

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

Exercice 1 : Pression de sublimation et de vapeur saturante

1. Déterminer, à l'aide des données suivantes, la pression de sublimation du diiode à 298,15K.

Données : $\mu^*(I_2, s) = 0 \text{ J.mol}^{-1}$ et $\mu^0(I_2, g) = 19,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$

2. Déterminer la pression de vapeur saturante de l'eau oxygénée à l'aide des données suivantes, à 298,15 K.

Données : $\mu^*(H_2O_2, l) = -306,67 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\mu^0(H_2O_2, g) = -298,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 2 : Du graphite au diamant

À 298 K, les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tels que $\mu^0(D) - \mu^0(G) = 2850 \text{ J.mol}^{-1}$

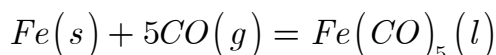
Le volume molaire du carbone graphite est $V_m(G) = 5,21 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et celui du carbone diamant est $V_m(D) = 3,38 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

1. Sous quelle variété allotropique le carbone est-il stable à 25 °C ?
2. 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 ?

On suppose les volumes molaires invariants avec la pression.

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

On enferme dans un réacteur de volume variable maintenu à 320 K, 0,1 mole de Fe et 1,0 mole de CO. La transformation chimique totale modélisée par l'équation de réaction se produit :



On donne à 320 K : $\Delta_r H^0 = -220 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\mu^0(Fe(CO)_5, l) - 5\mu^0(CO, g) - \mu^0(Fe, s) = -5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1. Calculer la quantité de chaleur reçue par le système entre l'état initial et l'état final pour un réacteur maintenu à la pression $P = 1,0 \text{ bar}$
2. Calculer le travail reçu par le système entre l'état initial et l'état final pour un réacteur maintenu à la pression $P = 1,0 \text{ bar}$.
3. Calculer les variations des fonctions d'état ΔH , ΔG et ΔS au cours de cette transformation réalisée dans un réacteur maintenu à la pression $P = 2,0 \text{ bar}$.

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

On fournit le tableau ci-dessous donnant l'évolution de la pression de vapeur saturante de l'acide nitrique pur en fonction de la température

$T / ^\circ C$	0	20	40	50	70	80	90	100
----------------	---	----	----	----	----	----	----	-----

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

p^* / Pa	1920	6400	17700	27700	62200	89300	125000	171000
------------	------	------	-------	-------	-------	-------	--------	--------

1. Calculer l'enthalpie de vaporisation de l'acide nitrique sous la pression standard (considérée indépendante de la température). On supposera que le volume molaire du gaz est très supérieur à celui du liquide et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.
2. Calculer la température d'ébullition de l'acide nitrique sous la pression standard. On donne la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 5 : Équilibres triphasés de l'ammoniac

La pression de vapeur saturante de l'ammoniac liquide est donnée en fonction de la température par la relation (p en pascal, T en kelvin) :

$$\ln p(lig) = 19,49 - \frac{3063}{T}$$

et la pression de sublimation de l'ammoniac solide par :

$$\ln p(sol) = 23,03 - \frac{3754}{T}$$

1. En déduire la température du point triple de l'ammoniac.
2. Calculer les enthalpies standards de vaporisation, sublimation et fusion au point triple. On rappelle la valeur de la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

On considère un mélange liquide vapeur constitué pour la phase liquide de cyclohexane pur, et pour la phase vapeur d'un mélange eau-cyclohexane.

1. Définir le potentiel chimique μ_i pour une espèce chimique i , et établir une relation entre μ_i , l'enthalpie molaire partielle h_i et l'entropie molaire partielle s_i du constituant i .
2. Exprimer le potentiel chimique du cyclohexane $\mu_2^v(T, P)$ dans la phase vapeur supposée parfaite en fonction de $\mu_2^{*v}(T, P)$, potentiel chimique du cyclohexane gaz parfait pur sous la pression totale P et à la température T , et de x_2^v , fraction molaire du cyclohexane dans la vapeur.
3. Exprimer la condition d'équilibre entre les différentes phases pour le constituant cyclohexane.

Exercice 7 : Grandeurs de mélange

Considérons à la température T un mélange liquide idéal M formé de n_1 moles de constituant A_1 et de n_2 moles de constituant A_2 .

1. Établir l'expression de l'enthalpie libre G_{mel} du mélange en fonction des quantités de matière n_i et des potentiels chimiques standard μ_i° . Montrer que G_{mel} s'écrit sous la forme :

$$G_{\text{mel}} = n_1 \mu_1^\circ + n_2 \mu_2^\circ + G_{1,2}$$

L'un de ces termes, noté $G_{1,2}$ est qualifié d'enthalpie libre de mélange, l'identifier et justifier cette appellation.

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

2. Donner l'expression de l'entropie S_{mel} du mélange idéal. En procédant comme à la question 1., identifier $S_{1,2}$ entropie de mélange telle que :

$$S_{\text{mel}} = n_1 S_1^\circ + n_2 S_2^\circ + S_{1,2}$$

avec S_1° et S_2° les entropies molaires standard des constituants 1 et 2.

3. Montrer que le mélange idéal de deux liquides s'effectue sans enthalpie de mélange (c'est-à-dire que $H_{1,2} = 0$).

Exercice 8 : Potentiels chimiques standard

La solubilité du diiode (corps pur solide sous $p = 1$ bar à $T = 298$ K) dans l'eau liquide solvant est égale à $0,340 \text{ g.L}^{-1}$.

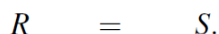
1. Écrire la condition d'équilibre thermodynamique pour l'échange de matière possible de diiode entre la phase aqueuse et la phase solide.
2. Préciser les états de référence de chaque participant.
3. Calculer la différence $\mu^{\circ, \text{solide}} - \mu^{\circ, \text{aqueux}}$ des potentiels chimiques standard du diiode solide et du diiode en solution aqueuse.

La masse molaire atomique de l'iode est $M(\text{I}) = 126,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

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

Considérons les deux énantiomères d'un acide aminé (alanine). Lorsqu'un seul des deux énantiomères est introduit à la température T , on assiste à une racémisation du milieu au cours du temps. Nous cherchons à expliquer ce phénomène par des considérations thermodynamiques. Notons les stéréoisomères de l'alanine par leur descripteur stéréochimique. Ainsi R désignera le stéréoisomère de descripteur stéréochimique R . On précise que $\mu_R^* = \mu_S^*$ (μ_X^* désigne le potentiel chimique du composé X pur). L'état initial est constitué de l'isomère R pur (la quantité de matière est égale à $n_0 = 1$ mol).

1. Pour expliquer la racémisation nous envisageons la réaction menée à pression et température constantes :



Exprimer l'enthalpie libre du système en évolution en fonction de l'avancement ξ , de n_0 et des potentiels chimiques que vous jugerez nécessaires. On approximera le mélange liquide par un mélange idéal.

2. Vers quel état d'équilibre évolue le système ? Calculer la grandeur ΔG entre l'état initial et l'état d'équilibre (en fonction de n_0 , R et T).

Résolution de problème : Du carbone graphite au carbone diamant

Le carbone existe à l'état solide sous deux variétés allotropiques principales que sont le carbone graphite et le carbone diamant.

Est-il possible de synthétiser du carbone diamant à partir de carbone graphite à $T = 298$ K par élévation de pression ?



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

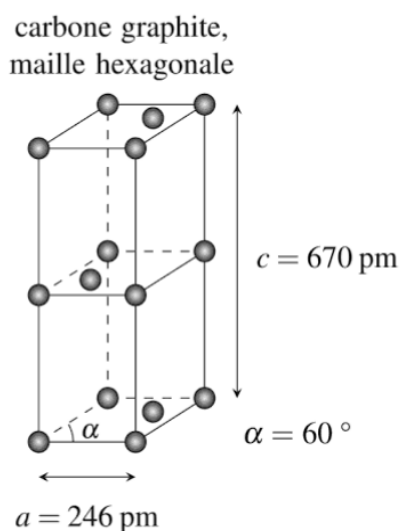
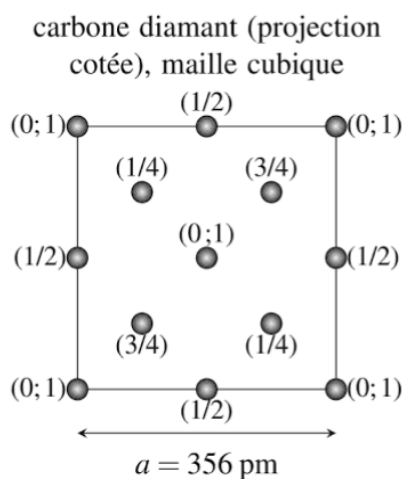
Données à 298K :

Espèce	$\Delta_f H^0$ / kJ.mol ⁻¹	S_m^0 / J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
C (graphite)	0	5,70
C (diamant)	1,90	2,40

Masse molaire du carbone : $M = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Nombre d'avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Structures du carbone diamant et du carbone graphite :



Les chiffres entre parenthèses indique la ou les positions des atomes sur une échelle de 1 (dans ce dernier cas, un point virgule sépare les deux chiffres).