

# Potentiel Chimique ( $\mu$ ).

Potentiel chimique d'un corps pur:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad \rightarrow \text{enthalpie libre molaire}$$

$$G = H - TS \quad \rightarrow \quad \frac{G}{n} = \frac{H}{n} - T \frac{S}{n}$$

$$\mu = G_m = H_m - T S_m$$

$H_m$  : enthalpie molaire

$S_m$  : entropie molaire

\*  $dG = V dP - S dT \rightarrow$  on divise par  $n$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{à } T = \text{cte} \\ dG = V dP \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{à } P = \text{cte} \\ dG = -S_m dT \end{array} \right.$$

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T$$

$$S = \left. -\frac{\partial G}{\partial T} \right|_P$$

$$V_m = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T$$

$$S_m = \left. -\frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P$$

Rg  $\Delta_r G^\circ = 2,3 - 3T \ln T + \ln P.$

1) Donner l'expression de  $\Delta_r S^\circ$ .

on a  $\Delta_r S^\circ = \left. -\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right|_P$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= - \left[ -3 \left( \ln T - 3T \times \frac{1}{T} \right) \right] \\ &= - (-3 \ln T - 3) \end{aligned}$$

$$\Delta_r S^\circ = 3 + 3 \ln T$$

2) Déduire  $\Delta_r H^\circ$ .

on a  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

$$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

gaz :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad / P^0 = 1 \text{ atm}$$

phase condensée  
pure (sd, liq)  
solut

$$a_i = 1$$

Solution de  $C_i$   
Concentration de  $C_i$

$$a_i = \frac{C_i}{C_i^0}$$

activité d'un  
constituant i

Mélange de  
phases condensées.

P<sub>del</sub>

$$a_i = \gamma_i X_i$$

(coefficient d'activité)

Mélange de phases  
condensées I idéal.

$$a_i = X_i$$

Expression du Potentiel chimique à T et P.  
 donnée  $T = cste \rightarrow dp = V_m dp$

4-1

corps pur

à l'état gazeux; il est caractérisé par sa pression saturante  $P_i^*$ .

$$\int_{P_i^*}^P dp = V_m^g dp = RT \int_{P_i^*}^P \frac{dp}{p}$$

$$P_i^g = P_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

$$P_i^g = P_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

à l'état condensé (sd, liq).

$$dp_{sd} = V_m^{sd} dp$$

$$P_i^{sd} = P_i^* + V_m^{sd} (P - P_i^*)$$

$$P_i^{sd} = P_i^* + V_m^{sd} (P - P_i^*)$$

$$si V_m^{sd} \ll V_m^{liq} \Rightarrow P_i^{sd} \approx P_i^*$$

Mélange

à l'état gazeux: chaque constituant est caractérisé par sa pression partielle

$$P_i^g = P_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

Mélange de phases condensées

- I idéal.

$$P_{sd} = P_i^* + RT \ln X_i^{sd}$$

- Réel.

$$P_{sd} = P_i^* + RT \ln \gamma_i X_i$$

$$V_m^{sd} = \frac{M}{\rho_{sd}}$$

$$V_m^{liq} = \frac{M}{\rho_{liq}}$$

$$P = P_i^* + RT \ln a_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$V_m^{liq, sd} \leftarrow$

Rg

Corps pur.

$$X_i^{sd} = 1$$

$$X_i^{liq} = 1$$

$$X_i^g = 1$$

l'enthalpie libre  $G$  d'un système :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

ex l'air est formé par  $O_2$  et  $N_2$ .  
 $P_{O_2}$  ←  $P_{N_2}$   
 corps pur

$$\mu_{O_2}^g = \mu_{O_2}^{og} + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_0}$$

$$\mu_{N_2}^g = \mu_{N_2}^{og} + RT \ln \frac{P_{N_2}}{P_0}$$

$$G = n_{O_2} \mu_{O_2}^g + n_{N_2} \mu_{N_2}^g$$

Pour une réaction chimique :

$$\Delta G^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ}$$

Produit - réactif

avancement d'une R<sup>o</sup>:

$$\xi = \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{\nu_i}$$

Fusion



$$\Delta G_{fus} = 0$$

$$\Delta G_{fus}^{\circ} = \mu_A^{o, liq} - \mu_A^{o, sd}$$

$$= \Delta H_{fus}^{\circ} - T \Delta S_{fus}^{\circ}$$

Vaporisation:

$$\Delta G_{vap} = 0$$



$$\Delta G_{vap}^{\circ} = \begin{cases} \mu_A^{o, g} - \mu_A^{o, liq} \\ \Delta H_{vap}^{\circ} - T \Delta S_{vap}^{\circ} \end{cases}$$

Sublimation

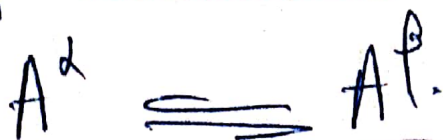
⇓  
équilibre.



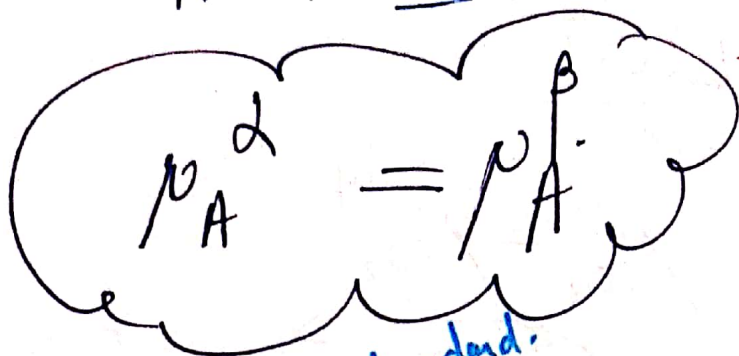
$$\Delta G_{sub} = 0$$

$$\Delta G_{sub}^{\circ} = \mu_A^{o, g} - \mu_A^{o, sd}$$

l'équilibre entre 2 phases  $\alpha$  et  $\beta$ .



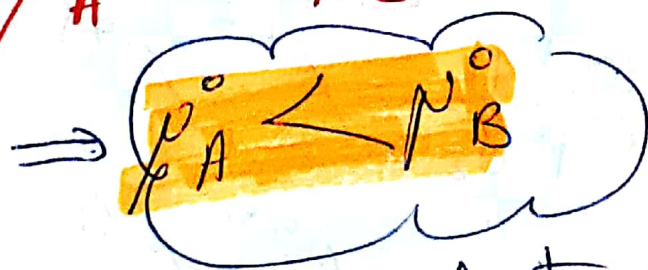
$$\Delta G = 0.$$



Rq

$\mu_A^\circ \rightarrow \text{standard. } P = P^\circ$

$$-\mu_B^\circ < 0. \text{ à } T = \dots$$



$\Rightarrow$  La phase  $\alpha$

est plus stable à la température  $T$  et  
sous pression  $P = P^\circ = 1 \text{ atm}$ .

cl la phase dont le potentiel est plus petit est la plus stable!

Exercice P:

$$1) \mu^g = \mu^{o,g} + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{p^o}$$

$$2) \mu_{CO_2}^{aq} = \mu^{o,aq} + RT \ln \frac{[CO_2]}{c^o}$$

$$3) \text{ A l'équilibre } \mu_{CO_2}^g = \mu_{CO_2}^{aq}$$

$$4) \mu_{CO_2}^{o,g} + RT \ln \frac{P_{CO_2}}{p^o} = \mu_{CO_2}^{o,aq} + RT \ln \frac{[CO_2]}{c^o}$$

$$\Rightarrow RT \ln \frac{[CO_2] p^o}{c^o P_{CO_2}} = \mu^{o,aq} - \mu^{o,g}$$

$$\frac{[CO_2] p^o}{c^o P_{CO_2}} = \exp \frac{\mu^{o,aq} - \mu^{o,g}}{R \times T}$$

$$[CO_2] = \left\{ \frac{c^o}{p^o} \exp \frac{\mu^{o,aq} - \mu^{o,g}}{R \times T} \right\} \times P_{CO_2}$$

$$\Rightarrow [CO_2] = \gamma P_{CO_2}$$

$$5) CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \quad K_{298}^o = 3,37 \times 10^{-2}$$

$$\text{on a } K_T^o = \frac{a_{CO_2}^{aq}}{a_{CO_2}^g}$$

$$K_T^0 = \frac{[CO_2]/c^0}{P_{CO_2}/P^0}$$

$$= \frac{\gamma P_{CO_2} / c^0}{P_{CO_2} / P^0}$$

$$K_T^0 = \frac{\gamma P^0}{c^0}$$

3) a)  $P_{CO_2} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$ .

on a  $K_T^0 = \frac{\gamma P^0}{c^0} = 3,7 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \gamma = 3,7 \cdot 10^{-2}$

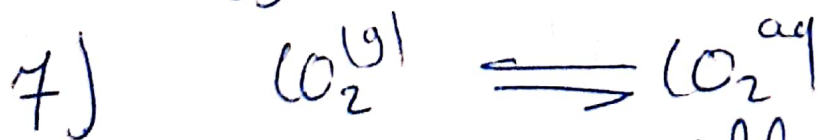
$$P^0 = 1 \text{ atm}$$

$$c^0 = 1 \text{ mol/l}$$

$$[CO_2] = \gamma P_{CO_2} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

b)  $P_{CO_2} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 2 \text{ atm}$

$$[CO_2] = 2 \times 3,7 \cdot 10^{-2} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$



lorsqu'on ouvre la bouteille la  $P_{CO_2}$  d'où

l'équilibre se déplace ds le sens de  $\searrow$  donc

c'est le sens inverse d'où  $CO_2$  dissous

se transforme en  $CO_2^{(g)}$ .

E x 2 P46

1)  $G = H - TS$

2)  $\Delta G_{\text{bus}}^{\circ} = \Delta H_{\text{bus}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{bus}}^{\circ}$

3)  $\mu = \frac{G}{n} = G_m$

4) fusion:  $\text{sd} \rightarrow \text{liq}$

$$\Delta G_{\text{bus}}^{\circ} = \mu^{\circ, \text{liq}} - \mu^{\circ, \text{sd}}$$

5)  $\Delta S_{\text{bus}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{bus}}^{\circ}}{T_{\text{bus}}^{\circ}}$

Application:

1)  $\Delta G_{\text{bus}}^{\circ} = \mu^{\circ, \text{liq}} - \mu^{\circ, \text{sd}} = \Delta H_{\text{bus}}^{\circ} - T \left( \frac{\Delta H_{\text{bus}}^{\circ}}{T_{\text{bus}}^{\circ}} \right)$

$$\mu^{\circ, \text{liq}} = \mu^{\circ, \text{sd}} + \Delta H_{\text{bus}}^{\circ} \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{bus}}^{\circ}} \right)$$

2) A.N  $\mu^{\circ, \text{liq}} = 0 + 37148 \left( 1 - \frac{4800 + 273}{2623 + 273} \right)$

$$\mu^{\circ, \text{liq}} = -28,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3) equilibre  $\text{liq} \rightleftharpoons \text{vap}$

$$\hookrightarrow \mu^{\text{liq}} = \mu^{\text{vap}}$$

$$p^{o,g} + RT \ln \frac{p^*}{p^o} = p^{o,ly}$$

$$\ln \frac{p^*}{p^o} = \frac{p^{o,ly} - p^{o,g}}{RT}$$

$$p^* = p^o \exp \frac{(p^{o,ly} - p^{o,g})}{RT}$$

A.N  $(p^* = 1,57 \text{ bar})$

#### Ex 4 P49

1)  $p^* = 7,26 \text{ bar}$

2)  $liq \rightleftharpoons vap$   $p^{liq} = p^{vap}$

3) a)  $G_m^{*,liq} = p^{o,liq} + V_m^{*,liq} (p - p^o)$

b)  $G_m^{*,g} = p^{o,g} + RT \ln \frac{p}{p^o}$

4)  $V = 30,6 \text{ l}$   $V^{liq} = 0,85 \text{ l} = 26,01 \text{ l}$   
 $V^g = 0,15 \text{ l} = 4,59 \text{ l}$

i)  $f^{liq} = \frac{m^{liq}}{V^{liq}} \rightarrow (m^{liq} = 13,4 \text{ kg})$

ii  $V^g = 4,59 \text{ l.}$

$$PV = n^g RT = \frac{m^g RT}{M}$$

$$\Rightarrow m^g = \frac{PV M}{RT} = \frac{7,26 \times 4,59 \times 10^{-3} \times 44 \times 10^{-3}}{8,314 \times 288,15}$$

$$m^g = 0,06 \text{ kg.}$$

b)  $m = m^{\text{liq}} + m^g = 13,46 \text{ kg.}$

4) i) Tant qu'il y a du liq,  $P = P^*$  d'où on a une  $P = \text{cte}$  à la sortie

ii) lorsque'il n'y a pas de liq.  $P \searrow$  jusqu'à atteindre la Pression atmosphérique.

Ex 4 P. 45.

1) a)  $\mu^{\text{pm}} = \frac{G}{n} = G_m.$

b)  $dp = V_m dP - S_m dT.$

à  $T = \text{cte}$   $dp = V_m dP$

c) à  $P = \text{cte}$   $dp = -S_m dT.$

$$d) \frac{d\left(\frac{\mu}{T}\right)}{dT} = \frac{T \left\{ \frac{\partial \mu}{\partial T} \right\} - \mu \frac{\partial T}{\partial T}}{T^2} \quad \left\{ \left( \frac{U}{V} \right)' = \frac{U'V - UV'}{V^2} \right.$$

$$= \frac{-TS_m - \mu}{T^2}$$

$$= \frac{-TS_m - (H_m - TS_m)}{T^2}$$

$$= -\frac{H_m}{T^2}$$

$$c) d\mu^g = V_m^g dP \quad / \quad V_m^g = \frac{RT}{P}$$

$$\int_{p^{o,g}}^{p^g} d\mu^g = RT \int_{p^o}^P \frac{dP}{P}$$

$$\mu^g = \mu^{o,g} + RT \ln \frac{P}{p^o}$$

$$b) \int_{p^{o,liq}}^{p^{liq}} d\mu^{liq} = V_m^{*,liq} \int_{p^o}^P dP$$

$$\mu^{liq} = \mu^{o,liq} + V_m^{*,liq} (P - p^o)$$

a) equilibrium  $liq \rightleftharpoons vap$

$V_m^{liq} \ll V_m^{vap}$

$$p^{liq} = p^{vap}$$

$$p^{o, liq} = p^{o, g} + RT \ln \frac{p^*}{p^o}$$

$$\Rightarrow p^* = p^o \exp \frac{p^{o, liq} - p^{o, g}}{RT}$$

b)  $liq \rightleftharpoons vap$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln K = \frac{\Delta H_{vap}^0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{or } K = \frac{a^{vap}}{a^{liq} = 1} = \frac{p^*}{p^o}$$

$$\Rightarrow d \ln \left( \frac{p^*}{p^o} \right) = \frac{\Delta H_{vap}^0}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta H_{vap}^0}{R} \frac{dT}{T^2} = b$$

c)

$$\int_{p^o}^{p^*} \frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta H_{vap}^0}{R} \int_{T_{vap}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{p^*}{p^0} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$p^* = p^0 \exp \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

e). ma  $\rightarrow$  l'après a)

$$p^{\text{orly}} = p^{\text{or,g}} + RT \ln \frac{p^*}{p^0}$$

$$= p^{\text{or,g}} + RT \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$= p^{\text{or,g}} + \Delta H_{\text{vap}}^0 \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

$$p^{\text{orly}} = -28,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## Série 9 : Potentiel Chimique

## Exercice N 1

## Données

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

Numéro atomique de du cuivre : Molybdène Mo= 95,94 et Silicium Si = 28,08

Température de vaporisation standard de Mo :  $\theta^{\text{eb}} = 4639^{\circ}\text{C}$

Enthalpie de vaporisation standard de Mo à  $\theta^{\text{eb}}$  :  $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = 590^{\circ}\text{KJmol}^{-1}$

On supposera que :

- Les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés.
- Les gaz sont parfaits et les liquides et les solides sont purs.

## 1) Préliminaire :

- a) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un corps pur, noté  $\mu^{\text{pur}}$  à partir de l'enthalpie libre G d'un système constitué de n moles du corps pur.
- b) Donner l'expression de la variation , à température fixée, du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression P.
- c) Donner l'expression de la variation, à pression fixée, du potentiel chimique d'un corps pur avec la température T.
- d) retrouver la relation de **Gibbs-Helmholtz** :

$$d(\mu^{\text{pur}}/T)/dT = -H_m/T^2$$

où  $H_m$  est l'enthalpie molaire.

- e) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température T et sous une pression p.

f) Donner à une température  $T$ , l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression  $p$  et d'un potentiel chimique de référence, en suppose que son volume molaire  $V_m^L$  est indépendant de la pression.

2) Application au cas du molybdène :  $V_m^{liq} \ll$

a) Etablir la relation donnant la pression  $p^*$  de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température  $T$  et des potentiels chimiques standard.

b) En déduire la valeur de la constante  $b$  de la relation  $\left(\frac{dp^*}{p^*}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^*}{(R \times T^b)} \times dT$

c) Etablir la relation donnant la pression  $p^*$  de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température  $T$ , de l'enthalpie standard de vaporisation et de la température de vaporisation standard.

d) En déduire la valeur de  $\mu^{o,liq}_{Mo}$  à  $4800^\circ C$  sachant que  $\mu^{o,vap}_{Mo}(4800^\circ C) = -47,54 \text{ KJ.mol}^{-1}$ .

### Exercice N 2

Données :

Température de fusion standard de Mo :  $\theta^{fus} = 2623^\circ C$

Température de vaporisation standard de Mo :  $\theta^{eb} = 4639^\circ C$

Enthalpie de fusion standard de Mo à  $\theta^{fus}$  :  $\Delta_{fus}H^* = 37,48 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Enthalpie de vaporisation standard de Mo à  $\theta^{eb}$  :  $\Delta_{vap}H^* = 590 \text{ KJ.mol}^{-1}$

Potentils chimiques standard du molybdène solide  $\mu^{o,sl}_{Mo} = 0 \text{ KJ.mol}^{-1}$

On supposera que :

- ➔ Les enthalpies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans les domaines considérés.
- ➔ Les gaz sont parfaits et les liquides et les solides sont purs.

Préliminaire :

- 1) Rappeler l'expression liant l'enthalpie libre  $G$  à l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$ .
- 2) En déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion  $\Delta_{fus}G^*$  d'un corps pur en fonction de la température  $T$
- 3) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un corps pur, noté  $\mu^{pur}$  à partir de d'un système constitué de  $n$  moles du corps pur.

4) En déduire l'expression de l'enthalpie libre molaire standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}}G^\circ$  d'un corps pur en fonction des potentiels chimiques standard.

5) Donner l'expression reliant l'entropie molaire standard de fusion d'un corps pur  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$  à sa température standard de fusion.  $\Delta$   $\downarrow$  équilibre

Application au cas du molybdène :

1) Donner l'expression du potentiel chimique standard liquide  $\mu^{\circ, \text{liq}}_{\text{Mo}}$  en fonction de la température et de son enthalpie standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$

2) En déduire la valeur de  $\mu^{\circ, \text{liq}}_{\text{Mo}}$  à  $4800^\circ\text{C}$  sachant que  $\mu^{\circ, \text{vap}}_{\text{Mo}}(4800^\circ\text{C}) = -47,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

3) Etablir la relation donnant la pression  $p^*$  de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température  $T$  et des potentiels chimiques standard.

4) Calculer la valeur de  $p^*$  à  $4800^\circ\text{C}$ .

### Exercice 3 NOTIONS DE POTENTIELS CHIMIQUES

Dans une bouteille de boisson gazeuse, il existe un équilibre entre la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous dans la boisson et de  $\text{CO}_2$  gazeux situé dans la zone entre le bouchon et la surface de la boisson. Cet équilibre est modélisé par l'équation chimique suivante :



En considérant que le  $\text{CO}_2$  gazeux se comporte dans ces conditions comme un gaz parfait et que le  $\text{CO}_2$  aqueux est très dilué en solution :

1) Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux à la température  $T$ , en fonction du potentiel chimique standard du  $\text{CO}_2$  gazeux à la même température.

$$\mu_{\text{CO}_2}^{\text{g}} = \mu_{\text{CO}_2}^{\circ, \text{g}} + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}$$

2) Pour une solution diluée idéale, donner l'expression du potentiel chimique de  $\text{CO}_2(\text{aq})$ , en fonction de sa concentration molaire  $[\text{CO}_2]$  et du potentiel chimique standard  $\text{CO}_2(\text{aq})$   $\mu^{\circ, \text{aq}}$  défini par référence à l'état de soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\text{aq}} = \mu_{\text{CO}_2}^{\circ, \text{aq}} + RT \ln \frac{[\text{CO}_2]}{c^\circ}$$

3) Quelle est la relation que doivent vérifier les potentiels chimiques du dioxyde de carbone dans les différentes phases à l'équilibre ?

$$\mu^{o,lq} = \mu^{o,g}$$

4) Montrer que la concentration molaire de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  à la saturation s'écrit sous la forme :

$$[\text{CO}_2] = \eta \times P_{\text{CO}_2} \quad \eta \text{ désigne une constante à déterminer.}$$

5) Dédurre la relation entre la constante d'équilibre  $K_T^\circ$  de l'équilibre (1) et la constante  $\eta$

6) Calculer la concentration de dioxyde du carbone à la saturation dans l'eau à 298K pour :

6-a) une pression de  $\text{CO}_2$  :  $p_{\text{CO}_2} = 10^5 \text{ Pa}$ .

6-b) une pression de  $\text{CO}_2$  :  $p_{\text{CO}_2} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$

7) Lors de l'ouverture d'une bouteille de boisson gazeuse, on observe des bulles de gaz qui s'échappent. Expliquer ce phénomène.

#### Exercice N°4

##### Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,314 \times 10^{-2} \text{ L.bar.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .
- Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$  à  $298 \text{ K}$ .
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .

##### Données numériques :

- Masses molaires ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : carbone = 12 ; H = 1, butane = 58 ; propane = 44.
- Électronégativités  $\chi$  (échelle de Pauling) : H = 2,20 ; C = 2,55.
- L'élément carbone a pour numéro atomique  $Z = 6$ .
- La pression de vapeur saturante du propane à  $15^\circ\text{C}$  :  $p^* = 7,26 \text{ bar}$ .
- La masse volumique du propane liquide à  $15^\circ\text{C}$  :  $\rho = 515 \text{ kg.m}^{-3}$ .
- À  $298,15 \text{ K}$ , les enthalpies libres molaires de formation :

|                                             | $\text{CO}_{2(\text{g})}$ | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ | $\text{C}_3\text{H}_{8(\text{g})}$ | $\text{H}^+_{(\text{aq})}$ |
|---------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| $\Delta_f G_i^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$ | -394,4                    | -237,1                              | -23,4                              | 0,0                        |

- Le potentiel standard d'oxydoréduction à  $298,15 \text{ K}$  :  $E^\ominus_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}} = 1,23 \text{ V}$ .

##### Conversions

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$$

$$[\text{Volt}] = [\text{J.C}^{-1}]$$

## II- ÉTUDE D'UN GPL PUR

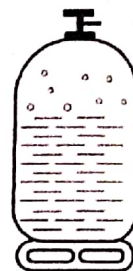
### Problème III : Équilibre liquide-vapeur

Dans toutes les bouteilles de propane, le gaz est stocké à l'état liquide obtenu par compression.

Le remplissage des bouteilles préalablement vidées à la température de 15°C, est effectué sous une pression de 10 à 12 bars.

Lorsqu'on ouvre pour la première fois le robinet de la bouteille afin de laisser sortir le gaz, la pression à l'intérieur de la bouteille diminue.

1) Quelle est la pression à partir de laquelle commence la vaporisation du propane pur à 15°C ?



2) Quelle relation doivent vérifier les enthalpies libres molaires du propane pur dans les deux phases liquide et gaz dans ces conditions ?

$G_m^{liq} = G_m^g$

3) Donner, à une température T, l'expression :

3-a) de l'enthalpie libre molaire  $G_m^{*liq}$  du propane liquide pur en fonction de la pression p et du potentiel chimique standard. On suppose que le volume molaire  $V_m^{*liq}$  est indépendant de la pression.

3-b) de l'enthalpie libre molaire  $G_m^{*gaz}$  du propane gaz pur en fonction de la pression p et du potentiel chimique standard.

4) Sachant que le volume intérieur de la bouteille est  $V = 30,60$  L et que le propane occupe 85% de ce volume sous forme liquide pur (en équilibre avec le reste sous forme gazeuse pur à 15°C).

4-a) Déterminer :

i) La masse du propane en phase liquide.

ii) La masse du propane gazeux.

4-b) Quelle est alors la masse totale du propane ?

4-c) Sachant que l'ouverture du robinet entraîne à chaque fois, la vaporisation d'une partie du liquide. Déterminer qualitativement l'évolution de la pression dans la bouteille au cours de l'utilisation du gaz.

i) Tant qu'il y a du liquide :

ii) Lorsque il n'y a pas de liquide :