

TD Thermodynamique Chimique (SMC S4)

Série N° 3

Exercice 1 :

Un système homogène est formé de plusieurs constituants dont le nombre de moles du constituant A_i peut varier. Soit P et T la pression et la température du système.

1. Exprimer le potentiel chimique μ_i du constituant A_i en fonction de la dérivée partielle de la fonction d'état G par rapport au nombre n_i de moles de A_i .
2. Démontrer la réaction de Gibbs-Duhem générale : $\sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT$ où S est l'entropie et V le volume du mélange.

Exercice 2 :

1. On étudie l'effet de la température sur le potentiel chimique de l'eau liquide lors d'une variation de température de $100 K$:
 - a. En supposant constante l'entropie molaire absolue de l'eau liquide entre $298 K$ et $398 K$.
 - b. En tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire de la température.
2. Calculer la variation du potentiel chimique de l'eau lorsqu'on augmente la pression de $100 bar$.

Données : $S_m^\circ(H_2O_{liquide}, T = 298 K) = 70 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$; $C_{p,m}^\circ(H_2O_{liquide}, T = 298 K) = 75,3 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

Exercice 3 :

1. Calculer le changement de potentiel chimique d'une mole d'un gaz parfait lorsque la pression augmente d'une façon isotherme de $92 KPa$ à $252 KPa$ à $30^\circ C$.
2. Le coefficient de fugacité d'un certain gaz à $T = 300 K$ et $P = 2,1 MPa$ est de $0,7$, calculer la différence de potentiel chimique d'un gaz parfait dans le même état.

Exercice 4 :

1. Montrer que l'on peut relier la fugacité d'un gaz réel à la pression par la relation :

$$f = P \exp \int_0^P \frac{Z(P, T) - 1}{P} dP \text{ avec } Z(P, T) = \frac{PV_m}{RT}$$

avec V_m : le volume molaire du gaz.

A 0 °C, entre 0 et 8 atm, l'isotherme du dioxyde de carbone gazeux est représenté par l'équation d'état $PV = RT(1 + aP)$, avec $a = -0,007 \text{ atm}^{-1}$

2. Calculer la fugacité du dioxyde de carbone sous 8 atm.

Corrections

Exercice 1 :

1. Expression du potentiel chimique μ_i du constituant A_i en fonction de dérivée partielle de la fonction d'état G par rapport à n_i :

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

2. La démonstration de la relation de Gibbs-Duhem générale

Selon la relation d'Euler on a :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

La variation d'enthalpie libre totale dG d'un système peut être obtenue par différentielle de l'enthalpie libre G :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Et on sait que :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Donc,

$$\sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'où,

$$VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$$

À T et P constantes, on obtient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{relation de Gibbs Duhem}$$

Exercice 2 :

1. On sait que :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S_m^\circ \Rightarrow d\mu = -S_m^\circ dT$$

Donc,

$$\Delta\mu = \int_{T_0}^T -S_m^\circ dT = -S_m^\circ \int_{T_0}^T dT \Rightarrow \Delta\mu = -S_m^\circ(T - T_0)$$

A.N :

$$\Delta\mu = -70(398 - 298) = -7000 \text{ J. mol}^{-1}$$

2. On a

$$dS_m^\circ = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_{p,m} dT}{T} \Rightarrow \int_{T_0}^T dS_m^\circ = \int_{T_0}^T C_{p,m} \frac{dT}{T}$$

Donc,

$$S_m^\circ(T) - S_m^\circ(T_0) = C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0} \Rightarrow S_m^\circ(T) = S_m^\circ(T_0) + C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0}$$

Et on sait que :

$$d\mu = -S_m^\circ dT$$

D'où,

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= - \int_{T_0}^T S_m^\circ(T) dT \Rightarrow - \int_{T_0}^T (S_m^\circ(T_0) + C_{p,m} \ln \frac{T}{T_0}) dT \\ \Rightarrow \Delta\mu &= - \int_{T_0}^T S_m^\circ(T_0) dT - \int_{T_0}^T C_{p,m} \ln T dT - \int_{T_0}^T C_{p,m} \ln T_0 dT \\ &\Rightarrow \Delta\mu = \Delta\mu(T_0) - [C_{p,m}(T \ln T - T) + C_{p,m}(T \ln T_0)]_{T_0}^T \\ \Rightarrow \Delta\mu &= \Delta\mu(T_0) - C_{p,m}[(T \ln T - T) - (T_0 \ln T_0 - T_0) + (T - T_0) \ln T_0] \\ &\Rightarrow \Delta\mu = \Delta\mu(T_0) - C_{p,m}(T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0)) \end{aligned}$$

A.N :

$$\Delta\mu = -7000 - 75,3 \times \left(398 \ln \frac{398}{298} - (398 - 298) \right) = -8141,9 \text{ J. mol}^{-1}$$

3. On a :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_m \Rightarrow d\mu = V_m dP \Rightarrow \Delta\mu = V_m \Delta P$$

avec $V_m = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 18 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta P = 100 \text{ bar} = 100 \times 10^5 \text{ Pa}$

A.N :

$$\Delta\mu = 18 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^5 = 180 \text{ J. mol}^{-1}$$

Exercice 3 :

1.

$$P_1 = 92 \text{ KPa} \xrightarrow{\text{augmente}} P_2 = 252 \text{ KPa}$$

Pour une mole on a :

$$d\mu = VdP - SdT$$

Or, $SdT = 0$ car, $T = \text{constante}$

Donc, $d\mu = VdP$

Puisqu'il s'agit d'un gaz parfait :

$$PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

D'où,

$$\Delta\mu = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

A.N :

$$\Delta\mu = 8,314 \times 303 \times \ln \frac{252}{92} = 2538,38 \text{ J. mol}^{-1}$$

2.

On sait que :

$$\text{gaz réel} \Rightarrow \mu(f, T) = \mu^0(T) + RT \ln f \quad \textcircled{1}$$

$$\text{gaz parfait} \Rightarrow \mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln P \quad \textcircled{2}$$

$$\textcircled{1} - \textcircled{2} = \Delta\mu = \mu_{G.R} - \mu_{G.P} = RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \gamma$$

A.N :

$$\Delta\mu = 8,314 \times 300 \times \ln(0,70) = -889,62 \text{ J. mol}^{-1}$$

Exercice 4 :

1.

On a :

$$d\mu_{G.R} = RT d \ln f = V_m dP \quad \textcircled{1}$$

$$d\mu_{G.P} = RT d \ln P = V_m^* dP \quad \textcircled{2}$$

Avec, V_m : le volume molaire du gaz réel et V_m^* : le volume molaire du gaz parfait

$$\begin{aligned} \textcircled{1} - \textcircled{2} &\Rightarrow RT d \ln \frac{f}{P} = (V_m - V_m^*) dP \\ &\Rightarrow \int_0^P d \ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{1}{RT} (V_m - V_m^*) dP \\ &\Rightarrow \frac{f}{P} = \exp \left(\int_0^P \frac{1}{RT} (V_m - V_m^*) dP \right) \\ &\Rightarrow f = P \exp \left(\int_0^P \frac{1}{RT} (V_m - V_m^*) dP \right) \end{aligned}$$

On sait que :

$$\begin{aligned} Z = \frac{PV_m}{RT} &\Rightarrow V_m = \frac{ZRT}{P} \text{ pour un gaz réel} \\ Z = \frac{PV_m^*}{RT} &\Rightarrow V_m^* = \frac{RT}{P} \text{ pour un gaz parfait (Z = 1)} \end{aligned}$$

Donc,

$$\begin{aligned} f &= P \exp \left(\int_0^P \frac{1}{RT} \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP \right) \\ &\Rightarrow f = P \exp \left(\int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \right) \end{aligned}$$

2.

A 0 °C l'isotherme du $CO_2(g)$ est représenté par l'équation d'état $PV = RT(1 + aP)$

Donc,

$$\begin{aligned} f &= P \exp \left(\int_0^P \frac{1}{RT} \left(\frac{RT(1 + aP)}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP \right) \\ &\Rightarrow f = P \exp (aP) \end{aligned}$$

A.N :

$$f = 8 \exp (-0,007 \times 8) = 7,56 \text{ atm}$$