Chapitre 2 : Description thermodynamique d'un système physico-chimique

Exercices de cours / Exemples d'application

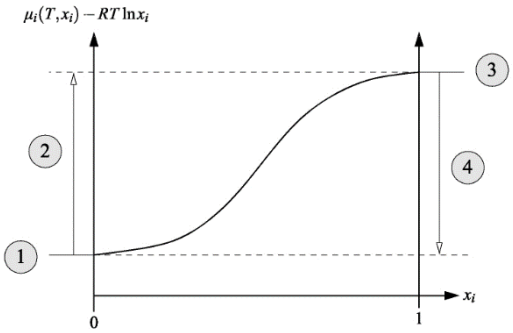
1. On considère un mélange liquide contenant plusieurs espèces A_i à une température T et sous une pression P . On donne ci-dessous la courbe représentant les variations de $Y = \mu_i (T , P) - RT \, Ln x_i$ en fonction de la fraction molaire x_i. On négligera l'influence de la pression .

a.En considérant comme état standard celui usuellement utilisé pour les mélanges , rappeler l'expression du potentiel chimique d'une espèce liquide dans un mélange idéal et dans un mélange réel .

b. On introduit un nouvel état de référence ; un état hypothétique où l'espèce A_i serait infiniment diluée extrapolé à $x_i = 1$ de telle sorte que son potentiel chimique s'exprime selon

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\infty x}(T,P) + RT\, Ln(\gamma_i^{\infty} x_i) \quad \text{avec} \quad \lim_{xi \to 0} \gamma_i^{\infty} = 1$$

Indiquer alors l'expression du potentiel chimique d'un soluté en solution infiniment diluée , en solution diluée .



c.Déterminer l'expression des ordonnées 1 et 3 . Donner l'expression des différences 2 et 4 .

---

2. Enthalpie réticulaire d'un solide cristallisé ionique

Pour l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , l'enthalpie réticulaire est par définition l'enthalpie de réaction associée à la réaction d'ont l'équation bilan s'écrit $Cr_2O_{3(s)} \rightarrow 2\, Cr^{3+}_{(g)} + 3\, O^{2-}_{(g)}$

Exprimer puis évaluer l'enthalpie réticulaire de $Cr_2O_{3(s)}$ en fonction des différentes grandeurs thermodynamiques fournies ci-dessous . On pourra utiliser un cycle .

Données

Enthalpie standard de formation de Cr_2O_3 solide $\Delta_f H° = -1145{,}8$ kJmol^{-1}

Enthalpie standard de fusion du chrome solide $\Delta_{fus} H° = 16{,}9$ kJmol^{-1}

Enthalpie standard de vaporisation du chrome : $\Delta_{vap} H° = 344 , 3$ kJmol^{-1}

Enthalpie standard de double attachement électronique à 0 K , associée à la réaction : $O_{(g)} + 2\, e \rightarrow O^{2-}_{(g)}$

$\Delta_{ae} H° = 638{,}7$ kJmol^{-1}

Enthalpie standard de dissociation du dioxygène $D_{O=O} = 493{,}6$ kJmol^{-1}

Enthalpie de triple ionisation à 0 K associée à la réaction $Cr_{(g)} \rightarrow Cr^{3+}_{(g)} + 3\, e$; $\Delta_{ion} H° (Cr) = 5135{,}8$ kJmol^{-1}

---

3. *L'urée est un composé organique de formule $(NH_2)_2CO$.* Exprimer puis évaluer l'enthalpie standard de formation de l'urée solide en utilisant les données à la fin de l'énoncé et en expliquant la méthode.

Expérimentalement, l'enthalpie standard de formation de l'urée solide a pour valeur $\Delta_f H°(\text{urée(s)}) = - 333{,}2$ kJ.mol^{-1}. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

Données :

Enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_s H°(C_{(gr)}) = 720$ kJ.mol^{-1}

Enthalpie standard de sublimation de l'urée : $\Delta_s H°(\text{urée}_{(s)}) = 110$ kJ.mol^{-1}

Liaison	H – H	C – N	N – H	C = O	O = O	N ≡N
Enthalpies de dissociation $\Delta_{dis} H°$ (en kJ.mol^{-1})	431	293	389	735	494	946

4.Ecrire l'équation-bilan de la réaction de combustion d'une mole d'alcane C_nH_{2n+2} ,exprimer littéralement en fonction des données fournies puis sous forme semi numérique son enthalpie standard $\Delta_rH°_{298}$ en fonction de n , en kJ mol^{-1}.
Données :

▪Enthalpies standard de formation à 298K , notées $\Delta_fH°$ en $kJmol^{-1}$

	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$C_{(g)}$
$\Delta_fH°$ ($kJmol^{-1}$)	- 330	-286	719

▪Enthalpies standard de dissociation à 298 K notées $\Delta_dH°$

	H – H	C – C	C – H
$\Delta_dH°$ ($kJmol^{-1}$)	431	360	418

---

5. Synthèse de l'éthanol selon $CH_2=CH_{2(g)} + H_2O_{(g)} = C_2H_5OH_{(g)}$
Industriellement cette synthèse est réalisée en phase gazeuse homogène à T = 400K .
Exprimer puis évaluer $\Delta_rG°$ (400K)
Données : Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298K

	$CH_2=CH_{2(g)}$	**$H_2O_{(g)}$**	**$C_2H_5OH_{(g)}$**
$\Delta_fH°$ ($kJmol^{-1}$)	**52,5**	**- 241,8**	**- 235,1**
$S°$ ($JK^{-1}mol^{-1}$)	**219,6**	**188,8**	**282,7**

Les réactifs étant introduits en proportions stoechiométriques , on appelle taux d'avancement noté τ , le rapport entre le nombre de moles d'éthanol formé sur le nombre de mole d'éthylène initial .
Exprimer Δ_rG , Δ_rS et Δ_rH en fonction des grandeurs standards , de τ , de P et T .