

TD3 : Potentiels chimiques¹

Exercice 1 : Potentiels chimiques : généralités

Soit un système thermodynamique *monophasé* Σ dépendant de la température T , de la pression P et des quantités de matière en ses N composants n_1, \dots, n_N . L'enthalpie libre de Σ est donc une fonction $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$ et on suppose que G est au moins deux fois dérivable par rapport à chacune de ses variables.

1. Exprimer la différentielle totale de $G(T, P, n_1, \dots, n_N)$.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_k} dP + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, P, n_{k \neq j}} dn_j \quad (1)$$

2. En déduire l'expression du potentiel chimique μ_k du composant k dans le système Σ , puis de l'entropie S et du volume V du système Σ .

Du premier principe, de la définition de G et de $\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{V, S, n_{k \neq j}}$, on déduit que :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^N \mu_j dn_j \quad (2)$$

Par identification des relations (1) et (2), il vient :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} \quad \text{et} \quad \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_{j \neq k}}.$$

3. Démontrer la relation de GIBBS-DUHEM sachant que :

$$G(T, P, \{n_j\}) = \sum_{j=1}^N n_j \mu_j \quad (3)$$

Où $\{n_j\}$ est une notation abrégée pour (n_1, n_2, \dots, n_N) .

La relation (3) est appelée « identité d'EULER » : on peut la démontrer avec le théorème d'EULER sur les fonctions homogènes de degré n par rapport à certaines de leurs variables. Différencions l'identité d'EULER (3) :

$$dG = \sum_{j=1}^N \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^N n_j d\mu_j \quad (4)$$

Par comparaison avec l'expression de dG donnée à la Q2 (relation (2)), on obtient la relation de GIBBS-DUHEM :

$$\sum_{j=1}^N n_j d\mu_j = -SdT + VdP \quad (5)$$

Remarque : Dans le cas d'une phase contenant un seul *corps pur*, $N = 1$ et la relation d'EULER (3) devient dans ce cas :

$$G(T, P, n) = n \cdot \mu^* \Rightarrow \mu^* = \frac{G(T, P, n)}{n} \quad (3')$$

¹ D'après Ens Paris, Lyon, Cachan 2008

Autrement dit, le potentiel chimique d'un corps pur *dans une phase* (on parle aussi de constituant *physico-chimique pur*) est son *enthalpie libre molaire*. De plus, on étudie la plupart du temps des systèmes *fermés*, ce qui implique, dans le cas d'un constituant *physico-chimique pur*, que n est *constant*. On peut alors écrire la relation (3') en omettant n dans les variables de G :

$$G(T, P) = n \cdot \mu^* \Rightarrow \mu^* = \frac{G(T, P)}{n} \quad (3'')$$

4. Que devient la relation précédente à T et P constantes ? On donnera le résultat en fonction des fractions molaires x_j .

Si la pression et la température sont constantes, la relation (5) devient :

$$\sum_{j=1}^N n_j d\mu_j = 0 \quad (6)$$

soit, en divisant par la quantité de matière totale :

$$\sum_{j=1}^N x_j d\mu_j = 0 \quad (7)$$

où x_j est la fraction molaire du constituant j .

Remarque : dans le cas où le système Σ contient *deux* constituants, la relation (7) s'écrit :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (7')$$

Ce qui permet de déduire des propriétés du potentiel chimique μ_2 connaissant celles du potentiel chimique μ_1 (ou inversement, cf. exercice 7 de ce TD)

5. Exprimer $\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T, n_j}$ en le justifiant en fonction du volume molaire partiel du composant k , noté $\bar{V}_{m,k}$.

D'après le théorème de (Hermann Amandus) SCHWARZ (1843-1921), on peut inverser l'ordre des dérivées :

$$\left(\frac{\partial \mu_k}{\partial P}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_{j \neq k}}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_k} \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j}}_{=V \text{ cf } Q2}\right)_{T, P, n_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_{j \neq k}} = \bar{V}_{m,k}$$

Remarque : La grandeur $\left(\frac{\partial V}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_{j \neq k}}$ est appelée volume **molaire partiel** du constituant k dans le mélange et on la note habituellement $\bar{V}_{m,k}$.

De même, la grandeur $\left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)_{T, P, n_{j \neq k}}$ est appelée grandeur **X molaire partielle** du constituant k dans le mélange et on la note habituellement $\bar{X}_{m,k}$.

Exercice 2 : Potentiel chimique pour un gaz parfait pur

6. Donner l'expression de l'équation d'état pour un gaz parfait pur à l'équilibre. Quelle est l'expression du volume molaire V_m du gaz considéré ?

$$PV = nRT \Rightarrow P \frac{V}{n} = PV_m = RT \Rightarrow V_m = \frac{RT}{P}$$

Remarques :

1) Attention *aux unités utilisées* dans la loi des gaz parfaits :

$$P(\text{Pa})V(\text{m}^3) = n(\text{mol})R(\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})T(\text{K})$$

En effet, *par définition*, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ et de la définition du travail d'une force, on déduit que $1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$. Les deux membres de l'égalité ci-dessus ont donc la même dimension, en l'occurrence $\text{N m} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$.

2) Dans le cas d'un gaz parfait, le volume molaire est *indépendant de la nature de ce gaz*.

7. Montrer que le potentiel chimique d'un gaz parfait pur peut s'écrire sous la forme :

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

avec $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$. On précisera le nom et le sens physique de $\mu^\circ(T)$.

Remarquons tout d'abord que le gaz parfait *pur* correspond à un cas où $N = 1$ dans la relation (3) (identité d'EULER), qui s'écrit dans ce cas :

$$G(T, P) = \mu \cdot n \Rightarrow \mu(T, P) = \frac{G}{n} = G_m$$

D'où :²

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{n} \right)}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{n} \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T}_V = V_m = \frac{RT}{P} \quad (8)$$

Par intégration entre P° et P , à T fixée, il vient :

$$\int_{P^\circ}^P \left(\frac{\partial \mu}{\partial P'} \right)_T dP' = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P'} dP' \Rightarrow \mu(T, P) - \mu(T, P^\circ) = RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

Donc :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (9)$$

où $\mu^\circ(T) = \mu(T, P^\circ)$ est le **potentiel chimique standard** du gaz parfait à la température T , c'est-à-dire le potentiel chimique (ou enthalpie libre molaire ici) du **gaz parfait pur, à la température T et sous la pression $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$** .

² Le système est fermé, siège d'aucune réaction et donc $n = \text{cte}$, c'est pourquoi on ne met pas n dans les variables, et qu'on peut sortir n des dérivées partielles.

Exercice 3 : Potentiel chimique pour un gaz réel - fugacité

On définit la fugacité³ f d'un gaz réel comme le produit d'un terme correctif Ψ (dépendant de T et P) avec la pression de ce gaz :

$$f = \Psi(T, P) \cdot P$$

La fugacité représente la pression sous laquelle devrait se trouver le gaz considéré, **s'il avait un comportement de gaz parfait**, pour que son potentiel chimique soit le même que celui qu'il possède en tant que gaz réel sous la pression P . Autrement dit :

$$\mu_{gr}(T, P) = \mu_{gp}(T, f)$$

8. Donner l'expression du potentiel chimique d'un gaz réel.

Pour un gaz réel à la température T et sous la pression P :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{f}{P^\circ} \right) = \mu^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{\Psi P}{P^\circ} \right) \quad (10)$$

Remarque : On déduit de la relation (10) que :

$$\mu_{gr}(T, P) = \mu_{gp}(T, P) + RT \ln \Psi(T, P) = \mu_{gp}(T, f)$$

(on note avec l'indice gr le potentiel chimique du gaz réel et gp celui du gaz parfait) donc le terme $\ln \Psi$ mesure **l'écart avec le cas du gaz parfait**. L'introduction et l'utilisation de la fugacité a l'avantage de conserver, pour un gaz réel, une expression du potentiel chimique analogue à celle du potentiel chimique d'un gaz parfait.

On remarquera que tout comme P , la fugacité f est une **grandeur intensive**.

9. Comment peut-on appeler Ψ et expliquer son origine physique ? Dans quel(s) cas $\Psi \rightarrow 1$?

Ψ est un **coefficient de fugacité**, traduisant l'écart du gaz réel au cas du gaz parfait *i.e.* le fait qu'il y a des interactions non négligeables entre les molécules du gaz. On a $\lim_{P \rightarrow 0} \Psi(T, P) = 1$ *i.e.* $\Psi \rightarrow 1$ pour un gaz parfait (soit, en pratique, quand la pression devient « très faible »).

10. Que représente $\mu^\circ(T)$ pour un gaz réel ?

D'après la relation (10), $\mu^\circ(T)$ est le potentiel chimique à T et sous P° d'un gaz parfait de même composition que le gaz réel étudié. Autrement dit, $\mu^\circ(T)$ est le potentiel chimique à T et sous P° d'un gaz (pouvant être *hypothétique*) composé des mêmes molécules que le gaz considéré et ayant un comportement de gaz parfait.

On appelle $Z = \frac{PV_m}{RT}$ le facteur de compression d'un gaz.

11. Que vaut Z dans le cas d'un gaz parfait ?

D'après la Q6, dans le cas d'un gaz parfait, $Z = \frac{PV_m}{RT} = 1$.

12. Montrer que pour un gaz réel :

$$\ln \Psi = \int_0^P \frac{Z - 1}{P'} dP'$$

D'après les Q8 et Q9 :

³ Notion introduite en 1901 par G. N. LEWIS (1875 – 1946)

$$\mu_{\text{gr}}(T, P) - \mu_{\text{gp}}(T, P) = RT \ln \Psi \quad (11)$$

Dérivons par rapport à P la relation (11), il vient :

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{gr}}}{\partial P} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_{\text{gp}}}{\partial P} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \Psi}{\partial P} \right)_T$$

soit

$$V_{\text{m}}(\text{gr}) - V_{\text{m}}(\text{gp}) = \frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} = RT \left(\frac{\partial \ln \Psi}{\partial P} \right)_T$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial \ln \Psi}{\partial P} \right)_T = \frac{Z-1}{P} \Rightarrow \ln \Psi(T, P) - \ln \Psi(T, P_1) = \int_{P_1}^P \frac{Z-1}{P'} dP'$$

On fait tendre P_1 vers 0 et on utilise que $\lim_{P \rightarrow 0} \Psi = 1$, il vient :

$$\ln \Psi(T, P) = \int_0^P \frac{Z-1}{P'} dP' \quad (12)$$

13. Les interactions prépondérantes sont-elles attractives ou répulsives au sein du gaz quand $Z < 1$? Quand $Z > 1$? Justifier.

$V_{\text{m}}(\text{gr}) = \frac{ZRT}{P}$, donc :

- si $Z < 1$, $V_{\text{m}}(\text{gr}) = \frac{ZRT}{P} < V_{\text{m}}(\text{gp}) = \frac{RT}{P}$, les interactions prépondérantes sont donc **attractives**, ce qui donne $\Psi < 1$.⁴
- Si $Z > 1$, les interactions prépondérantes sont donc **répulsives** et $\Psi > 1$.

Exercice 4 : Potentiel chimique pour un gaz de VAN DER WAALS

On rappelle l'équation d'état du gaz de VAN DER WAALS :⁵

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \Leftrightarrow \left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

14. Que représentent les coefficients a et b ? Expliquer qualitativement leur origine physique.

Remarquons que l'on peut réécrire l'équation d'état de VAN DER WAALS de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (13)$$

a représente l'influence des interactions **attractives** entre les molécules au sein du gaz. Le terme $-\frac{a}{V_m^2}$ représente la diminution de pression (par rapport au gaz parfait) due à ces interactions.

b est le « covolume » molaire du gaz, c'est le volume molaire occupé par les molécules du gaz. En effet, le volume accessible à une molécule donnée **est inférieur au volume total V** , de par la présence de toutes les autres molécules du gaz, qui n'ont pas un volume nul. La réduction du volume accessible aux molécules du gaz est

⁴ Car alors $\ln \Psi(T, P) = \int_0^P \frac{Z-1}{P'} dP < 0$

⁵ Équation introduite en 1873 par Johannes Diderik VAN DER WAALS (prix NOBEL de Physique en 1910)
Mehdi-Nicolas BELFREKH

proportionnelle au nombre total de molécules : on la note nb . Le volume accessible aux molécules du gaz est donc $V - nb$. Le terme nb (ou b) provient d'interactions **répulsives** puisqu'il représente un volume « interdit » à une molécule donnée car occupé par les autres molécules.

15. On suppose qu'on néglige les interactions *attractives* au sein d'un gaz réel type VAN DER WAALS. Exprimer la fugacité f en fonction de P et T .

En négligeant les interactions attractives, l'équation de VAN DER WAALS devient :

$$P(V_m - b) = RT \Rightarrow V_m = \frac{RT}{P} + b \Rightarrow Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT}$$

Soit :

$$\ln \Psi(T, P) = \int_0^P \frac{Z - 1}{P'} dP' = \int_0^P \frac{b}{RT} dP' = \frac{bP}{RT}$$

Comme $\Psi = \Psi P$, il vient $f = P \cdot \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$ (14)

16. On suppose qu'on néglige les interactions *répulsives* au sein d'un gaz réel type VAN DER WAALS. Exprimer la fugacité f en fonction de P et T . On supposera que $\frac{aP}{(RT)^2} \ll 1$ et on rappelle que lorsque $x \rightarrow 0$, $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$.

En négligeant les interactions répulsives, l'équation de VAN DER WAALS devient :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT \Rightarrow PV_m^2 - RTV_m + a = 0$$

La résolution de cette équation du second degré en V_m donne :

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{RT + \sqrt{(RT)^2 - 4aP}}{2P} = \frac{RT}{2P} \left(1 + \sqrt{1 - 4\frac{aP}{(RT)^2}}\right) \approx \frac{RT}{2P} \left(1 + 1 - 2\frac{aP}{(RT)^2}\right) \\ &= \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} \end{aligned}$$

Remarque : le terme en RT/P disparaît dans l'autre racine de l'équation du second degré en V_m , cette solution n'a donc pas de sens physique.

On en déduit que $Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 - \frac{aP}{(RT)^2}$

D'où :

$$\ln \Psi(T, P) = \int_0^P \frac{Z - 1}{P'} dP' = - \int_0^P \frac{a}{(RT)^2} dP' = - \frac{aP}{(RT)^2}$$

Et enfin l'expression de la fugacité : $f = \Psi P = P \cdot \exp\left(-\frac{aP}{(RT)^2}\right)$ (15)

Applications numériques : On donne, sous $P = 10$ atm et à $\theta = 27^\circ\text{C}$, pour l'argon gazeux, $a_{Ar} = 1,80$ atm L² mol⁻² et $b_{Ar} = 3,00 \cdot 10^{-2}$ L mol⁻¹.

17. Calculer la valeur de Ψ_{Ar} en négligeant les interactions *attractives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en b_{Ar} .

On calcule la valeur de $\frac{b_{Ar}P}{RT}$: **attention aux unités !**

b_{Ar} doit être en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, P en Pa , R en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ et T en K .

$b_{Ar} = 3,00 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ et $P = 1013250 \text{ Pa} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

$$\frac{b_{Ar}P}{RT} = \frac{3,00 \cdot 10,1325}{8,314 \cdot 300} \approx 0,0122 \ll 1$$

D'où :

$$\Psi_{Ar} = \exp\left(\frac{b_{Ar}P}{RT}\right) \approx 1 + \frac{b_{Ar}P}{RT} \approx 1,01$$

Dans le cas de $\text{Ar}(g)$, en négligeant les attractions attractives *i.e.* seules les interactions répulsives sont prises en compte, on trouve que Ψ_{Ar} est très légèrement supérieur à 1 :

- $\Psi_{Ar} > 1$: cohérent avec la conclusion de la Q13
- Ψ_{Ar} très légèrement supérieur à 1 : b_{Ar} est bien un terme correctif par rapport à $V_m(\text{Ar})$.

18. Calculer Ψ_{Ar} en négligeant les interactions *répulsives*. Commenter. On donnera le résultat au premier ordre non nul en a_{Ar}

On calcule la valeur de $\frac{a_{Ar}P}{(RT)^2}$: **attention aux unités !**

a_{Ar} doit être en $\text{Pa m}^2 \text{mol}^{-1}$, P en Pa , R en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ et T en K .

$a_{Ar} = 1,80 \cdot 101325 \cdot 10^{-6} \text{ Pa m}^2 \text{mol}^{-2}$ et $P = 1013250 \text{ Pa} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ Pa}$

$$\frac{aP}{(RT)^2} = \frac{1,80 \cdot 0,101325 \cdot 1013250}{(8,314 \cdot 300)^2} \approx 2,97 \cdot 10^{-2} \ll 1$$

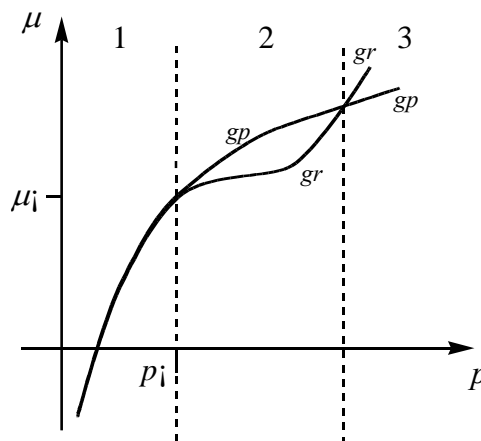
D'où :

$$\Psi_{Ar} = \exp\left(-\frac{a_{Ar}P}{(RT)^2}\right) \approx 1 - \frac{a_{Ar}P}{(RT)^2} \approx 0,97$$

Dans le cas de $\text{Ar}(g)$, en négligeant les attractions répulsives *i.e.* seules les interactions attractives sont prises en compte, on trouve que Ψ_{Ar} est légèrement inférieur à 1 :

- $\Psi_{Ar} < 1$: cohérent avec la conclusion de la Q13
- Ψ_{Ar} **légèrement** inférieur à 1 : $\frac{a_{Ar}}{(V_m)^2}$ est bien un terme correctif par rapport à P .

19. On donne le potentiel chimique d'un gaz parfait sur le graphe suivant, pour une température T fixée :



Préciser sur ce graphe l'allure de μ en fonction de P pour un gaz de VAN DER WAALS à cette même température. On justifiera cette allure pour pour les zones 1, 2 et 3.

Zone 1 : pressions **très faibles** : le gaz réel se comporte **comme un gaz parfait**

Zone 2 : pressions intermédiaires : **on néglige les interactions répulsives**, $\Psi < 1$ donc

$$\mu_{gr} < \mu_{gp}$$

Zone 3 : pressions **élevées**, **on néglige les interactions attractives**, $\Psi > 1$ donc $\mu_{gr} >$

$$\mu_{gp}$$

Exercice 5 : Étude de mélanges de corps purs en phase condensée

Une phase *condensée* (telle qu'une solution liquide ou une solution solide comme un alliage par exemple) existe grâce à des interactions *attractives* entre les atomes ou molécules qui la constituent. Le calcul *exact* du potentiel chimique des constituants présents en phase condensée est *en général impossible* et nécessite différentes approximations.

On note x_k la fraction molaire du constituant k dans le mélange. On suppose que le potentiel chimique de ce constituant dans le mélange peut s'écrire sous la forme :

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^{ref}(T, P) + RT \ln a_k$$

où a_k est l'**activité** du constituant k avec $a_k = \gamma_k \cdot x_k$, où γ_k est son **coefficient d'activité** et $\{x_j\}$ une notation abrégée pour (x_1, x_2, \dots, x_N) . On suppose que $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k = 1$.

20. Que représente $\mu_k^{ref}(T, P)$?

$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^{ref}(T, P) \Rightarrow RT \ln a_k = 0 \Rightarrow a_k = \gamma_k \cdot x_k = 1$: c'est le cas lorsque $x_k \rightarrow 1$ car $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k = 1 \Rightarrow \lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k \cdot x_k = 1$, autrement dit, $a_k = 1$ correspond au constituant k *pur*.

Donc $\mu_k^{ref}(T, P)$ est donc le potentiel chimique du constituant k *pur*. On le note également $\mu_k^*(T, P) = \mu_k^*(T, P)$.

21. Exprimer $\mu_k^{ref}(T, P)$ en fonction de $\mu_k^{ref}(T, P^\circ)$ et du volume molaire $V_{m,k}$.

D'après la relation (3) de la Q3 et les Q5 et Q20 :

$$\left(\frac{\partial \mu_k^{ref}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_k^*}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{G_k^*}{n_k}\right)}{\partial P}\right)_T = V_{m,k}(T, P)$$

D'où, en intégrant entre P° et P à T constante :

$$\begin{aligned} \mu_k^{ref}(T, P) - \mu_k^{ref}(T, P^\circ) &= \int_{P^\circ}^P V_{m,k}(T, P') dP' \\ \Rightarrow \mu_k^{ref}(T, P) &= \mu_k^{ref}(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V_{m,k}(T, P') dP' \\ \Rightarrow \mu_k^*(T, P) &= \mu_k^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V_{m,k}(T, P') dP' \end{aligned}$$

22. En supposant que le volume molaire d'un constituant en phase condensée **varie peu avec la température et la pression**, estimer la valeur de la variation de potentiel chimique de l'eau pure à 27°C passant de 1 bar à 10 bar (on considérera

que le volume molaire de l'eau pure varie peu entre 1 et 10 bar).

Pour l'eau pure, on se trouve dans le cas où $N = 1$ dans la relation (3) de la Q3, qui s'écrit dans ce cas :

$$G(T, P) = \mu_{\text{eau}}^*(T, P) \cdot n_{\text{eau}} \Rightarrow \mu_{\text{eau}}^*(T, P) = \frac{G(T, P)}{n_{\text{eau}}} = G_m(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

D'où :⁶

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{eau}}^*(T, P)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{G(T, P)}{n_{\text{eau}}} \right)}{\partial P} \right)_T = V_m(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$$

Donc, en intégrant entre P° et P à T constante :

$$\mu_{\text{eau}}^*(T, P) = \mu_{\text{eau}}^*(T, P)(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V_m(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) dP'$$

Si on considère que $V_m(\text{H}_2\text{O}_{(l)})$ varie peu entre 1 et 10 bar, on a alors :

$$\Rightarrow \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) - \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P^\circ) \approx V_m(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) \cdot (P - P^\circ)$$

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) - \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P^\circ) \approx 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 9 \cdot 10^5 \approx 16 \text{ J mol}^{-1}$$

23. Calculer la différence de potentiel chimique causée par un mélange dont la fraction molaire d'eau passe de 1 à 0,9 à 27°C, **en supposant** $\gamma_{\text{eau}} = 1$. Conclusion ?

Si $\gamma_{\text{eau}} = 1$ alors $\mu_{\text{eau}}(T, P, \{x_j\}) = \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln x_{\text{eau}}$

Dans ce cas de l'eau pure, $x_{\text{eau}} = 1$, alors $\mu_{\text{eau}} = \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P)$ donc :

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{eau}} - \mu_{\text{eau}}^{\text{ref}}(T, P) = RT \ln x_{\text{eau}} = 8,314 \cdot 300 \cdot \ln(0,9) \approx -263 \text{ J mol}^{-1}$$

L'influence de la pression est donc *plus faible* que de celle la composition dans le cas de l'eau pure à 27°C et entre 1 bar et 10 bar.

Exercice 6 : États de référence pour les phases condensées – cas des solutions

La valeur du potentiel chimique d'un constituant en phase condensée **dépend du choix de l'état de référence** pour $\mu_k^{\text{ref}}(T, P)$ et donc pour le calcul du coefficient d'activité γ_k . On utilise les conventions suivantes.

▷ Pour un *État de Référence Corps Pur (ERCP)*, l'état de référence est le corps pur à la température T et sous la pression P . On précisera que les grandeurs sont relatives à un ERCP par un symbole * en exposant.

▷ Pour un *État de Référence Infiniment Dilué (ERID)*, l'état de référence correspond au cas où la fraction molaire du constituant k tend vers 0. On précisera que les grandeurs sont relatives à un ERID par un symbole ∞ en exposant.

24. Écrire l'expression de $\mu_k(T, P, \{x_j\})$ en fonction de $\mu_k^*(T, P)$ et du coefficient d'activité en ERCP γ_k^* .

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^*(T, P) + RT \ln(\gamma_k^* \cdot x_k)$$

⁶ Le système est fermé et siège d'aucune réaction : donc $n = \text{cte}$, c'est pourquoi on ne met pas n dans les variables, et qu'on peut sortir n des dérivées partielles.

25. Que devient cette expression si on néglige l'influence de la pression entre P et P° ?

On notera $\mu_k^*(T, P^\circ) = \mu_k^{\circ*}(T)$.

D'après la Q21 :

$$\mu_k^*(T, P) = \mu_k^*(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V_{m,k} dP'$$

Donc

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^{\circ*}(T) + \int_{P^\circ}^P V_{m,k} dP' + RT \ln(\gamma_k^* \cdot x_k)$$

Négliger l'influence de la pression revient à écrire que $\left| \int_{P^\circ}^P V_{m,k} dP' \right| \ll \mu_k^{\circ*}(T)$, d'où :

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^{\circ*}(T) + RT \ln(\gamma_k^* \cdot x_k)$$

26. Quels sont le nom et le sens physique de $\mu_k^{\circ*}(T)$? Montrer que $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k^* = 1$.

$\mu_k^{\circ*}(T)$ est le **potentiel chimique standard** du corps condensé k pur à la température T , c'est-à-dire le potentiel chimique du corps condensé k à la température T à sous la pression P° . On a :

$$\begin{aligned} \mu_k(T, P, \{x_j\}) &= \mu_k^*(T, P) + RT \ln(\gamma_k^* \cdot x_k) \\ \Rightarrow \gamma_k^* &= \frac{1}{x_k} \exp\left(\frac{\mu_k(T, P, \{x_j\}) - \mu_k^*(T, P)}{RT}\right) \end{aligned}$$

Lorsque $x_k \rightarrow 1$, le mélange tend vers le constituant k pur et donc $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k^* = 1$.

27. Écrire l'expression de $\mu_k(T, P, \{x_j\})$ en fonction de $\mu_k^\infty(T, P)$ et du coefficient d'activité en ERID γ_k^∞ .

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^\infty(T, P) + RT \ln(\gamma_k^\infty \cdot x_k)$$

28. Que devient cette expression si on néglige l'influence de la pression entre P et P° ?

On notera $\mu_k^\infty(T, P^\circ) = \mu_k^{\circ\infty}(T)$.

D'après la Q21 :

$$\mu_k^\infty(T, P) = \mu_k^\infty(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P \bar{V}_{m,k} dP'$$

Donc

$$\mu(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^{\circ\infty}(T) + \int_{P^\circ}^P \bar{V}_{m,k} dP + RT \ln(\gamma_k^\infty \cdot x_k)$$

Négliger l'influence de la pression revient à écrire que $\left| \int_{P^\circ}^P \bar{V}_{m,k} dP \right| \ll \mu_k^{\circ\infty}(T)$, d'où :

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^{\circ\infty}(T) + RT \ln(\gamma_k^\infty \cdot x_k)$$

29. Quels sont le nom et le sens de $\mu_k^{\circ\infty}(T)$? De quelle information dispose-t-on sur γ_k^∞ ?

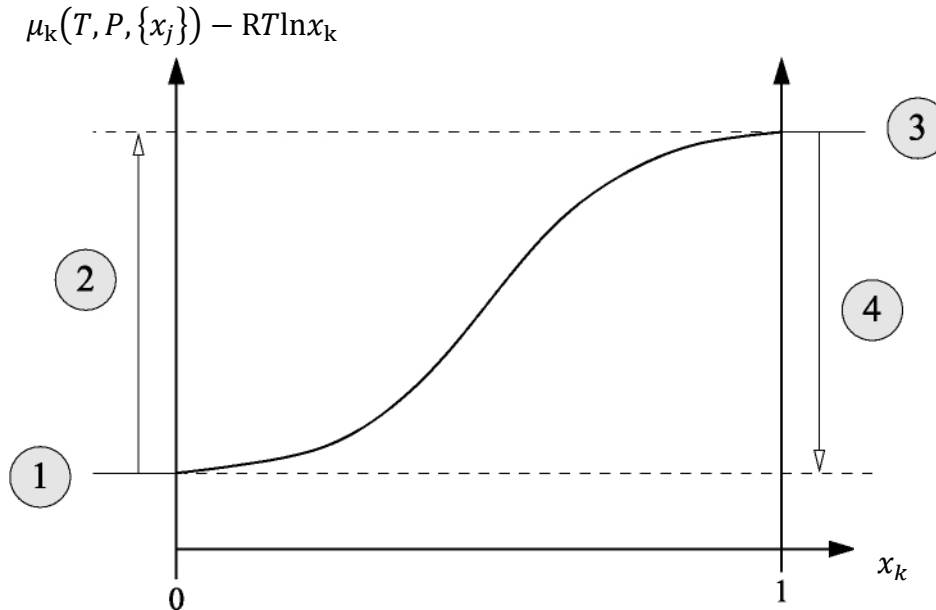
$\mu_k^{\circ\infty}(T)$ est le **potentiel chimique standard** du soluté k **infiniment dilué** à la

température T et **extrapolé à la fraction molaire $x_k = 1$** , c'est-à-dire le potentiel chimique d'un soluté (hypothétique) k à la température T , sous la pression P° avec la fraction molaire $x_k = 1$ et **de même comportement qu'un soluté infiniment dilué**. On a $\lim_{x_k \rightarrow 0} \gamma_k^\infty = 1$.

30. Sur le graphe donnant $\mu_k(T, P, \{x_j\}) - RT \ln x_k$ ci-dessous, indiquer les valeurs :

▷ Des ordonnées **1** et **3**

▷ Des différences **2** (en fonction de γ_k^∞) et **4** (en fonction de γ_k^*)



D'après ce qui précède : $\mu_k(T, P, \{x_j\}) - RT \ln x_k = \mu_k^*(T) + RT \ln \gamma_k^* = \mu_k^{\circ\infty}(T) + RT \ln \gamma_k^\infty$

Pour $x_k \rightarrow 1$, d'après la Q25 : $\lim_{x_k \rightarrow 1} \gamma_k^* = 1$ donc :

$$\mu_k(T, P, x_k \rightarrow 1) - RT \ln x_k = \mu_k^*(T) = \mu_k^{\circ\infty}(T) + RT \ln(\gamma_{k(x_k \rightarrow 1)}^\infty)$$

Pour $x_k \rightarrow 0$ d'après la Q28 : $\lim_{x_k \rightarrow 0} \gamma_k^\infty = 1$ donc :

$$\mu_k(T, P, x_k \rightarrow 0) - RT \ln x_k = \mu_k^*(T) + RT \ln(\gamma_{k(x_k \rightarrow 0)}^*) = \mu_k^{\circ\infty}(T)$$

D'où :

1 : Pour $x_k \rightarrow 0$: $\mu_k(T, P, \{x_j\}) - RT \ln x_k = \mu_k^{\circ\infty}(T)$

2 = $\mu_k^{\circ\infty}(T) + RT \ln(\gamma_{k(x_k \rightarrow 1)}^\infty) - \mu_k^{\circ\infty}(T) = RT \ln(\gamma_{k(x_k \rightarrow 1)}^\infty)$

3 : Pour $x_k \rightarrow 1$: $\mu_k(T, P, \{x_j\}) - RT \ln(x_k) = \mu_k^*(T)$

4 = $\mu_k^*(T) + RT \ln(\gamma_{k(x_k \rightarrow 0)}^*) - \mu_k^*(T) = RT \ln(\gamma_{k(x_k \rightarrow 0)}^*)$

Exercice 7 : Solutions Régulières

On considère un mélange binaire liquide de benzène (composé 1, coefficient d'activité γ_1) et de tétrachlorure de carbone (nom IUPAC tétrachlorométhane, composé 2, coefficient d'activité γ_2). Dans cette étude, la température T et la pression P sont constantes.

31. Proposer une explication au fait que le benzène et le tétrachlorure de carbone sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide.

Les molécules de benzène et de tétrachlorure de carbone ont des caractéristiques très proches : elles sont non dipolaires (moment dipolaire permanent nul), non protogènes et non protophiles : on s'attend donc à ce que les deux liquides correspondants soient miscibles en toutes proportions à l'état liquide.

32. En utilisant la relation de GIBBS-DUHEM, expliciter la relation différentielle entre $\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$ et x_2 la fraction molaire de CCl_4 .

D'après la **Q4** (exo 1), la relation de GIBBS-DUHEM à T et P constantes (**7**) s'écrit ici :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \Rightarrow x_1 d\mu_1 + (1 - x_1) d\mu_2 = 0 \quad (14)$$

Or :

$$\mu_1(T, P, x_1) = \mu_1^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(\gamma_1 \cdot x_1)$$

et

$$\mu_2(T, P, x_1) = \mu_2^{\text{ref}}(T, P) + RT \ln(\gamma_2 \cdot (1 - x_1))$$

À T et P constantes :

$$\begin{aligned} d\mu_1(T, P, x_1) &= \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{P, x_1} \underbrace{dT}_{=0} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, x_1} \underbrace{dP}_{=0} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T, P} dx_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}\right)_{T, P} dx_1 \\ \Rightarrow d\mu_1(T, P, x_1) &= RT \left(\left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1}\right)_{T, P} \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{x_1} \right) dx_1 = RT d\ln \gamma_1 + RT \frac{dx_1}{x_1} \end{aligned}$$

De même

$$d\mu_2(T, P, x_1) = RT \left(\left(\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1}\right)_{T, P} \frac{1}{\gamma_2} - \frac{1}{1 - x_1} \right) dx_1 = RT d\ln \gamma_2 - RT \frac{dx_1}{x_2}$$

En reportant dans **(14)**, $x_1 d\mu_1 + (1 - x_1) d\mu_2 = 0$, on obtient :

$$x_1 d\ln \gamma_1 + (1 - x_1) d\ln \gamma_2 = 0 \Rightarrow (1 - x_2) d\ln \gamma_1 + x_2 d\ln \gamma_2 = 0 \quad (15)$$

33. Le coefficient d'activité du benzène suit approximativement la relation :

$\ln \gamma_1 = 0,13 \cdot x_2^2$. Quel est l'état de référence choisi dans ce cas pour le benzène ?

$x_1 \rightarrow 1 \Rightarrow x_2 \rightarrow 0 \Rightarrow \ln \gamma_1 \rightarrow 0 \Rightarrow \gamma_1 \rightarrow 1$: l'état de référence choisi pour le benzène est donc l'**ERCP** (état de référence corps pur).

34. Exprimer γ_2 pour CCl_4 avec le même état de référence que pour le benzène dans la **Q33**, en fonction de x_2 puis en fonction de x_1 .

On différencie l'expression de $\ln \gamma_1$: $\ln \gamma_1 = 0,13 \cdot (x_2)^2 \Rightarrow d\ln \gamma_1 = 0,26 \cdot x_2 dx_2$

La relation **(15)** (en rouge ci-dessus) donne :

$$(1 - x_2) \cdot 0,26 \cdot x_2 dx_2 + x_2 \cdot d \ln \gamma_2 = 0 \Rightarrow d \ln \gamma_2 = 0,26 \cdot (x_2 - 1) \cdot dx_2$$

Donc, pour CCl₄ en **ERCP** :

$$\int_{x_2}^1 d \ln \gamma_2 = 0,26 \cdot \int_{x_2}^1 (u - 1) du$$

$$\Rightarrow \ln \underbrace{\gamma_2(x_2 = 1)}_{=1 \text{ car ERCP}} - \ln \gamma_2(x_2) = 0,13 \cdot (1 - (x_2)^2) - 0,26 \cdot (1 - x_2)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_2 = 0,13 \cdot ((x_2)^2 - 1 + 2 - 2x_2) = 0,13 \cdot ((x_2)^2 - 2x_2 + 1)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma_2 = 0,13 \cdot (1 - x_2)^2 = 0,13 \cdot (x_1)^2$$

Donc au final, d'après l'énoncé : $\ln \gamma_1 = 0,13 \cdot (x_2)^2 = 0,13 \cdot (1 - x_1)^2$ et on en déduit que : $\ln \gamma_2 = 0,13 \cdot (1 - x_2)^2 = 0,13 \cdot (x_1)^2$

35. Exprimer γ'_2 pour CCl₄ pris dans l'autre état de référence que celui de la **Q33**, en fonction de x_2 puis en fonction de x_1 .

On peut exprimer $\mu_2(T, P, x_2)$ aussi bien en **ERCP** qu'en **ERID**, soit :

$$\mu_2(T, P, x_2) = \mu_2^*(T, P) + RT \ln(\gamma_2 \cdot x_2) = \mu_2^\infty(T, P) + RT \ln(\gamma'_2 \cdot x_2)$$

$$\Rightarrow RT \ln(\gamma'_2 \cdot x_2) - RT \ln(\gamma_2 \cdot x_2) = RT \ln\left(\frac{\gamma'_2}{\gamma_2}\right) = \mu_2^*(T, P) - \mu_2^\infty(T, P)$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{\gamma'_2}{\gamma_2}\right) = \frac{\mu_2^*(T, P) - \mu_2^\infty(T, P)}{RT}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln\left(\frac{\gamma'_2}{\gamma_2}\right)}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln \gamma'_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = 0$$

Or $\ln \gamma_2 = 0,13 \cdot (1 - x_2)^2$, donc

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \ln \gamma'_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} = -0,26 \cdot (1 - x_2)$$

Donc, pour CCl₄ en **ERID** :

$$\int_0^{x_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma'_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} dx'_2 = 0,26 \int_0^{x_2} (u - 1) du$$

$$\Rightarrow \ln \gamma'_2(x_2) - \ln \underbrace{\gamma'_2(x_2 = 0)}_{=1 \text{ car ERID}} = 0,13 \cdot (x_2)^2 - 0,26x_2$$

$$\Rightarrow \ln \gamma'_2 = 0,13 \cdot x_2 \cdot (x_2 - 2)$$

$$\Rightarrow \ln \gamma'_2 = 0,13 \cdot (1 - x_1)(1 - x_1 - 2) = -0,13 \cdot (1 - x_1)(1 + x_1) = 0,13 \cdot ((x_1)^2 - 1)$$

36. Calculer au premier ordre en x_2 les valeurs de γ_2 et γ'_2 pour CCl_4 infiniment dilué dans le benzène. Commenter.

Rappel : $e^x \approx 1 + x$ lorsque $x \rightarrow 0$.

D'après la Q34 :

$$\ln \gamma_2 = 0,13 \cdot (1 - x_2)^2 \Rightarrow \gamma_2 = e^{0,13 \cdot (1 - 2x_2 + (x_2)^2)} = e^{0,13} \cdot e^{-0,13 \cdot x_2 \cdot (2 - x_2)}$$

Lorsque $x_2 \rightarrow 0$, $\ln \gamma_2 \simeq e^{0,13} \cdot (1 - 0,13 \cdot x_2 \cdot (2 - x_2)) \simeq e^{0,13} \cdot (1 - 0,26 \cdot x_2)$ au 1^{er} ordre.

D'après la Q34 : $\ln \gamma'_2 = 0,13 \cdot x_2 \cdot (x_2 - 2) \Rightarrow \gamma'_2 = e^{0,13 \cdot x_2 \cdot (x_2 - 2)}$

Lorsque $x_2 \rightarrow 0$, $\gamma'_2 \simeq 1 + 0,13 \cdot x_2 \cdot (x_2 - 2) \simeq 1 - 0,26 \cdot x_2$ au 1^{er} ordre

On constate bien que γ'_2 tend vers 1 quand $x_2 \rightarrow 0$ (normal car **ERID**), ce qui n'est pas le cas de γ_2 qui tend vers $e^{0,13}$ quand $x_2 \rightarrow 0$ (pas surprenant car l'**ERCP** n'impose aucun comportement particulier de γ_2 lorsque $x_2 \rightarrow 0$).

Exercice 8 : Étude de grandeurs de mélange⁷

On considère un système chimique composé d'un mélange (A_1, A_2, \dots, A_n) en phase liquide.

37. Rappeler la définition du potentiel chimique μ_k du constituant A_k dans ce mélange.

Dans un mélange de constituants (A_1, A_2, \dots, A_n), le potentiel chimique μ_k du constituant k est défini par :

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{T, P, n_{j \neq k}}$$

38. De quel(s) facteur(s) dépend le potentiel chimique μ_k ?

L'enthalpie libre G du mélange dépend en général de la température T , de la pression P et des quantités de matière $(n_j)_{1 \leq j \leq n} : G(T, P, \{n_j\})$.

En tant que dérivée de G , μ_k dépend *a priori* des mêmes variables : $\mu_k(T, P, \{n_j\})$. On peut aussi paramétrer la composition du système avec les *fractions molaires* $x_j = \frac{n_j}{n_{\text{tot}}}$ soit $\mu_k(T, P, \{x_j\})$.

Si le mélange étudié est *idéal*, μ_k a alors pour expression :

$$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^*(T, P) + RT \cdot \ln x_k$$

x_k étant la fraction molaire du composé A_k .

39. Quelle est la signification du terme $\mu_k^*(T, P)$?

Si le système est idéal, on a $\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^*(T, P) + RT \cdot \ln x_k$.

$\mu_k(T, P, \{x_j\}) = \mu_k^*(T, P)$ si $x_k = 1$ i.e. si le système est constitué du constituant k pur : $\mu_k^*(T, P)$ est donc le potentiel chimique de k pur à la température T et sous la pression P .

On réalise, à $\theta = 0^\circ\text{C} = \text{Cte}$ et sous $P = P^\circ = \text{Cte}$, un mélange équimassique de masse totale $m_{\text{tot}} = 500,00 \text{ g}$ de deux hydrocarbures liquides à chaîne linéaire, l'hexane et l'heptane.

⁷ D'après CCP L2 2009

40. Indiquer les formules brutes et les masses molaires de ces deux composés.

Hexane : C_6H_{14} et $M = 6 \times 12,00 + 14 \times 1,01 = 86,14 \text{ g mol}^{-1}$

Heptane : C_7H_{16} et $M = 7 \times 12,00 + 16 \times 1,01 = 100,16 \text{ g mol}^{-1}$

41. Ce mélange peut être considéré comme *idéal*. Proposer une explication.

Ce système peut être considéré comme *idéal* car les deux molécules d'hexane et d'heptane étant de structures très proches et ayant les mêmes caractéristiques (toutes les deux sont non dipolaires, non protogènes, non protophiles = « apolaires aprotiques »), les interactions hexane-hexane, heptane-heptane et hexane-heptane sont du même ordre de grandeur (voire très proches *i.e.* quasiment égales).

Pour la transformation étudiée, on note ΔG_m la *variation* de l'enthalpie libre du système et ΔS_m la *variation* de l'entropie du système.

42. Calculer, en indiquant les unités, la valeur de ΔG_m .

On étudie le système {hexane+heptane}, et on utilisera l'indice 1 pour les grandeurs relatives à l'hexane et l'indice 2 pour les grandeurs relatives à l'heptane. Par définition :

$$\Delta G_m = G_{\text{final}} - G_{\text{initial}}$$

D'après l'identité d'EULER (démontrée avec le théorème d'EULER dans le cas des fonctions *homogènes de degré 1*) : $G = \sum_{j=1}^p n_j \mu_j$. Ici, $p = 2$, donc :

$$G_{\text{initial}} = n_1 \mu_1^*(T, P) + n_2 \mu_2^*(T, P)$$

$$G_{\text{final}} = n_1 (\mu_1^*(T, P) + RT \ln x_1) + n_2 (\mu_2^*(T, P) + RT \ln x_2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= \underbrace{n_1 (\mu_1^*(T, P) + RT \ln x_1) + n_2 (\mu_2^*(T, P) + RT \ln x_2)}_{G_{\text{final}}} - \left(\underbrace{n_1 \mu_1^*(T, P) + n_2 \mu_2^*(T, P)}_{G_{\text{initial}}} \right) \\ &= n_1 RT \cdot \ln x_1 + n_2 RT \cdot \ln x_2 = RT \cdot (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \\ &= -RT \cdot \left(\frac{m_1}{M_1} \cdot \ln \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) + \frac{m_2}{M_2} \cdot \left(1 + \frac{M_2}{M_1} \right) \right) \\ &= -273,15 \times 8,314 \cdot \left(\frac{250,00}{86,14} \cdot \ln \left(1 + \frac{86,14}{100,16} \right) + \frac{250,00}{100,16} \cdot \ln \left(1 + \frac{100,16}{86,14} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta G_m \approx -8467 \text{ J mol}^{-1}$$

Remarque : en utilisant que dans le mélange $m_{\text{hexane}} = m_1 = m_{\text{heptane}} = m_2$:

$$x_{\text{hexane}} = x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{1 + \underbrace{\frac{m_2}{m_1}}_{=1} \frac{M_1}{M_2}} = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{M_2}}$$

Et

$$x_{\text{heptane}} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} = \frac{1}{1 + \underbrace{\frac{m_1}{m_2}}_{=1} \frac{M_2}{M_1}} = \frac{1}{1 + \frac{M_2}{M_1}}$$

43. Même question pour ΔS_m .

On a

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

Donc :

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T}\right)_{P,n_i} = \left(\frac{\partial (G_{\text{final}} - G_{\text{initial}})}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -S_{\text{final}} + S_{\text{initial}} = -\Delta S_m$$

Donc :

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \Rightarrow \Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = -\frac{\Delta G_m}{T} \approx 31,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Montrer que le mélange étudié se fait :

44. Sans variation de volume

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V \Rightarrow \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \Delta V_m = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$$

Or ΔG_m ne dépend pas de P (cf Q42), donc $\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial P}\right)_{T,n_j} = 0$: le mélange étudié se fait donc *sans variation de volume*.

45. Sans effet thermique.

$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \Rightarrow \Delta H_m = \Delta G_m + T\Delta S_m = \Delta G_m - \Delta G_m = 0$ (on a vu à la Q43 que $\Delta S_m = -\frac{\Delta G_m}{T}$). Donc le mélange étudié se fait *sans effet thermique*.

Remarque : Le premier principe appliqué au système étudié évoluant à P constante

$$\text{donne : } \Delta U = W_p + Q = -\int_{V_i}^{V_f} \underbrace{P_{\text{ext}}}_{=cste} dV + Q = -P_{\text{ext}}\Delta V + Q$$

$$\text{Soit : } Q = U_{\text{final}} - U_{\text{initial}} + P_{\text{ext}}(V_{\text{final}} - V_{\text{initial}})$$

En outre, à l'état initial et à l'état final, il y a équilibre mécanique (ou pneumatique) entre le milieu extérieur et le système, ce qui fait que la pression du système est la même que la pression extérieure : $P_{\text{ext}} = P$, donc

$$Q = (U + PV)_{\text{final}} - (U + PV)_{\text{initial}} = \Delta H$$

Donc $\Delta H_m = 0 \Rightarrow Q = 0 \Rightarrow$ le mélange étudié se fait sans effet thermique.

46. Pouvait-on prévoir les signes respectifs de ces quantités ? Justifier votre réponse.

D'après le 2nd principe : $\Delta S = S_e + S_c = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c$. Or, dans la transformation étudiée, $T_{\text{ext}} = Cte$ et $Q = 0$, donc :

$$\Delta S = \Delta S_m = \int \underbrace{\frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}}_{=cste} + S_c = \overset{=0}{\bar{Q}} + S_c = S_c$$

Le mélange d'hexane et d'heptane est un processus *irréversible*, donc $S_c > 0 \Rightarrow \Delta S_m = S_c > 0$

Le signe > 0 de ΔS_m trouvé à la Q43 est donc bien cohérent.

D'après le *critère thermodynamique d'évolution spontanée* à T et P constantes :

$$dG = -T\delta S_c \Rightarrow \Delta G_m = -TS_c$$

Le mélange d'hexane et d'heptane est un processus *irréversible*, donc $S_c > 0$ et comme $T > 0$:

$$\Delta G_m = -TS_c < 0$$

Le signe négatif de ΔG_m trouvé à la Q42 ($\Delta G_m \simeq -8467 \text{ J mol}^{-1}$) est donc bien cohérent

On réalise une série de mélanges d'hexane et d'heptane, chaque mélange contenant le même la même quantité de matière totale n .

47. Montrer que l'entropie de mélange passe par un maximum en fonction de sa composition.

D'après la Q41 :

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) = -R(n_1 \ln x_1 + (n - n_1) \ln(1 - x_1))$$

que l'on peut aussi écrire, en mettant n en facteur :

$$\Delta S_m = -Rn(x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial x_1} \right)_{T,n} = -Rn(\ln x_1 + 1 - \ln(1 - x_1) - 1) = Rn \cdot \ln \left(\frac{1 - x_1}{x_1} \right)$$

- $0 < x_1 < \frac{1}{2} \Rightarrow 1 - x_1 > \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{x_1} > 2 \Rightarrow \frac{1-x_1}{x_1} > 1$ et donc $\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial x_1} \right)_{T,n} > 0$
- $\frac{1}{2} < x_1 < 1 \Rightarrow 1 - x_1 < \frac{1}{2}$ et $\frac{1}{x_1} < 2 \Rightarrow \frac{1-x_1}{x_1} < 1$ et donc $\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial x_1} \right)_{T,n} < 0$

De plus $\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial x_1} \right)_{T,n} \left(x_1 = \frac{1}{2} \right) = 0$, donc, en $x_1 = 1/2$, $\left(\frac{\partial \Delta S_m}{\partial x_1} \right)_{T,n}$ s'annule et change de signe de + à - : ΔS_m passe donc par un maximum.

48. Déterminer la composition du mélange correspondant à ce maximum.

La composition du mélange correspond donc à $x_1 = x_2 = 1/2$.