

TD 3 -Le potentiel 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 .

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = V_m^* \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_P = -S_m^*$$

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.

Pour un GP pur , $\mu^*(T, P) = \mu_{ref}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right)$

Si la pression de reference est fixée à un bar , $\mu_{ref} = \mu^*(T, P = 1 \text{ bar}) = \mu^\circ(T)$

Si la pression de reference est fixée à une atm , $\mu_{ref} = \mu^*(T, P = 1 \text{ atm})$

D'autre part $\mu^*(T, P = 1 \text{ atm}) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P=1 \text{ atm}}{P^\circ=1 \text{ bar}}\right)$

Ainsi $\mu^*(T, P, \text{ avec } P_{ref} = 1 \text{ bar}) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$

$$\begin{aligned} \mu^*(T, P, \text{ avec } P_{ref} = 1 \text{ atm}) &= \mu^*(T, P = 1 \text{ atm}) + RT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}=1 \text{ atm}}\right) \\ &= \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P=1 \text{ atm}}{P^\circ=1 \text{ bar}}\right) + RT \ln\left(\frac{P}{P_{ref}=1 \text{ atm}}\right) \end{aligned}$$

D'où $\Delta\mu = 0$

Pour l'eau pure liquide , $\mu_l^*(T, P) = \mu_l^*(T, P^\circ) + V_m(P - P^\circ)$

Ainsi $\Delta\mu = V_m(P_{ref=1 \text{ atm}} - P_{ref=1 \text{ bar}})$

$$V_m = 18 \text{ mLmol}^{-1} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1} \quad \Delta\mu = 18 \cdot 10^{-6} (101325 - 100000) = 0,024 \text{ J/mol}$$

Ecart négligeable

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 :

$$G = n_1 \left[G_1^\circ + RT \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \right] + n_2 \left[G_2^\circ + RT \ln\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \right] + \frac{K n_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

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

► **Revenir à la définition :** $\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2}$ et $\mu_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1}$

Pour déterminer μ_1 il suffit donc de dériver l'expression de G fournie en considérant les paramètres T, P et n_2 constants :

$$\mu_1 = \left(G_1^\circ + RT \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \right) + n_1 \left(\frac{RT}{n_1} - \frac{RT}{n_1 + n_2} \right) - n_2 \frac{RT}{n_1 + n_2} + K n_2 \frac{(n_1 + n_2) - n_1}{(n_1 + n_2)^2}$$

$$\mu_1 = \left(G_1^\circ + RT \ln \left(\frac{n_1}{n_1+n_2} \right) \right) + \frac{Kn_2^2}{(n_1+n_2)^2} \quad \text{Et de même} \quad \mu_2 = \left(G_2^\circ + RT \ln \left(\frac{n_2}{n_1+n_2} \right) \right) + \frac{Kn_1^2}{(n_1+n_2)^2}$$

Soit, en introduisant les fractions molaires :

$$\boxed{\mu_1 = G_1^\circ + RT \ln(x_1) + Kx_2^2} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu_2 = G_2^\circ + RT \ln(x_2) + Kx_1^2}$$

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 ₂ O
	Fer	Mélange réactionnel obtenu à l'issue d'une estérification de rendement 67%**	Ester
			H ₂ O
			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 éthanóique et d'éthanol selon $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

► L'intérêt de cet exercice est de se questionner sur la nature du système pour chaque cas et de retrouver à quel cas de figure il correspond

■ Air contenu dans un ballon de baudruche : mélange de gaz supposé parfaits et mélange idéal :

$$\mu(\text{O}_2, T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} \right) \quad \text{et} \quad P(\text{O}_2) = 0,20 P_{\text{atm}}$$

■ Solution aqueuse saturée en PbCl₂ :

l'eau constitue le solvant : $\mu_{\text{eau}} \approx \mu_{\text{eau pure}}^\circ(T)$

Cl⁻ est un soluté : $\mu(\text{Cl}^-) \approx \mu_{\text{Cl}^-}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^\circ} \right)$ et $[\text{Cl}^-] = 2s$

■ Mélange réactionnel obtenu à l'issue d'une estérification de rendement 67%

Il s'agit ici d'un mélange où les différentes espèces sont en quantités équivalentes : on utilise l'expression du potentiel pour un mélange : l'état de référence est l'espèce pure et l'activité est égale à la fraction molaire si le mélange est idéal .

$$\mu_{\text{eau}}(T, P) \approx \mu_{\text{eau}}^{*\circ}(T) + RT \ln(x_{\text{eau}}) \quad \mu_{\text{ester}}(T, P) \approx \mu_{\text{ester}}^{*\circ}(T) + RT \ln(x_{\text{ester}})$$

$$\mu_{\text{acide}}(T, P) \approx \mu_{\text{acide}}^{*\circ}(T) + RT \ln(x_{\text{acide}})$$

Avec $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = 0,67 n_0$ $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 0,33 n_0$

$$x_{\text{ester}} = x_{\text{eau}} = 0,67/2 \quad , \quad x_{\text{acide}} = x_{\text{alcool}} = 0,33/2$$

■ Ecrou en inox

Le carbone étant en quantité faible par rapport au fer, l'inox peut être décrit comme une solution de carbone dans le fer : carbone=soluté et fer = solvant .

$$\mu_{\text{fer}} \approx \mu_{\text{fer pure}}^\circ(T)$$

$$\mu(\text{C}) \approx \mu_{\text{C}}^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{[\text{C}]}{c^\circ} \right)$$

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.

Pour le mélange idéal de gaz parfaits, les potentiels chimiques s'expriment selon :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_1}{P^\circ}\right) = \mu_1^\circ(T) + RT \ln(x_1) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \mu_1^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{n_1}{n_1+n_2}\right) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_2}{P^\circ}\right) = \mu_2^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{n_2}{n_1+n_2}\right) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

On différencie ces expressions en considérant T et P constantes :

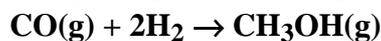
$$d\mu_1 = RT\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1+n_2}\right)dn_1 - RT\frac{dn_2}{n_1+n_2} \quad \text{et} \quad d\mu_2 = RT\left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1+n_2}\right)dn_2 - RT\frac{dn_1}{n_1+n_2}$$

$$D'où \quad n_1d\mu_1 + n_2d\mu_2 = RT\left(\frac{n_1}{n_1} - \frac{n_1}{n_1+n_2}\right)dn_1 - RT\frac{n_1dn_2}{n_1+n_2} + RT\left(\frac{n_2}{n_2} - \frac{n_2}{n_1+n_2}\right)dn_2 - RT\frac{n_2dn_1}{n_1+n_2}$$

$$n_1d\mu_1 + n_2d\mu_2 = RT\left(\frac{n_1}{n_1} - \frac{n_1}{n_1+n_2} - \frac{n_2}{n_1+n_2}\right)dn_1 + RT\left(-\frac{n_1}{n_1+n_2} + \frac{n_2}{n_2} - \frac{n_2}{n_1+n_2}\right)dn_2$$

$$n_1d\mu_1 + n_2d\mu_2 = 0 \quad , \text{ cqfd}$$

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 bars et la température est fixée à T = 523K.

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.

1) Expression de G ?

La réaction considérée se déroule en phase gazeuse homogène.

Dans les conditions retenues, le système est un mélange, l'enthalpie libre peut s'exprimer par **la relation d'Euler** $G = \sum n_i \mu_i$

2) Expression des potentiels chimiques ?

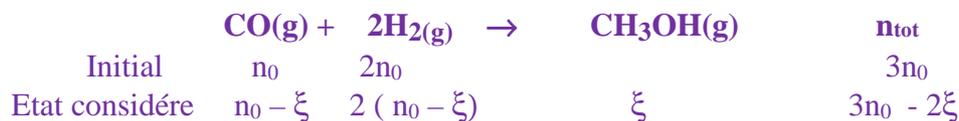
Hypothèse : ce mélange gazeux est un mélange idéal de gaz parfaits.

Pour chacun des constituants, le potentiel chimique s'exprime selon :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) \text{ soit encore}$$

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

► il faut déterminer la quantité de matière de chacun des constituants : on dresse un bilan de matière en fonction de ξ



On obtient :

$$G = (n_0 - \xi)\mu_{\text{CO}} + 2(n_0 - \xi)\mu_{\text{H}_2} + \xi\mu_{\text{met}}$$

$$G = (n_0 - \xi) \left[\mu_{\text{CO}}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{n_0 - \xi}{3n_0 - 2\xi}\right) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right]$$

$$+ 2(n_0 - \xi) \left[\mu_{\text{H}_2}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{2(n_0 - \xi)}{3n_0 - 2\xi}\right) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right]$$

$$+ \xi \left[\mu_{\text{met}}^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{\xi}{3n_0 - 2\xi}\right) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \right]$$

$$G = n_0 \mu_{\text{CO}}^\circ(T) + 2n_0 \mu_{\text{H}_2}^\circ(T) + \xi (\mu_{\text{met}}^\circ(T) - \mu_{\text{CO}}^\circ(T) - 2\mu_{\text{H}_2}^\circ(T)) + (3n_0 - 2\xi) RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) + 2(n_0 - \xi) RT \ln \left(\frac{2(n_0 - \xi)}{3n_0 - 2\xi} \right) + (n_0 - \xi) RT \ln \left(\frac{n_0 - \xi}{3n_0 - 2\xi} \right) + \xi RT \ln \left(\frac{\xi}{3n_0 - 2\xi} \right)$$

Remarque : (cf chapitre 3) si l'état final est un état d'équilibre, on a $\Delta_r G = 0$ et $\Delta_r G = \mu_{\text{met}} - \mu_{\text{CO}} - 2\mu_{\text{H}_2}$
On en déduit :

$$G = (n_0 - \xi) \mu_{\text{CO}} + 2(n_0 - \xi) \mu_{\text{H}_2} + \xi \mu_{\text{met}} = n_0 \mu_{\text{CO}} + 2n_0 \mu_{\text{H}_2} + \xi (\mu_{\text{met}} - \mu_{\text{CO}} - 2\mu_{\text{H}_2}) = n_0 \mu_{\text{CO}} + 2n_0 \mu_{\text{H}_2}$$