

TD -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 .

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 :

$$G = n_1 \left[G^\circ_1(T) + RT \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \right] + n_2 \left[G^\circ_2(T) + RT \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \right] + \frac{Kn_1n_2}{n_1 + n_2}$$

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

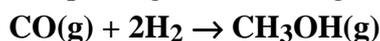
Système	Espèce	Système	Espèce
 Air contenu dans un ballon de baudruche	O_2	Solution aqueuse saturée en PbCl_2	Cl^-
Ecrou en inox*	Carbone		H_2O
	Fer	Mélange réactionnel obtenu à l'issue d'une estérification de rendement 67% **	Ester
			H_2O
			Acide

* 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 éthanóique et d'éthanol selon $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

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 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.

II-Exercices

Exercice 1 :

On considère un mélange binaire idéal à l'état liquide.

Montre que pour chaque espèce du mélange, si on se place à une température fixée T pour laquelle l'équilibre est établi entre phase liquide et phase vapeur, on a pour toutes les espèces :

$$P_i = x_i^l P_i^{sat}$$

Exercice 2

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 $\mu_{reel}(T, P) = \mu_{GP}^\circ(T) + RT \ln a$

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 $T = 1000 \text{ K}$

Exercice 3 : On considère un amalgame liquide de cadmium.

Sous la pression atmosphérique et pour une température $t = 20^\circ\text{C}$, les variations de l'activité du mercure dans cet amalgame en fonction de la fraction molaire x en mercure sont représentées sur le graphe ci contre

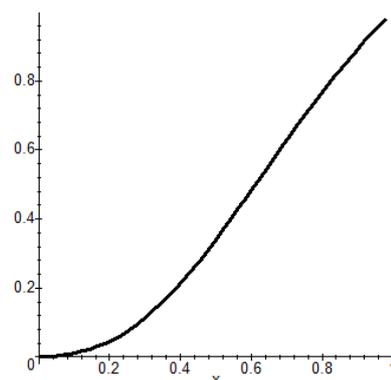
1) L'amalgame est-il un mélange idéal ?

On désigne par μ_{Hg}^{id} le potentiel chimique du mercure dans l'amalgame assimilé à un mélange idéal, la température et la pression restant inchangées.

On s'intéresse à l'écart entre les deux potentiels : $Y = \mu_{\text{Hg}} - \mu_{\text{Hg}}^{id}$

2. Cet écart dépend-il de la composition de l'amalgame ? Cet écart a-t-il une valeur positive ou négative ?

3. Evaluer Y pour $x = 0,5$



Exercice 4 : Grandeurs de mélange et d'excès. Solubilité de POM**Données numériques:**

Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Masses atomiques (g mol^{-1}): H : 1 C : 12 N : 14 O : 16

Masse molaire du POM: 154 g mol^{-1} .

Notation	ACN	DCE	ADM
Formule	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{CH}_3$
Masse volumique g cm^{-3}	0,772	1,234	0,914

Le POM est un solide à la température ordinaire. On se propose d'étudier sa solubilité dans trois solvants: acétonitrile (noté ACN), le 1,2-dichloroéthane (DCE), l'acétate de méthyle (ADM) et d'en tirer des renseignements sur les interactions soluté-solvant correspondantes. Dans les trois cas, les deux constituants du mélange liquide, qui est homogène, seront affectés respectivement des indices 1 pour le solvant et 2 pour le soluté; leur miscibilité à l'état solide sera supposée nulle.

Dans tout le problème, on suppose que la pression est constante.

Une solution saturée de POM dans un solvant est considérée comme un mélange liquide homogène. Ce mélange n'existe que par la présence d'interactions entre les molécules qui la forment. Le calcul exact du potentiel chimique des constituants est donc généralement impossible et nécessite différentes approximations.

On suppose que, pour la solution saturée considérée comme un mélange, le potentiel chimique d'un constituant i peut s'écrire sous la forme :

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

où γ_i est son coefficient d'activité.

Pour chaque constituant ($i = 1, 2$) la quantité de matière, mesurée en moles, sera notée n_i , la fraction molaire x_i , et l'activité $a_i = \gamma_i x_i$, où γ_i est le coefficient d'activité.

1. Pour une solution de POM dans un solvant, de quelles variables à priori dépendent les coefficients d'activité γ_i ($i = 1, 2$) ?

A T et P fixées, établir les relations suivantes :

$$\frac{n_1}{\gamma_1} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} + \frac{n_2}{\gamma_2} \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{n_1}{\gamma_1} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} + \frac{n_2}{\gamma_2} \left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} = 0$$

Soit G l'enthalpie libre de la solution réelle, G_0 celle d'une solution fictive contenant les mêmes quantités de matière mais dont les constituants se comporteraient comme s'ils étaient chacun à l'état pur. On appelle *enthalpie libre de mélange* la quantité $\Delta G_m = G - G_0$.

2. Exprimer ΔG_m en fonction de n_1 , n_2 , a_1 , a_2 et T dans le cas général; donner la valeur ΔG_m^* de ΔG_m pour un mélange idéal et en déduire l'écart $\Delta G_e = \Delta G_m - \Delta G_m^*$ appelé enthalpie libre d'excès.

3. Exprimer de même l'enthalpie de mélange ΔH_m l'enthalpie d'excès ΔH_e , l'entropie de mélange ΔS_m et l'entropie d'excès ΔS_e . Comparer ΔH_m à ΔH_e

4. Une solution est dite régulière si l'entropie d'excès est nulle pour toute composition (à température et pression fixées). Montrer que le coefficient d'activité γ_i de chaque constituant vérifie dans ce cas la relation

$$RT \ln \gamma_i = K_i (x_1, x_2) \quad K_i (x_1, x_2) \text{ est indépendant de } T$$

5. Les solubilités s_2 , en grammes par litre de solvant, du POM dans l'ACN, le DCE et l'ADM sont respectivement de 71,7, 68,4 et 9,3 à 302,8 K à la pression standard.

À l'aide des données numériques, calculer les fractions molaires x_2 correspondantes.

On admet que lorsque l'équilibre de solubilisation est établi à la température T et sous une pression totale fixée à 1 bar, les potentiels chimiques du POM à l'état solide et en solution sont égaux.

6. En introduisant la chaleur latente molaire de fusion L_f (supposée constante) du POM et sa température de fusion T_f , montrer qu'il existe une relation simple entre la température T d'équilibre hétérogène et l'activité a_2 du POM dans la phase liquide saturée.

En solution saturée dans le DCE, on détermine pour le POM $\gamma_2=8,59 \cdot 10^{-3}$, en déduire le coefficient d'activité du POM dans une solution saturée avec l'ACN et l'ADM comme solvants.