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

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

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 :

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

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

Soit , en introduisant les fractions molaires :

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

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_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 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

► 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_2 :

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 .

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

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

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 :

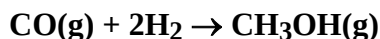
$$d\mu_1 = RT\left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_1+n_2}\right)dn_1 - RT\frac{dn_2}{n_1+n_2} \quad \text{et} \quad d\mu_2 = RT\left(\frac{1}{n_2} - \frac{1}{n_1+n_2}\right)dn_2 - RT\frac{dn_1}{n_1+n_2}$$

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

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

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

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

	CO(g)	+	2H ₂ (g)	→	CH ₃ OH(g)		n _{tot}
Initial	n ₀		2n ₀				3n ₀
Etat considéré	n ₀ - ξ		2 (n ₀ - ξ)		ξ		3n ₀ - 2 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 :

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

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 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 $T = 1000 \text{ K}$

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

b. La grandeur γP est la fugacité est telle que $\mu(T, P) = \mu^{GP}(T, P^\circ) + RT \ln\left(\frac{f}{P^\circ}\right)$; γ 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, $b = 39.10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

$$\gamma = 1,59$$

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 $\Delta_f H^\circ(\text{urée(s)}) = -333,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Commenter la différence observée avec la valeur calculée précédemment.

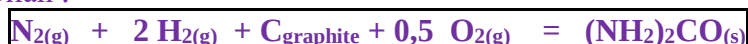
Données :

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

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

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

1 (Mines Ponts 2016) Par définition, l'enthalpie standard de formation de l'urée solide à 25°C est associée à la réaction d'équation bilan :

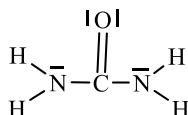


Cette réaction est décomposée de façon à utiliser les données fournies. (règle de Hess)

Par ailleurs les enthalpies standard de dissociation doivent faire penser à la réaction d'atomisation :

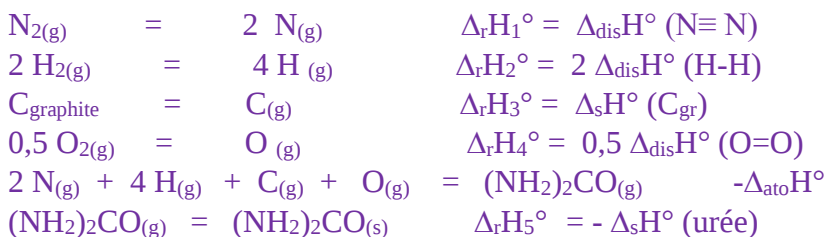


En utilisant « la » formule de Lewis:



$$\Delta_{\text{ato}} H^\circ = 4 \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{N-H}) + 2 \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{C-N}) + \Delta_{\text{dis}} H^\circ (\text{C=O}) = 2877 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Finalement

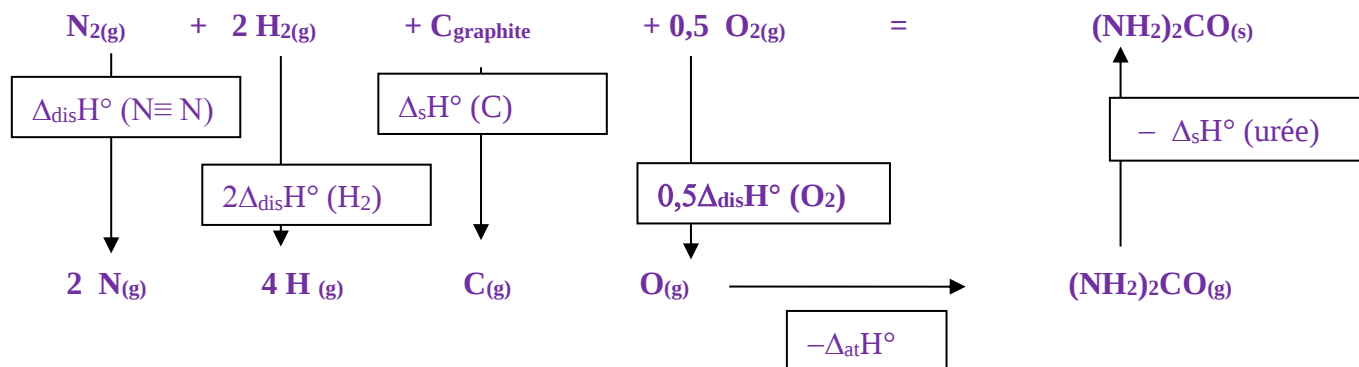


$$\Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = \Delta_{\text{r}}\text{H}_1^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_2^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_3^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_4^\circ - \Delta_{\text{ato}}\text{H}^\circ + \Delta_{\text{r}}\text{H}_5^\circ$$

$$\boxed{\Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ = -212 \text{ kJmol}^{-1}}$$

Remarques : $\Delta_{\text{atom}}\text{H}^\circ = 2877 \text{ kJmol}^{-1}$

☞ Il est conseillé d'utiliser un cycle enthalpique



$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{r}}\text{H}^\circ &= \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{N}\equiv\text{N}) + 2 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{H}-\text{H}) + \Delta_{\text{s}}\text{H}^\circ (\text{C}_{\text{gr}}) + 0,5 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{O}=\text{O}) - 4 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{N}-\text{H}) - 2 \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{C}-\text{N}) \\
 &- \Delta_{\text{dis}}\text{H}^\circ (\text{C}=\text{O}) - \Delta_{\text{s}}\text{H}^\circ (\text{urée})
 \end{aligned}$$

Le calcul précédent est basé sur une structure de Lewis avec des liaisons localisées mais cette dernière ne modélise pas tout à fait correctement la structure réelle puisqu'il existe des formes mésomères, d'où la différence entre la valeur calculée à partir du modèle et la valeur réelle mesurée.

L'écart relatif entre les deux valeurs $(333,2 - 212) / 333,2 = \underline{\underline{36\%}}$ n'est pas négligeable : cet exemple montre bien l'influence des formes mésomères.