

SYNTHÈSE DE COURS

◆ Définition du potentiel chimique

Le potentiel chimique est la grandeur intensive reliée à la quantité de matière.

Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

On a, de plus : $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ et $G = \sum_i n_i \mu_i$

Ainsi, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i = V dP - S dT + \Delta_r G d\xi$$

◆ Variations du potentiel chimique d'un corps pur

● Variations de μ avec la pression

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v_m \quad v_m = \text{volume molaire du corps pur}$$

● Variations de μ avec la température

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s_m \quad s_m = \text{entropie molaire du corps pur}$$

◆ Expressions du potentiel chimique

Quel que soit le constituant considéré, on peut toujours se ramener à une expression du type :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec } a_i = \text{activité du constituant } i$$

- Si i est un gaz pur ou un gaz appartenant à un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad \text{soit} \quad a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i gazeux pur.
 P_i est la pression partielle du constituant i dans le mélange gazeux.
 P° est la pression standard (1 bar).
 $P_i = P$ si le gaz est pur.

- Si i est un constituant en phase condensée pure :

En négligeant les variations de μ avec la pression :

$$\mu_i(T,P) \approx \mu_i^{\circ*}(T) \quad \text{et} \quad a_i = 1$$

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i pur dans la phase condensée considérée (solide ou liquide).

- Si i est un constituant en phase condensée dans un mélange idéal :

Un mélange idéal est un mélange dans lequel il n'y a qu'un seul type d'interactions (les interactions de type A-A sont les mêmes que les interactions de type A-B ou B-B).

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i \approx \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln x_i$$

soit $a_i = x_i$ = fraction molaire du constituant i dans la solution.

μ_i^* représente le potentiel chimique standard du constituant i pur dans la phase condensée considérée.

- Si i est un soluté :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ\infty}(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{soit} \quad a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$$

$\mu_i^{\circ\infty}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i dans la phase condensée en solution infiniment diluée.

$\gamma_i^{\circ\infty}$ représente le coefficient d'activité du constituant i en référence solution infiniment diluée.

- Si i est un solvant :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln x_i \quad \text{soit} \quad a_i = x_i \approx 1$$

◆ Transformation d'un corps pur sous deux phases

Soit la transformation d'un corps pur A d'une phase liquide en une phase vapeur :

$$A(\text{liq}) = A(\text{gaz})$$

- **Condition d'équilibre**

A l'équilibre, il y a égalité des potentiels chimiques de A dans les deux phases :

$$\mu_A(\text{liq}) = \mu_A(\text{gaz})$$

- **Condition d'évolution**

Hors équilibre, le système va **évoluer spontanément dans le sens des potentiels chimiques décroissants**.

Si $\mu_A(\text{liq}) > \mu_A(\text{gaz})$, A(liq) va se vaporiser en A(gaz)

Si $\mu_A(\text{liq}) < \mu_A(\text{gaz})$, A(gaz) va se condenser en A(liq)

- **Formule de Clapeyron (exigible pour la filière PSI uniquement)**

$$L_{\text{vap}} = T \times (v_m(\text{gaz}) - v_m(\text{liq})) \times \frac{dP^*}{dT}$$

Relation dans laquelle :

L_{vap} représente la chaleur latente de vaporisation de A (c'est-à-dire l'enthalpie molaire de vaporisation du constituant A) ;

$v_m(\text{gaz})$ est le volume molaire de A gaz ;

$v_m(\text{liq})$ est le volume molaire de A liq ;

P^* représente la pression de vapeur saturante de A (c'est-à-dire la pression en A qui règne au-dessus du liquide à l'équilibre liquide-vapeur).



Quelques conseils pour résoudre les exercices

- Si on vous demande d'établir l'expression du potentiel chimique d'un corps pur à une température donnée, il faut partir de la loi de variation du potentiel chimique avec la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v_m$$

- On vous demandera dans la plupart des cas d'établir des relations entre des grandeurs (activités, potentiels standard, ...) faisant intervenir un même constituant dans deux états physiques différents. Ce type de relation est obtenu en écrivant qu'à l'équilibre, deux potentiels chimiques d'un même constituant dans deux phases différentes sont égaux.

EXERCICES

Exercice 1.1

(d'après X, PC, 2001)

Un système contient une mole de matière répartie suivant $(1 - x)$ mol de **A** et x mol de **B**, **A** et **B** étant dans le même état physique à la température T considérée.

- 1) Exprimer l'enthalpie libre molaire $G_{m,1}$ du mélange en fonction de μ_A^* , μ_B^* et de la fraction molaire x du composé **B** dans le mélange, dans le cas où **A** et **B** sont non miscibles dans leur état physique commun.
- 2) Exprimer l'enthalpie libre molaire $G_{m,2}$ du mélange en fonction de μ_A^* , μ_B^* et de x dans le cas où **A** et **B** sont miscibles dans leur état physique commun et forment une solution idéale.
- 3) Tracer les graphes des deux fonctions $G_{m,1}(x)$ et $G_{m,2}(x)$ sur la même figure. Quelles sont les valeurs de la dérivée de la fonction $G_{m,2}(x)$ lorsque $x \rightarrow 0$ et lorsque $x \rightarrow 1$?

Exercice 1.2

(d'après E3a, MP, 2001)

Le système réactionnel envisagé dans ce problème est un système fermé en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $P_0 = 1$ bar. Dans toutes les transformations considérées, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P_0 .

Le système est initialement constitué d'un mélange homogène de 1 mol de $H_2(g)$ et de 1 mol de $Cl_2(g)$.

Ces deux gaz réagissent selon la réaction : $H_2(g) + Cl_2(g) = 2 HCl(g)$

pour laquelle on donne : $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On suppose que l'équilibre est quantitatif vers la droite.

- 1) Quelle est la variation d'enthalpie ΔH du système réactionnel entre l'état initial et l'état d'équilibre ? Commenter son signe.
- 2) Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique μ_i d'un gaz parfait i dans un mélange idéal de gaz parfaits, à température T , à pression (totale) P , en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$, de sa fraction molaire x_i en phase gazeuse, de la température et de la pression.
- 3) Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système réactionnel en fonction de $\Delta_r G^\circ$, R , et T_0 .

Exercice 1.3

On considère la réaction $Z \rightarrow E$ qui a lieu entre gaz parfaits à $T = 298$ K sous 1 bar. A $t = 0$, on a $n_E^\circ = 0$ mol et $n_Z^\circ = 1$ mol.

- 1) Soient n_Z , n_E et ξ respectivement le nombre de moles de Z , le nombre de moles de E , et l'avancement de la réaction. Ecrire l'expression de G (enthalpie libre) en fonction de μ_E° , μ_Z° (potentiels chimiques standard), ξ et T .
- 2) Exprimer $\Delta_r G$ en fonction de μ_Z° , μ_E° , ξ et T .

Exercice 1.4

(d'après X, PC, 2001)

- 1) Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique $\mu^*_i(T, p)$ d'un corps pur i ?
- 2) En déduire l'expression de la différence $\mu^*_i(T, p) - \mu^*_i(T, p^\circ)$ dans le cas d'un constituant en phase condensée et dans le cas d'un gaz parfait pur.
- 3) Tracer sur un schéma la variation approchée de $\mu^*_i(T)$ en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire.
Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gaz) la plus stable du corps pur selon la température.
Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de $\mu^*_i(T)$ à des variations linéaires ?

Exercice 1.5

(d'après E3a, MP, PC, 2001)

On considère une pile électrochimique utilisant le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, schématisée sur la figure 1, en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298 \text{ K}$ et un réservoir de pression $P_0 = 1 \text{ bar}$.

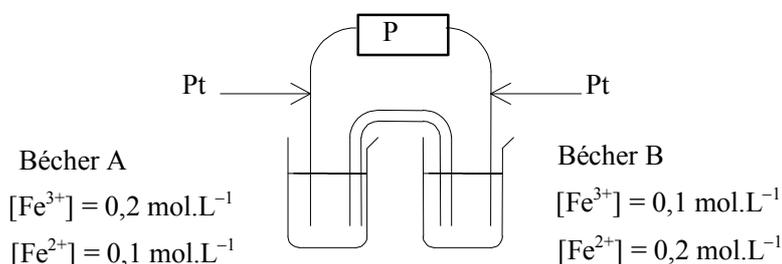


figure 1

Dans le bécher A, on a initialement 50 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux et $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique (totalement dissous).

Dans le bécher B, on a mis au départ 50 mL d'une solution à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique (totalement dissous).

On utilise des électrodes de platine et un pont salin au KCl.

P est une très grande résistance.

Les créations éventuelles d'entropie dues au pont salin ou à la résistance P sont négligées.

Dans la relation de Nernst, on prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$. A titre indicatif, le potentiel d'électrode standard du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ est $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

- 1) Déterminer la différence de potentiel $V_A - V_B$ initiale dans cette pile.
Dans quel sens les électrons circulent-ils ?
- 2) En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le bécher correspondant (par exemple Fe_A^{3+} pour les ions Fe^{3+} du bécher A), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile.
Quelle est sa constante d'équilibre ?

- 3) Déterminer les concentrations finales en Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'équilibre.
- 4) Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i d'une espèce i en solution idéale en fonction de sa concentration c_i , de son potentiel standard $\mu_i^\circ(T)$, de la température et de la concentration standard $c_i^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 5) Calculer ΔG entre l'état initial et l'équilibre.

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

Exercice 1.6

(d'après CCP, MP, 2003)

L'essence de térébenthine est constituée de pinène $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ et de produits lourds moins volatils dont on négligera l'effet dans cet exercice.

Le pinène, selon la température $T_{(\text{K})}$, présente une tension de vapeur $P_{(\text{hPa})}$ donnée par la relation :

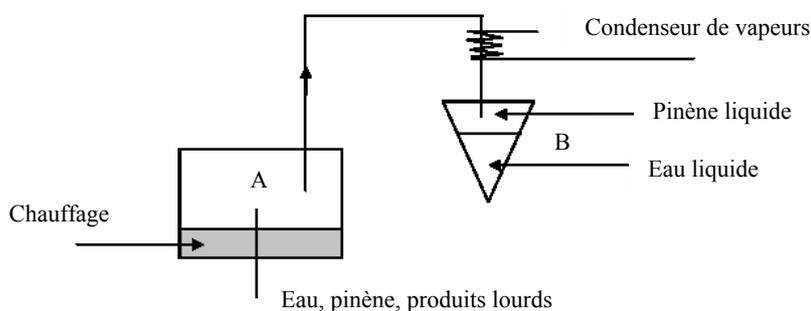
$$\ln P_{(\text{hPa})} = 16,0481 - \frac{3326,67}{T_{(\text{K})} - 64,97}$$

De même, la tension de vapeur de l'eau est donnée par la relation :

$$\ln P_{(\text{hPa})} = 20,809 - \frac{5176,44}{T_{(\text{K})}}$$

- 1) Est-il dangereux de travailler dans un local où l'essence de térébenthine est à l'air libre, à $T = 298 \text{ K}$? La limite à ne pas dépasser est de 5 g.m^{-3} . On assimile la vapeur saturante à un gaz parfait.
- 2) Dans quel domaine de température doit-on travailler pour éviter tout danger ?

Pour purifier l'essence de térébenthine, on se propose d'entraîner le pinène dans un courant de vapeur dans un appareillage correspondant au schéma ci-dessous, fonctionnant à la pression atmosphérique (1013 hPa) :



On recueille ainsi en **B** de l'eau et du pinène à l'état liquide. Eau et pinène liquides ne sont pas miscibles quelle que soit la température.

- 3) Calculer la température en **A** en $^\circ\text{C}$ à $\pm 1^\circ\text{C}$ près.
- 4) Quel est le rapport des masses de pinène et d'eau du mélange recueilli en **B** s'ils sont assimilés à des gaz parfaits à l'état vapeur ?

- 5) Quelle masse minimale d'eau doit-on introduire en **A** si l'on souhaite recueillir 1000 g de pinène en **B** ?

Données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
Masses molaires (g.mol^{-1}) : $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$

Exercice 1.7

(d'après Centrale Supélec, PC, 2003)

1) Etude d'une solution « diluée idéale »

On considère une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice **2**) dans un solvant (noté avec l'indice **1**).

En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

- Du potentiel chimique $\mu_{2,c}$ du soluté en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,c,\infty}^\circ$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.
- Du potentiel chimique $\mu_{2,x}$ du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu_{2,x,\infty}^\circ$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires.
- Du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ_1° défini par référence au corps pur liquide.

2) Application au diiode

On pose $\mu^\circ(\text{I}_{2,\text{solide}}) = 0$. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C est égale à $s = 1,36.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en déduire les valeurs des potentiels chimiques standard $\mu_{2,c,\infty}^{\text{aq}}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{\text{aq}}$ du diiode dans l'eau à 298 K.

3) Equilibre de partage du diiode entre deux solvants

On réalise, à 25°C, un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $C_{\text{org}} = 7,40.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On trouve $C_{\text{aq}} = 8,49.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 , noté $\mu_{2,c,\infty}^{\text{org}}$.

Données : Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $H = 1,0$; $C = 12,0$; $O = 16,0$
Masse volumique en g.cm^{-3} à 25°C : eau liq : 1,0
Potentiels standard E° à 25°C : $\text{I}_{2,\text{aq}}/\text{I}^- = 0,62 \text{ V}$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$

Exercice 1.8

(d'après Centrale, PSI, 2002)

La température de vaporisation standard de l'aluminium (sous la pression $P^\circ = 1$ bar) vaut 2792 K. L'enthalpie molaire de vaporisation vaut 293 kJ.mol^{-1} et elle est supposée indépendante de la température.