

Cours Thermodynamique des solutions

Cellule télé-enseignement UC1

Equipe de formation

Table des matières



Objectifs	3
I - Exercice : Pré-test	4
1. Exercice	5
2. Exercice	6
II - Chapitre 1 : Potentiel chimique	7
1. Potentiel chimique d'un corps pur	7
1.1. <i>Potentiel Chimique d'un corps pur gazeux parfait</i>	8
1.2. <i>Potentiel Chimique d'un corps pur gazeux réel</i>	8
2. Potentiel chimique d'un mélange	8
2.1. <i>Grandeurs molaires partielles</i>	8
2.2. <i>Energies de Gibbs molaires partielles</i>	9
2.3. <i>Equation de Gibbs-Duhem</i>	9
III - post-test	10
Bibliographie	11

Objectifs

A l'issue de ce chapitre, l'étudiant sera capable de :

- Donner l'expression du potentiel chimique en fonction des paramètres de ce système.
- Trouver l'expression du potentiel chimique d'un corps pur ou d'un mélange homogène.

Pré-requis : L'étudiant doit avoir :

- Des notions de variables d'état d'un système, premier et deuxième principe de la thermodynamique, extensivité et intensivité.
- Outils mathématique : dérivées et différentielles des fonctions de plusieurs variables.

Exercice : Pré-test



0. Exercice

Un système est dit ouvert lorsqu'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

- Vrai
- Faux

0. Exercice

Soit une transformation cyclique d'un système fermé. Quelle est la variation de l'entropie de ce système ?

Chapitre 1 : Potentiel chimique

IV

Potentiel chimique d'un corps pur

7

Potentiel chimique d'un mélange

8

Le potentiel chimique d'un constituant est la dérivée partielle de l'enthalpie libre (G) par rapport à la quantité de matière du constituant.

L'objectif de ce chapitre est de présenter l'expression de cette grandeur en fonction des paramètres de ce système.

1. Potentiel chimique d'un corps pur

le potentiel chimique d'un corps pur est donné comme suit :

$$\mu^* = (\partial G^* / \partial n)_{T, P}$$

L'exposant (*) signifie que le système se limite à un corps pur.

La fonction G est une fonction extensive, donc on peut écrire :

$$G^*(T, P, n) = nG^*(T, P, 1) = nG^*(T, P)$$

Variation du potentiel chimique pour un corps pur avec la température et la pression

La variation du potentiel chimique avec la température est donnée par la relation :

$$(\partial \mu^* / \partial T)_P = -(\partial S^* / \partial n)_{P, T} = -S_m^*(P, T)$$

On peut aussi déterminer la variation du potentiel chimique avec la pression, nous obtenons donc les relations suivante :

$$(\partial \mu^* / \partial P)_T = (\partial V^* / \partial n)_{P, T} = V_m^*(P, T)$$

Remarque : Etat standard

Un corps est à l'état standard lorsqu'il est pris à l'état pur, sous la pression de 1 atm et à la température de 298.15 K (25°C).

1.1. Potentiel Chimique d'un corps pur gazeux parfait

L'équation d'état d'un gaz parfait pur est donnée comme suit :

$$PV = nRT$$

Pour une mole, l'équation s'écrit : $PV^* = RT$. A partir de cette relation nous obtenons l'expression du potentiel chimique d'un corps pur gazeux parfait :

$$\mu^*(P, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(P/P^\circ)$$

L'exposant ($^\circ$) représente l'état standard

avec P la pression du gaz en bar et p^0 est la pression standard égale à 1 bar.

1.2. Potentiel Chimique d'un corps pur gazeux réel

Dans ce cas, on remplace la pression par la fugacité défini par :

$$f_i = P_i \Phi_i$$

Ou Φ_i est le coefficient de fugacité.

L'expression du potentiel chimique d'un gaz réel :

$$\mu^*(P, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(f_i(P, T)/P^\circ)$$

2. Potentiel chimique d'un mélange

Grandeurs molaires partielles

8

Energies de Gibbs molaires partielles

9

Equation de Gibbs-Duhem

9

2.1. Grandeurs molaires partielles

Définition

L'expression de la fonction totale en fonction des grandeurs partielles

$$X_m = X/n$$

Pour un corps pur à T et P

$$X = \sum n_i \bar{X}_i$$

Remarque

X est une grandeur totale du système.

Cette expression est obtenue à partir du *théorème d'Euler* pour les fonctions homogènes de degrés 1.

Cette expression est applicable pour les autres fonctions thermodynamiques : U, G, S, F, H.

La propriété molaire partielle la plus simple à représenter est "le volume molaire partiel", qui représente la contribution d'un constituant d'un mélange au volume total de l'échantillon.

2.2. Energies de Gibbs molaires partielles

Pour un corps pur on peut écrire :

$$G = n_i G_{i,m}$$

A partir de la définition du potentiel chimique on obtient :

$$\mu_i = n_i G_{i,m}$$

Donc le potentiel chimique est tout simplement l'énergie de Gibbs molaire du corps pur.

Pour un mélange binaire, l'énergie de Gibbs totale est donnée par :

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

μ_A , μ_B c'est les potentiels chimiques de A et B.

L'énergie de Gibbs peut dépendre de la composition, de la pression et de la température. *L'équation fondamentale de la thermodynamique* devient donc :

$$dG = VdP - SdT + n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots$$

2.3. Equation de Gibbs-Duhem

la différentielle de G est donnée par :

$$dG = n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

A pression et température constantes on a :

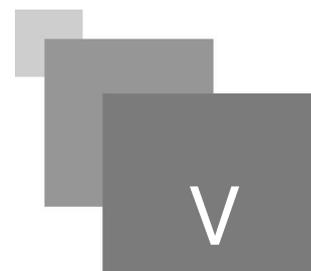
$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

Cette équation est un cas particulier de l'équation de Gibbs-Duhem, d'où la forme sa forme générale est comme suit :

$$\sum n_i d\mu_i = 0$$

L'équation de Gibbs-Duhem signifie que le potentiel chimique d'un constituant indépendant d'un mélange ne peut pas varier indépendamment des potentiels chimiques des autres constituants.

Bibliographie



1, Principes, lois d'action de masse - Comprendre et appliquer la thermodynamique chimique De Gérard Germain, Marcel Notin, Hubert Demange Contributions de Roger Mari, Claude Roques-Carmes, Masson 1976.

Peter William Atkins, Julio De Paula, Chimie Physique, 4ème édition, De Boeck Supérieur, 23 mai 2013 - 1024 pages.

Jean Vidal, Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Editions TECHNIP, 1997 - 500 pages.

Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, Valéry Prévost, Chimie TOUT-EN-UN• PSI-PSI*, Cours et exercices corrigés, Dunod, Paris, 2008 ISBN 978-2-10-053789-1