

## TD 4.2. Application du 2nd principe à la transformation chimique

### Variation de fonction d'état d'un gaz parfait

A l'instant initial on met en contact  $n$  mole de gaz parfait à la température  $T_1$  avec un milieu extérieur de température extérieure constante  $T_0$  et de pression extérieure constante  $p_0$ .

- Déterminer sa capacité calorifique molaire à pression constante  $c_p$  en fonction de  $R$  et  $\gamma$ .
- Quel son état final ?
- Déterminer sa variation d'enthalpie entre l'état initial et final.
- Déterminer sa variation d'entropie entre l'état initial et final.
- Déterminer sa variation d'enthalpie libre entre son état initial et final.

### Potentiel chimique d'un gaz

Considérons tout d'abord un gaz est parfait.

- Donner l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait.
- En imaginant une transformation réversible re-calculer l'expression donnée ci-dessus et démontrer l'expression de l'activité d'un gaz parfait.

Considérons maintenant un modèle de gaz réel modélisant les molécules de gaz comme des sphères dures. On doit alors introduire le co-volume  $b$  dans l'équation d'état du gaz qui devient  $p(V - nb) = nRT$ .

- Déterminer l'expression du potentiel chimique de ce gaz réel.
- En déduire son activité.
- Pour quelle pression le rapport des deux activités est de 1,5 avec  $b = 39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et à température ambiante. Que peut-on en conclure sur le gaz présent dans une bouteille de camping-gaz ?

### Mélange de solutions

Le benzène et le toluène sont deux hydrocarbures aromatiques, liquide à  $25^\circ\text{C}$ , de formules brutes respectives  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_7\text{H}_8$ . Associées, les phases liquides forment un mélange qui peut être considéré comme idéal.

On réalise le mélange, à  $25^\circ\text{C}$ , de 234 g de benzène et de 184 g de toluène.

Données :  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Exprimer le potentiel chimique du benzène pur et du toluène pour sous 1 bar.

- Exprimer le même potentiel chimique du benzène liquide et du toluène liquide dans le mélange sous 1 bar.
- Déterminer la variation d'enthalpie libre lors du mélange de ces deux liquides à pression et température ambiante. En déduire si le benzène et le toluène sont miscible ou non.

## Synthèse de l'ammoniac et température d'inversion

La synthèse de l'ammoniac consiste à faire réagir du diazote avec du dihydrogène selon l'équilibre chimique d'équation  $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$

En vous servant des données thermodynamiques fournies.

- Déterminer la valeur de l'enthalpie standard de réaction à 25° C
- Déterminer la valeur de l'entropie standard de réaction à 25° C. Proposer une interprétation physique du signe de l'entropie standard de réaction.
- En déduire l'enthalpie libre standard de réaction à toute température.

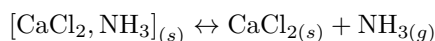
On définit la température d'inversion comme la température pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction s'annule.

- Calculer la température d'inversion de l'équilibre étudié. Proposer un sens physique à cette température.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 25° C et à 450° C. A laquelle de ces températures est-il préférable de réaliser la synthèse de l'ammoniac ?
- Industriellement, la synthèse est réalisée à 450° C. Pourquoi ce choix final ?

Composé	$\Delta_f H_i^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S_i^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
NH <sub>3(g)</sub>	-46,2	192,5
H <sub>2(g)</sub>	0	130,6
N <sub>2(g)</sub>	0	191,5

## Dissociation d'un complexe solide

Tous les gaz seront supposés parfaits. On considère l'équilibre de décomposition du complexe solide :



- On mesure la pression en ammoniac à l'équilibre  $P_{eq}$  en fonction de la température  $T$  et on obtient la relation  $\ln\left(\frac{P_{eq}}{P^o}\right) = 19,38 - \frac{9380}{T}$ . En déduire les valeurs de l'enthalpie standard  $\Delta_r H^o$  et de l'entropie standard  $\Delta_r S^o$  de la réaction, supposées indépendantes de la température. Le signe de  $\Delta_r S^o$  était-il prévisible ?
- Dans un réacteur initialement vide, on introduit 0,1 mol du complexe solide. La température  $T$  est fixée à 500 K et la pression  $P$  à 1 bar. L'équilibre chimique est-il atteint ? Quel est l'état final du système ?

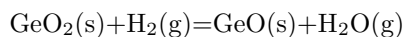
## Calculs de variance

Déterminer, en justifiant votre calcul, la variance pour les équilibres suivants (les solides sont non miscibles) :

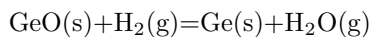
1.  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$
2.  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
3.  $\text{GeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Ge}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
4.  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ , si on part avec les réactifs en proportions stœchiométriques.
5.  $4\text{HCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{Cl}_2(\text{g})$ , si on démarre avec uniquement les réactifs, puis si on démarre uniquement avec les réactifs en proportions stœchiométriques.

## Détermination d'équilibres

On considère les réactions suivantes :



et



On opère à  $T = 1250 \text{ K}$ . La première réaction (équilibre 1) a alors pour constante d'équilibre  $K_1^\circ = 1,2$ . La deuxième (équilibre 2)  $K_2^\circ = 0,8$ . A  $T = 1250 \text{ K}$  constante, on introduit 1 mol de  $\text{GeO}_2$ , dans un récipient, initialement vide, de volume constant. On introduit alors progressivement  $n$  mole de dihydrogène.

1. Est-ce que la pression totale influe sur ces équilibres ?
2. Montrer que les deux équilibres ne peuvent exister simultanément dans le réacteur.
3. Montrer que l'équilibre 1 va s'établir en premier. Déterminer le nombre de moles de dihydrogène nécessaire pour consommer tout le  $\text{GeO}_2$ . Préciser alors la composition du mélange à cet instant.
4. Déterminer le nombre de mole de dihydrogène nécessaire pour que l'équilibre 2 puisse apparaître. Déterminer le nombre de moles de dihydrogène nécessaire pour consommer tout le  $\text{GeO}$ .