

---

**TD 2 - Description thermodynamique /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 référence est fixée à un bar ,  $\mu_{ref} = \mu^*(T, P = 1 \text{ bar}) = \mu^\circ(T)$

Si la pression de référence 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 :

$$G = n_1 \left[ G_1^\circ + RT \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \right] + n_2 \left[ G_2^\circ + RT \ln\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) \right] + \frac{Kn_1 n_2}{n_1 + n_2}$$

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  $\mu_1$  il suffit donc de dériver l'expression de  $G$  fournie en considérant les paramètres  $T, P$  et  $n_2$  constants :

$$\mu_1 = \left( G_1^\circ + RT \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}\right) \right) + n_1 \left( \frac{RT}{n_1} - \frac{RT}{n_1 + n_2} \right) - n_2 \frac{RT}{n_1 + n_2} + Kn_2 \frac{(n_1 + n_2) - n_1}{(n_1 + n_2)^2}$$

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

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 <sub>2</sub>	Solution aqueuse saturée en PbCl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
Ecrou en inox*	Carbone		H <sub>2</sub> O
	Fer	Mélange réactionnel obtenu à l'issue d'une estérification de rendement 67%**	Ester
			H <sub>2</sub> 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 éthanoïque et d'éthanol selon  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

► 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 PbCl<sub>2</sub> :

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

Cl<sup>-</sup> 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 .

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

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

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 :**

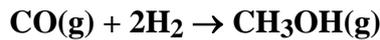
$$d\mu_1 = RT\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1+n_2}\right)dn_1 - RT\frac{dn_2}{n_1+n_2} \quad \text{et} \quad d\mu_2 = RT\left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1+n_2}\right)dn_2 - RT\frac{dn_1}{n_1+n_2}$$

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

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

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

**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  $\xi$  .

Exprimez l'enthalpie libre du système dans cet état en fonction de T , P et  $\xi$  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 ?

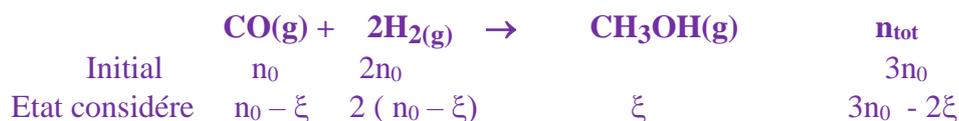
Hypothèse : ce mélange gazeux est un mélange idéal de gaz parfaits .

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

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

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

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



**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 :

$$G = (n_0 - \xi)\mu_{CO} + 2(n_0 - \xi)\mu_{H_2} + \xi\mu_{met} = n_0\mu_{CO} + 2n_0\mu_{H_2} + \xi(\mu_{met} - \mu_{CO} - 2\mu_{H_2}) = n_0\mu_{CO} + 2n_0\mu_{H_2}$$

**Q6.**

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.

- a. En utilisant l'influence de la pression sur le potentiel, établir l'expression du potentiel chimique du gaz  
 b. 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  $\gamma P$ .

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

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

a. Pour un gaz pur, le potentiel chimique vérifie  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{P,n} = V_m$

A partir de l'équation d'état, on obtient :  $V_m = \frac{RT}{P} + b$

On procède alors à l'intégration, à température fixée,

$$\int_{P^\circ}^P \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP = \int_{P^\circ}^P \left(\frac{RT}{P} + b\right) dP: \quad \mu(T, P) = \mu(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + b(P - P^\circ)$$

$\mu(T, P^\circ)$  est le potentiel chimique du gaz de Van der Waals à  $T$  et sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$ , soit avec les notations imposées  $\mu(T, P^\circ) = \mu^\circ(T)$

D'où  $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + b(P - P^\circ)$

b. La grandeur  $\gamma P$  est la fugacité est telle que  $\mu(T, P) = \mu^{GP}(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right)$ ;  $\gamma$  est le coefficient de fugacité : le comportement du gaz réel est comparé à celui du gaz parfait

Signification physique de la fugacité :

*La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède sous la pression  $P$  »*

*Soit encore*

*La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz, s'il était parfait, pour que son comportement soit le même que celui qu'il possède sous la pression  $P$  »*

Par identification des deux expressions, il vient

$$\mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + b(P - P^\circ) = \mu^{GP}(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right) \text{ soit}$$

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

D'autre part à faibles pressions (c'est-à-dire lorsque  $P \rightarrow 0$ ) le comportement du gaz réel tend vers celui du gaz parfait

Ainsi lorsque  $P \rightarrow 0$ , on doit avoir  $f \rightarrow P$ , soit encore  $\gamma \rightarrow 1$  et donc  $\ln\left(\frac{f}{P}\right) \rightarrow 0$

Par conséquent, quand  $P \rightarrow 0$   $\mu^\circ(T) + b(P - P^\circ) - \mu^{GP}(T, P^\circ) \rightarrow 0$

Et quand  $P \rightarrow 0$   $\mu^\circ(T) + b(P - P^\circ) - \mu^{GP}(T, P^\circ) \rightarrow \mu^\circ(T) - bP^\circ - \mu^{GP}(T, P^\circ)$

On en déduit  $\mu^\circ(T) - bP^\circ - \mu^{GP}(T, P^\circ) = 0$

Finalement, en introduisant l'expression de  $\mu^\circ(T)$  dans l'expression obtenue en a1), on obtient  $\mu(T, P) =$

$$\mu^{GP}(T, P^\circ) + bP^\circ + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + b(P - P^\circ) \text{ ou}$$

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

On en déduit  $RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + bP = RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right)$  et  $f = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$  et  $\gamma = \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$

A.N : revenir aux unités de base,  $b = 39.10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\gamma = 1,59$$