

# Le Potentiel Chimique pour les corps purs un seul constituant.

## I) Introduction

→ Lors de l'étude des systèmes thermodynamiques, on se trouve devant les systèmes ouverts dont les fonctions d'état dépendent non pas seulement des variables d'état comme  $V$  et  $P$  et  $T$ , mais aussi de l'échange de la matière. Pour cela, et pour un système à un seul constituant, on introduit la notion du potentiel chimique définie par :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu^* \cdot dm$$

Soit donc :  $\mu^* = \left( \frac{\partial U}{\partial m} \right)_{T,S}$  → c'est une grandeur intensive

→ On considère toujours que les transformations sont réversibles

### 1) Relation entre $\mu^*$ et $H$

→ On trouve que :

$$\mu^* = \left( \frac{\partial H}{\partial m} \right)_{S,P}$$

### 2) Relation entre $\mu^*$ et $F$ → Énergie libre = $U - T \cdot S$

→ On trouve que :

$$\mu^* = \left( \frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T,V}$$

### 3) Relation entre $\mu^*$ et $G$ → Enthalpie libre = $H - T \cdot S$

→ On trouve que :

$$\mu^* = \left( \frac{\partial G}{\partial m} \right)_{T,P}$$

## II) Fonction Enthalpie Libre, $G = H - T \cdot S$

→ Pour une réaction ou évolution monotherme et monobare, on a :  $\Delta G \leq w'$  avec  $w'$  : le travail utile.

N.B. • Dans le cas usuel, on travail fixe à  $T_e = cte$  et  $P_e = cte$ .  
•  $w' = 0$  fixe sauf pour les réactions rédox ou photochimiques.

• L'énergie que le système peut fournir au milieu extérieur ne peut excéder la diminution de son enthalpie libre.

• Dans le cas où la transformation est monotherme et isochore, on travaille avec l'énergie libre  $F$ . Elle vérifie la même relation précédente  $\Delta F \leq w'$ .

Les 4 identités thermodynamiques (Pour un système fermé, monophasé et pas de réaction chimique)

$$dU = -P.dV + T.dS$$

$$dG = V.dP - S.dT$$

$$dH = V.dP + T.dS$$

$$dF = -P.dV - S.dT$$

### III) Relations de Gibbs - Helmholtz

On montre, en utilisant les identités précédentes que :

$$-\frac{U}{T^2} = \left[ \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_P \quad \text{et} \quad -\frac{H}{T^2} = \left[ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_P$$

### État de Référence IV) Retour au potentiel chimique (d'un seul corps)

→ L'état le plus stable de constituant l'élément dans la température considérée.

#### État standard

(a) Gaz : soit un gaz à la température  $T$  :

→ On prend l'état standard d'un gaz ce gaz dans sous la pression  $P^0 = 1 \text{ bar}$  à la même température  $T$  et se comportant comme un gaz parfait.

(b) Phase Condensée : soit un liquide ou un solide à la température  $T$  :

→ On prend l'état standard de ce constituant ce même constituant sous la pression  $P^0 = 1 \text{ bar}$  à la même température  $T$  et dans le même état physique (liquide ou solide)

#### État standard de référence

→ L'état standard du corps simple à l'état le plus stable à la température considérée.

#### Expressions du potentiel chimique

→ Le potentiel chimique ~~stagit~~ d'une espèce s'agit du travail à fournir pour amener une mole de cette espèce d'un environnement vide à la phase étudiée. C'est une grandeur qui dépend de la température et la pression et de la nature de l'environnement.

(a) Expression de  $\mu$  pour un gaz parfait pur,

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^0) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

↳ ou  $\mu^0(T)$ .

↳ Dans le cas d'un mélange idéal (un mélange est dit idéal lorsque l'interaction entre les différents molécules soient du même ordre de grandeur énergétique) de gaz parfaits

On a :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$$

↳ la pression qui s'exerce dans le milieu si il était seul

avec :  $P_i = x_i^{\text{vap}} \cdot P$

donc, en posant  $\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$  la pression de tout le mélange  
on obtient,  $\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_i^{\text{vap}})$

(b) Expression de  $\mu$  pour une phase condensée (solide, liquide),

→ On trouve de même que,

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_i^{\text{condensée}})$$

↳  $\mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(P/P^0)$

avec pour une phase condensée,

$$\mu_i^*(T, P) = \mu_i^0(T)$$

↳  $x_i^{\text{liq}}$  ou  $x_i^{\text{vap}}$   
(fraction molaire).

(c) Expression de  $\mu$  pour un soluté dans un solvant,

→ On utilise à la place de la fraction molaire la concentration. L'état standard (ou de référence) dans ce cas sera  $\mu_i^{0,00}(T)$  : le potentiel chimique du soluté à la concentration  $c^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , se comportant comme dans une solution infiniment diluée (c-à-d que les interactions entre les molécules du soluté sont négligeables), sous la pression standard  $P^0$  (en général, un soluté se comporte comme une phase condensée donc  $\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T)$ ).

On a donc

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + R.T \cdot \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$$

→ Conclusion: On a toujours

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + R.T \cdot \ln(a_i)$$

- N.B.: À l'équilibre thermodynamique, chaque espèce possède le même potentiel chimique dans toutes les phases.

c-a-d)  $\forall i \in \{1, n\} \quad \mu_i^l = \mu_i^s = \mu_i^g$

• Il faut pas confondre avec titre massique (entre deux phases d'un corps) et la fraction molaire. Cette dernière est définie % aux autres corps:

$$x_i^p = \frac{n_i^p}{\sum n_j^p}$$

- la forme différentielle de l'enthalpie libre

$$dG = -S.dT + V.dP + \sum \mu_i.dn_i$$

- la forme de G (Relation d'Euler):

$$G = \sum \mu_i.n_i$$

- L'approximation d'Ellingham:

→ Généralement, on a  
à T fixé.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T)$$

→ L'approximation d'Ellingham considère que dans cette expression,  $\Delta_r H^\circ(T) \approx \Delta_r H^\circ(298K)$  et  $\Delta_r S^\circ(T) \approx \Delta_r S^\circ(298K)$