mCgr} (p - p^0) > \mu_{Cd}^*(T, p^0) + V_{mCd} (p - p^0)$

Soit :
$$p > p^0 + \frac{\mu_{Cd}^*(T, p^0) - \mu_{Cgr}^*(T, p^0)}{V_{mCgr} - V_{mCd}}$$

Volumes molaires

Pour le carbone diamant :

Les atomes au sommet du cube sont partagés entre huit mailles ; au centre des faces entre deux mailles ; aux centres des tétraèdres, ils appartiennent uniquement à la maille.

Il y a donc : $N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes par maille

$$V_{mCd} = \frac{V}{n} = \frac{a^3}{8 / N_A} = 3,40 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour le carbone graphique :

De même $N = 8 \times \frac{1}{8} + 2 \times \frac{1}{2} + 4 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ atomes par maille

Si on représente la moitié du losange de base, donc un triangle équilatéral :

On en déduit :

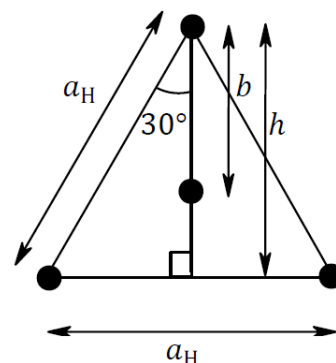
- La hauteur du triangle équilatéral : $h = a \cos 30^\circ = \frac{a\sqrt{3}}{2}$

- La distance entre deux atomes : $b = \frac{2}{3}h = \frac{a}{\sqrt{3}}$

- La surface de la base de l'hexagone régulier

$$S = a \times h = \frac{3\sqrt{3}}{2} b^2$$

- Le volume de la maille : $V = \frac{3\sqrt{3}}{2} b^2 c$



D'où :
$$V_{mCgr} = \frac{V}{n} = \frac{\frac{3\sqrt{3}}{2} b^2 c}{4 / N_A} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

²En supposant que la pression n'influe pas sur le volume molaire du corps pur solide considéré

THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION CHIMIQUE	TD 2 APPLICATION DU SECOND PRINCIPE A LA TRANSFORMATION CHIMIQUE CORRECTION	Référence : MP EZZINE Youssef Version du: 03/12/2018 Page 10
--	--	--

Potentiels chimiques standards :

On peut calculer $\mu_{Cd}^*(T, p^0) - \mu_{Cgr}^*(T, p^0)$ à l'aide des données de l'énoncé :

$$\mu^*(T, p^0) = \mu^{*0}(T) = G_m^{*0}(T) = H_m^{*0}(T) - TS_m^{*0}(T)$$

Et donc :

$$\mu_{Cd}^*(T, p^0) - \mu_{Cgr}^*(T, p^0) = H_{mCd}^{*0}(T) - TS_{mCd}^{*0}(T) - [H_{mCgr}^{*0}(T) - TS_{mCgr}^{*0}(T)]$$

$$\mu_{Cd}^*(T, p^0) - \mu_{Cgr}^*(T, p^0) = \Delta_{Cgr \rightarrow Cd} H^0 - T[S_{mCd}^{*0}(T) - S_{mCgr}^{*0}(T)]$$

$$\mu_{Cd}^*(T, p^0) - \mu_{Cgr}^*(T, p^0) = \Delta_f H^0(C, d) - \Delta_f H^0(C, gr) - T[S_{mCd}^{*0}(T) - S_{mCgr}^{*0}(T)]$$

$$\text{A.N. : } \boxed{\mu_{Cd}^*(T, p^0) - \mu_{Cgr}^*(T, p^0) = 2883 \text{ J.mol}^{-1}}$$

Le volume molaire du corps pur est le volume occupé par une mole de ce corps pur. D'après la représentation cristallographique, en calculant le nombre N d'atomes par maille, on a :

Conclusion

Nous obtenons alors la condition d'évolution : $\boxed{p > 15,0.10^8 \text{ Pa} = 15000 \text{ bar}}$

VALIDER

Il s'agit là d'une valeur grande mais pas inaccessible en laboratoire, sur un cm^2 cela correspondrait à une force de $F = 15,0.10^4 \text{ N}$ soit une masse de 1,5 tonne.

On pourrait penser qu'il serait alors tout à fait possible de transformer du carbone graphite en diamant mais en réalité il existe un blocage cinétique qui ralentit considérablement la vitesse de cette réaction.