

# DM 02 : Thermodynamique

A rendre le vendredi 22/09/2017

## I) Création d'entropie

### 1. Préliminaires

Au cours d'une réaction chimique, le système réactionnel subit une transformation durant laquelle son entropie varie de  $\Delta S$ , son enthalpie de  $\Delta H$  et son enthalpie libre de  $\Delta G$ , et au cours de laquelle il échange une chaleur  $Q$  avec le thermostat.

On note par ailleurs  $S_{cr}$  l'entropie créée au cours du processus, qu'on appelle aussi parfois « création d'entropie », « entropie produite » ou « variation d'entropie de l'univers ».

**1.a.** Exprimer  $S_{cr}$  en fonction de  $\Delta S$ ,  $Q$  et  $T_0$ . Indiquer en quoi il s'agit d'un principe d'évolution.

**1.b.** Démontrer soigneusement que  $\Delta H=Q$ .

**1.c.** Exprimer  $\Delta G$  en fonction de  $T_0$  et  $S_{cr}$ . Que peut on dire du signe de  $\Delta G$  ?

### 2. Formation de HCl

Le système réactionnel est initialement constitué d'un mélange homogène de 1 mol de  $H_{2(g)}$  et de 1 mol de  $Cl_{2(g)}$ . Ces deux gaz réagissent selon la réaction :  $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} = 2HCl_{(g)}$  (1) pour laquelle on donne  $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S^\circ = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

**2.a.** Evaluer numériquement la constante d'équilibre  $K^\circ$  de (1) à 298 K à l'aide de la relation suivante :  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$ . Dans toute la suite, on suppose la réaction totale. Commenter.

**2.b.** Quelle est la variation d'enthalpie  $\Delta H$  du système réactionnel entre l'état initial et l'état d'équilibre ? Commenter son signe.

On rappelle que pour un mélange d'espèces physico-chimiques indexées par  $i$ , contenant une quantité de matière  $n_i$  de l'espèce  $i$ , l'enthalpie libre s'écrit  $G = \sum_i n_i \mu_i$ , où  $\mu_i$  désigne le potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans le mélange considéré.

**2.c.** Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique  $\mu_i$  d'un gaz parfait  $i$  dans un mélange idéal de gaz parfaits, à température  $T$ , à pression (totale)  $P = P^\circ$  en fonction de son potentiel chimique standard  $\mu_i^\circ(T)$ , de sa fraction molaire  $x_i$  en phase gazeuse, de  $T$  et  $P$ .

**2.d.** Calculer la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  du système réactionnel en fonction de  $\Delta_r G^\circ$ ,  $R$  et  $T_0$ . En déduire numériquement l'entropie créée  $S_{cr}$ , puis la variation d'entropie  $\Delta S$  du système.

Comparer  $\Delta S$  et  $S_{cr}$ .

### 3. Dissociation de $N_2O_{4(g)}$ 5/2

On envisage maintenant la réaction de dissociation sous  $P = P^\circ$  :  $N_2O_{4(g)} = 2NO_{2(g)}$  (2)

Le système réactionnel comprend initialement 1 mol de  $N_2O_{4(g)}$ . On donne les valeurs thermodynamiques suivantes (à 298 K) :

	$N_2O_{4(g)}$	$NO_{2(g)}$
$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	304	240
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	9,16	33,2

**3.a.** Calculer numériquement les enthalpie et entropie molaires standard de réaction de la réaction (2). Comparer l'entropie molaire standard de réaction à celle de la réaction (1). Interpréter physiquement. Calculer numériquement la constante d'équilibre de cette réaction.

**3.b.** Calculer numériquement l'avancement  $\xi$  de la réaction à l'équilibre. Déterminer les quantités de chaque gaz .

**3.c.** Exprimer  $\Delta H$  en fonction de  $\xi$  et  $\Delta_r H^\circ$  et l'évaluer numériquement. Interpréter physiquement.

**3.d.** Un calcul similaire à celui effectué en question **2.d.** conduit à une entropie créée  $S_{cr} = 3,1 \text{ J.K}^{-1}$  . Calculer numériquement  $\Delta S$  et le comparer à  $S_{cr}$  .

## II ) Le potentiel chimique

### 1 Préambule

Soit un système thermodynamique  $\Omega$ , on définit l'enthalpie libre de  $\Omega$  comme  $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$ , et on suppose que  $G$  est au moins deux fois dérivable sur l'ensemble des températures, pressions et compositions de  $\Omega$ .

**1.1** Exprimer la différentielle totale de  $G$ .

**1.2** En déduire l'expression du potentiel chimique  $\mu_i$  du composant  $i$ , puis de l'entropie  $S$  et du volume  $V$  du système  $\Omega$ .

**1.3** Démontrer la relation de Gibbs-Duhem.

**1.4** Que devient la relation précédente à  $T$  et  $P$  constants ? On donnera le résultat en fonction des fractions molaires  $x_i$ .

**1.5** Exprimer en le justifiant  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$  en fonction du volume molaire partiel du composant  $i$ .

### 2 Phase gazeuse

**2.1.1** Donner l'équation d'état du Gaz Parfait. On utilisera le volume molaire partiel  $V_m$  du gaz.

**2.1.2** Montrer que le potentiel chimique du gaz parfait peut s'écrire sous la forme :

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

On définit la fugacité  $f$  d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif  $\Psi$  par la pression de ce gaz :  $f = \Psi P$ . La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression  $P$ .

**2.2.1** Expliquer son origine physique de  $\Psi$  ? Dans quel(s) cas  $\Psi \rightarrow 1$  ?

**2.2.2** Que représente  $\mu^\circ(T)$  pour un gaz réel ?

Soit  $Z = \frac{PV_m}{RT}$  le facteur de compression d'un gaz.

**2.2.3** Calculer  $Z$  pour un gaz parfait.

**2.2.4** Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln \Psi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP$$

**2.2.5** Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein du gaz quand  $Z < 1$  ? Justifier. Vérifier la cohérence de la réponse si  $Z > 1$ .