

TD 3 -Description thermodynamique d'un système physico chimique

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Donner les relations indiquant l'influence de la pression et de la température sur le potentiel chimique d'une espèce pure .

Calculer la différence des valeurs du potentiel chimique d'un corps pur à 298K selon que l'on prenne $P = 1 \text{ atm}$ ou $P = 1 \text{ bar}$ comme pression de référence dans les deux cas suivants :

1) cas d'un corps pur gazeux parfait

2) cas d'un corps pur condensé, par exemple l'eau liquide.

Q2. On considère un mélange liquide non idéal de deux constituants dont les quantités de matière sont notés n_1 et n_2 . Pour ce système l'enthalpie libre G s'exprime selon :

$$G = n_1 \left[G^\circ_1(T) + RT \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right] + n_2 \left[G^\circ_2(T) + RT \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right] + \frac{K n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

Etablir l'expression des potentiels chimiques des 2 constituants en fonction de T et des fractions molaires x_1 et x_2 .

Q3. Dans chaque cas ci-dessous donner l'expression du potentiel chimique de l'espèce indiquée. Tous les systèmes sont considérés sous la pression atmosphérique et à une température T voisine de 20°C

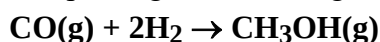
Système	Espèce	Système	Espèce
 Air contenu dans un ballon de baudruche	O_2	Solution aqueuse saturée en PbCl_2	Cl^-
Ecrou en inox*	Carbone		H_2O
	Fer	Mélange réactionnel obtenu à l'issue d'une estérification de rendement 67%**	Ester
			H_2O
			Acide

* Inox : alliage d'acier contenant au minimum 17% de chrome . Acier : alliage fer-carbone contenant moins de 1% de carbone .

** Réaction d'estérification réalisée à partir d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol selon $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

Q4. On considère un mélange binaire de gaz parfaits. Montrer, à partir de l'expression des potentiels chimiques que la relation de Gibbs – Duhem est vérifiée.

Q5. La synthèse du méthanol est réalisée en phase gazeuse homogène selon l'équation bilan :



Initialement seuls les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques , la pression totale P est fixée à $P = 156,5 \text{ bars}$ et la température est fixée à $T = 523\text{K}$.

On considère l'état du système chimique pour lequel l'avancement de la réaction est ξ .

Exprimez l'enthalpie libre du système dans cet état en fonction de T , P et ξ moyennant une hypothèse que l'on précisera.

Q6.

1. Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur. Préciser la signification de tous les termes.

2. On considère un gaz réel pour lequel l'équation d'état s'écrit : $P(V-nb) = nRT$

n : nombre de moles, b est une constante.

On cherche à exprimer son potentiel chimique en fonction de la température et de la pression.

2a. En utilisant l'influence de la pression sur le potentiel, établir l'expression du potentiel chimique du gaz

2b. On souhaite utiliser le même état standard que pour un gaz parfait de façon à ce que ce potentiel puisse s'exprimer sous la forme $\mu_{\text{reel}}(T, P) = \mu_{\text{GP}}^{\circ}(T) + RT \ln a$

avec a : activité du gaz réel que l'on exprimera sous la forme $a = \gamma P/P^{\circ}$

Donner la signification de γP .

Préciser la valeur vers laquelle doit tendre le coefficient γ lorsque la pression du gaz P tend vers des valeurs très faibles.

En déduire l'expression du coefficient γ et faire l'application numérique pour $b = 39 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $P = 1000 \text{ bar}$ et $T = 1000 \text{ K}$

Q7. L'urée est un composé organique de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. 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 $\Delta_f H^{\circ}(\text{urée(s)}) = -333,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

Données :

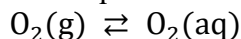
Enthalpie standard de sublimation du carbone : $\Delta_s H^{\circ}(\text{C}_{(\text{gr})}) = 720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

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

II-Exercices

Exercice 1 : De l'eau liquide est en contact avec l'air à 298 K à la pression $P = P^{\circ} = 1,0 \text{ bar}$. On étudie l'équilibre de solubilité ci-dessous, de constante d'équilibre K° .



L'oxygène présent dans l'air peut être considéré comme un gaz parfait, l'oxygène dissous dans l'eau peut être considéré comme une solution idéale diluée.

Données à 298 K concernant les potentiels chimiques standards

- $\mu^{\circ}(\text{O}_2, \text{aq}) = 12,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\mu^{\circ}(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Exprimer le potentiel chimique du dioxygène gazeux $\mu(\text{O}_2, \text{g})$ en fonction de $\mu^{\circ}(\text{O}_2, \text{g})$ et de la pression partielle $P(\text{O}_2)$ et de la pression standard P° .
- Exprimer le potentiel chimique du dioxygène dissous $\mu(\text{O}_2, \text{aq})$ en fonction de $\mu^{\circ}(\text{O}_2, \text{aq})$ et de la concentration en quantité de matière $[\text{O}_2(\text{aq})]$ et la concentration standard $c^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Calculer la solubilité du dioxygène dans l'eau pure à 298 K.

Exercice 2 :

On considère un mélange binaire de benzène (composé 1, coefficient d'activité γ_1) et de tétrachlorure de carbone (composé 2, coefficient d'activité γ_2). On travaille ici à température et pression constantes.

1. Justifier que ces deux molécules peuvent se mélanger en toutes proportions dans l'état liquide.

2. En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, expliciter la relation différentielle entre $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ et x_2 la fraction molaire de CCl_4 .

3. Le coefficient d'activité du benzène suit approximativement la relation :

$$\ln \gamma_1 = 0,13x_2^2$$

Quel est l'état de référence choisi dans ce cas pour le benzène ?

4. Exprimer γ_2 pour CCl_4 pris dans le même état de référence, en fonction de x_2 puis en fonction de x_1 .

5. On introduit un nouvel état de référence : état infiniment dilué, on note μ_i^{∞} le potentiel chimique standard de l'espèce se trouvant dans cet état.

Le potentiel chimique de l'espèce i se trouvant dans un mélange s'exprime alors sous la forme

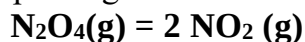
$$\mu_i(T, P, \text{mélange}) = \mu_i^{\infty}(T) + RT \ln(\gamma_i^{\infty} x_i)$$

$$\text{Avec } \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{\infty} = 1$$

$$x_i \rightarrow 0$$

Exprimer γ_2^{∞} pour CCl_4 en fonction de x_2 puis en fonction de x_1 .

Calculer au premier ordre en x_2 les valeurs de γ_2 et γ_2^{∞} pour CCl_4 infiniment dilué dans le benzène. Commenter.

Exercice 3 : On considère l'équilibre en phase gazeuse :

On étudie la décomposition de 1,00 mole de $N_2O_4(g)$ en dioxyde d'azote gazeux. On admet que la réaction a lieu sous une pression totale constante de 1,00 bar et à une température de 298 K.

1. Exprimer le potentiel chimique de ces deux constituants en fonction de leur pression partielle puis en fonction de l'avancement de la réaction ξ .

2- Exprimer l'enthalpie libre G du système réactionnel lorsque l'avancement de la réaction de dissociation est ξ . On écrira le résultat sous la forme

$$G = f(T) + \xi(\Delta_r G^\circ + RT \cdot g(\xi))$$

où $f(T)$ est une fonction de la température T et $g(\xi)$ est une fonction de ξ , et $\Delta_r G^\circ$ l'enthalpie libre standard de réaction. Expliciter $f(T)$ et $g(\xi)$.

3. En déduire l'expression de la dérivée partielle $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

Donner $G(\xi = 0)$ et $G(\xi = 1,00 \text{ mol})$.

4. Calculer ξ pour $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$, à quel état du système est associée cette valeur ?

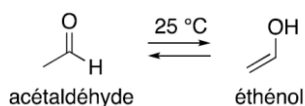
II7- A partir des données précédemment établies, donner l'allure de la courbe représentant G en fonction de l'avancement ξ .

Données :

Enthalpies libres standard de formation : $\Delta_f G^\circ(NO_2) = 51,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f G^\circ(N_2O_4) = 97,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Exercice 4 :

À 25 °C, on considère l'équilibre tautomérique entre l'acétaldéhyde et sa forme énol, l'éthénol dont l'équation bilan s'écrit :



Calculer la valeur de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cet équilibre à l'aide des données des enthalpies standard de dissociation de liaison.

Enthalpies standard de dissociation de liaison

Liaisons	C-C	O-H	C-H	C-O	C=C	C=O
Énergie (kJ·mol ⁻¹)	360	355	395	460	630	735

Exercice 5 :

1. En utilisant l'enthalpie standard de la réaction de combustion de l'acroléine, exprimer son enthalpie standard de formation à 25°C

2. A partir des données fournies, proposer une autre méthode de détermination de l'enthalpie standard de réaction de l'acroléine à 25°C.

Comparer les valeurs obtenues selon les deux méthodes, conclure.

Données :

• acroléine ou prop-2-énal $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$

A 25°C et sous une pression de 1 bar l'acroléine est liquide.

- Enthalpies standard de formation : $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2 \text{ g}) = -393 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O l}) = -286 \text{ kJmol}^{-1}$
- Enthalpies standard de la réaction de combustion de l'acroléine liquide : $\Delta_c H^\circ_{298} = -1628,5 \text{ kJmol}^{-1}$
- Vaporisation de l'acroléine $\Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}(\text{acroléine}) = 20,9 \text{ kJmol}^{-1}$
- Sublimation du graphite : $\Delta_{\text{sub}} H^\circ_{298}(\text{graphite}) = 717,7 \text{ kJmol}^{-1}$
- Energies de liaison moyennes à 298 K en kJmol⁻¹ :

$$E_{\text{H-H}} = 434,7 \quad E_{\text{O=O}} = 494,9 \quad E_{\text{C-H}} = 413,8 \quad E_{\text{C-C}} = 346,9 \quad E_{\text{C=C}} = 614,5 \quad E_{\text{C=O}} = 727,3$$