

Potentiel chimique "μ"

Majessa. Zr

Scanned by CamScanner

identité molaire

$$\mu_m = \frac{\mu}{n}$$

$$V_M = \frac{V}{N} \xrightarrow{\text{sd/liq}} V_M = \frac{H}{P}$$

$$V_m^{sd/liq} \ll V_m^g$$

$$N_M = \frac{RT}{P}$$

$$\text{car } (PV = nRT)$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_t}, \quad 1 \leq X_i^{\text{phase}} = 1$$

Phase Condensée: Liquide et Solide

μ: potentiel chimique, $\mu = \frac{G}{n} = G_m$ enthalpie libre molaire

$$\text{Ono } G = H - TS \Rightarrow \mu = G_m = H_m - TS_m$$

$$\hookrightarrow dG = VdP - SdT \Rightarrow d\mu = V_m dP - S_m dT$$

$$\text{à } T = \text{cte} \quad dG = VdP \Rightarrow V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \Rightarrow V_m = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$$

$$\text{à } P = \text{cte} \quad dG = -SdT \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \Rightarrow S_m = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$$

Van't Hoff

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\text{On a aussi } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

$$\Delta_r G_{\text{eq}} = 0$$

Donc on peut facilement exprimer ΔrH en donnant juste ΔrG

Corps pur → (*)

Phase Condensée pure
 $a_i^{sd/liq} = 1$

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

Solution de concentration
 $a_i = \frac{C_i}{C^0}$; $C^0 = 1 \text{ mol/l}$

activité d'un constituant i

Mélange de phases condensées Réel
 $a_i = \gamma_i X_i$
 γ_i : coeff d'activité

Mélange de phase Condensée Idéal
 $a_i = X_i$

Expression du Potentiel à T, P donnée

Corps pur

gaz Pression standard P_i^* , $d\mu = V_m^g dP$

$$G_m^{*,g} = \mu_i^{*,g} = \mu_i^{*,g} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

Condensé

$$G_m^{*,sd} = \mu_i^{*,sd} = \mu_i^{*,sd} + V_m^{*,sd} (P - P^0)$$

$$\text{Si } V_m^{sd} \ll \Rightarrow \mu_i^{*,sd} = \mu_i^{*,sd}$$

Mélange

gaz

Pression Partielle P_i

$$\mu_i^g = \mu_i^{*,g} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

Condensé

Idéal: $\mu_i^{sd} = \mu_i^{*,sd} + RT \ln X_i$

Réel: $\mu_i^{sd} = \mu_i^{*,sd} + RT \ln \gamma_i X_i$

Concl. $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$

Enthalpie libre. $\rightarrow$ d'un système: $G = \sum_i n_i \mu_i$

Pour réaction chimique: $\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$
Loi de Hess

Avancement $\xi = \frac{n_i(\text{produit}) - n_i(\text{réactif})}{\nu_i}$

A l'équilibre entre 2 phases α et β $A^\alpha \rightleftharpoons A^\beta$ $\Delta G = 0$
II saturation

$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$

Rq Si $\mu_A^\alpha < \mu_A^\beta \Rightarrow$ la phase A est plus stable à T et P donné

Rq ΔG_{vap} : $\text{Vap} \xrightleftharpoons[\Delta G_{\text{liqui}} = -\Delta G_{\text{vap}}]{\Delta G_{\text{vap}}} \text{liquide}$

Potentiel chimique (μ).

Potentiel chimique d'un corps pur:

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

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

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

H_m : enthalpie molaire

S_m : entropie molaire.

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

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

$$\begin{cases} \text{à } T = \text{cte} \\ dG = V dP \\ \text{à } P = \text{cte} \\ dG = -S_m dT \end{cases}$$

P-L

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

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

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

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

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

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 $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$

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

P-2

$$P_i \rightarrow \frac{n_i RT}{V}$$

$$\rightarrow X_i \times P_t.$$

gaz.

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} / P^0 = \text{bar.}$$

phase condensée
pure (sol, liq)
 $a_i = 1$

activité d'un
constituant i

Mélange de
phases condensées.

Rdel.

$$a_i = \gamma_i X_i$$

coefficient d'activité

solution de
concentration C_i
 $a_i = \frac{C_i}{C^0 = 1 \text{ mol/l}}$

Mélange de phases
condensées I idéal.

$$a_i = X_i$$

p-3-

Expression du Potentiel chimique à T et P.

donnée ($T = \text{cste}$) $\rightarrow dp = V_m dp$

Corps pur

• à l'état gazeux: il est caractérisé par sa pression. saturante P_i^* . $dp^{*g} = V_m^{*g} dP$

$$\int_{p^{*g}}^{p^g} dp^g = V_m^g dP = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

*: corps purs

$$P_i = P_i^*$$

$$G_m^{*g} = \mu_i^{*g} = \mu_i^g + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

• A l'état condensé (sd, liq).

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

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

$$G_m^{*sd} = \mu_i^{*sd} = G_m^{*sd} = \mu_i^{*sd} = \mu_i^{*sd} + V_m^{sd} (P - P^0)$$

Si $V_m^{sd} \ll \Rightarrow \mu_i^{sd} \approx \mu_i^{*sd}$

Mélange

• A l'état gazeux: chaque constituant est caractérisé par sa pression partielle P_i .

$$\mu_i^g = \mu_i^{*g} + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

• Mélange $\rightarrow$ phases condensées

- I idéal.

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

- Réel.

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

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

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

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

V_m^{liq} ←

Rg

Corps pur.

$$X_i^{sd} = 1$$

$$\hookrightarrow X_i^{liq} = 1.$$

$$X_i^g = 1.$$

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} ←

$$\mu_{O_2}^g = \mu_{O_2}^{gg} + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$$

$$\mu_{N_2}^g = \mu_{N_2}^{gg} + RT \ln \frac{P_{N_2}}{P^0}$$

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

Pour une réaction chimique :

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

Produit - réactif

avancement d'une R^o:

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

Fusion



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

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

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

Vaporisation:



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

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

Sublimation

⇓
équilibre.



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

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

à l'équilibre entre 2 phases α et β



$$\Delta G = 0.$$

$$p_A^\alpha = p_A^\beta$$

à l'équilibre
Saturation

Rq

$p_A^\circ \rightarrow$ standard. $p = p^\circ$.

$$p_A^\circ - p_B^\circ < 0. \text{ à } T = \dots K.$$

$$\Rightarrow p_A^\circ < p_B^\circ$$

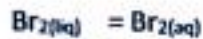
$\Rightarrow$ La phase A

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

Série 9 : Potentiel Chimique

Exercice N 1

Le dibrome liquide est très peu soluble en solution aqueuse , il se dissout dans l'eau selon l'équilibre :



calculer la solubilité dans l'eau pure à 298K, sachant que la valeur du potentiel chimique standard du dibrome (à dilution infini) dans l'eau vaut : $\mu^{\circ}(\text{Br}_{2aq}) = 4,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\mu^{\circ}(\text{Br}_{2liq}) = 0$

Exercice N 2

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

A 298K

- $\mu^{\circ}_{liq}(\text{Br}_2) - \mu^{\circ}_{vap}(\text{Br}_2) = -3010 \text{ J mol}^{-1}$
- $S^{\circ}_{m}(\text{Br}_2) = 152 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $S^{\circ}_{m}(\text{Br}_2) = 245,5 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Conversions 1 bar = 105 Pa

$$1 \mu\text{m} = 10^{-12} \text{ m}$$

III- Le dibrome pur

On suppose que :

- le dibrome est en équilibre sous ses deux phases liquide et vapeur à 298K
- La phase vapeur se comporte comme un gaz parfait..

1) Déterminer à 298K, la pression de vapeur saturante du dibrome , en supposant que l'influence de la pression sur le potentiel chimique du dibrome liquide est négligeable.

2) sous quel état standard se trouve le dibrome à 298K

3) Déterminer la température d'ébullition standard du dibrome , en supposant que les entropies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température.

Exercice N 3

A 298 K les potentiels chimiques standard du carbone graphite et du carbone diamant sont tel que $\mu^{\circ}(\text{D}) - \mu^{\circ}(\text{G}) = 2850 \text{ J mol}^{-1}$.

Le volume molaire du carbone graphite est $V_m(\text{G}) = 5,21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ et celui du carbone Diamant est $V_m(\text{D}) = 3,28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

1/ sous quelle variété allotropique le carbone est il stable à 25°C.

2/ Quelle pression minimale devrait on opérer à 298 K, pour préparer du carbone diamant à partir du carbone graphite. On suppose les volumes molaires sont invariant avec la pression.

Exercice N 4 à voir

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 : $\theta_{eb} = 4639^\circ\text{C}$

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

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 μ^{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.

On néglige V_m

2) Application au cas du molybdène :

- 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.
- En déduire la valeur de la constante b de la relation $\left(\frac{dp^*}{p^*}\right) = \frac{\Delta_{vap}H^*}{(R \times T^b)} \times dT$
- 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.
- En déduire la valeur de μ^{*eq}_{Mo} à $4800^\circ C$ sachant que $\mu^{*vap}_{Mo}(4800^\circ C) = -47,54 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Exercice N°5

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 θ^{*fus} : $\Delta_{fus}H^* = 37,48 \text{ KJ.mol}^{-1}$

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

Potentiels chimiques standard du molybdène solide $\mu^{std}_{Mo} = 0 \text{ KJ.mol}^{-1}$

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.

Preliminaire :

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 μ^{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 $\Delta_{fus}G^*$ d'un corps pur en fonction des potentiels chimiques standard.

$$G = H - TS$$

$$\mu = \frac{G}{n}$$

$$\Delta_{fus}G^* = \frac{G}{n} = \Delta$$

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

Application au cas du molybdène :

1) Donner l'expression du potentiel chimique standard liquide $\mu^{0,\text{liq}}_{\text{Mo}}$ en fonction de la température et de son enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}}H^*$

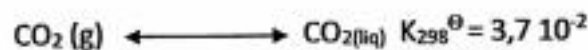
2) En déduire la valeur de $\mu^{0,\text{liq}}_{\text{Mo}}$ à 4800°C sachant que $\mu^{0,\text{vap}}_{\text{Mo}}(4800^\circ\text{C}) = -47,54\text{KJmol}^{-1}$.

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°C .

Exercice 3 NOTIONS DE POTENTIELS CHIMIQUES

Dans une bouteille de boisson gazeuse, il existe un équilibre entre la quantité de CO_2 dissous dans la boisson et de 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 CO_2 gazeux se comporte dans ces conditions comme un gaz parfait et que le 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 CO_2 gazeux à la même température.

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 $\text{CO}_2(\text{aq})$ $\mu^{0,\infty}$ défini par référence à l'état de soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires

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

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_r° de l'équilibre (1) et la constante η

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

6-a) une pression de CO_2 : $p_{\text{CO}_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

6-b) une pression de 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 : $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires (g.mol^{-1}) : carbone = 12 ; H = 1, butane = 58 ; propane = 44.
- Électronégativités χ (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°C : $p^* = 7,26 \text{ bar}$.
- La masse volumique du propane liquide à 15°C : $\rho = 515 \text{ kg.m}^{-3}$.
- À $298,15 \text{ K}$, les enthalpies libres molaires de formation :

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

- Le potentiel standard d'oxydoréduction à $298,15 \text{ K}$: $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$.

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.

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

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

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

$$G_m^* = \mu_{g,i}^*$$

$$G_m^* = \mu_{l,i}^* + RT \ln p^*$$

$$G_m^* = H_m^* - TS_m^*$$