

Cours II : Thermodynamique des systèmes chimiques

Programme officiel: le programme est développé en relation avec le programme de thermodynamique physique sur les changements d'états.

1 Enthalpie libre et potentiel chimique

1.1 Définition de la fonction d'état enthalpie libre G

1.1.1 Définition de l'enthalpie libre

Définition :

L'**enthalpie libre**, **G**, aussi appelée fonction de Gibbs, est une fonction d'état, homogène à une énergie (unité : J). C'est une grandeur extensive définie par :

$$G = H - T.S \quad (1)$$

Avec :	H	=	Enthalpie en J
	T	=	Température du système en K
	S	=	Entropie en J.K ⁻¹

1.1.2 Définition de l'énergie libre (*pas au programme*)

Définition :

L'**énergie libre**, **F**, aussi appelée fonction de Helmholtz, est une fonction d'état, homogène à une énergie (unité : J). C'est une grandeur extensive définie par :

$$F = U - T.S \quad (2)$$

Avec :	U	=	Energie interne en J
	T	=	Température du système en K
	S	=	Entropie en J.K ⁻¹

1.1.3 Evolution monotherme monobare

Soit un système fermé en contact avec une source thermique ($T_e = \text{constante}$) et mécanique ($P_e = \text{constante}$). Le système est en équilibre avec le milieu extérieur aux états initiaux et finaux.

L'évolution monotherme et monobare se traduit par :

- Premier principe :

$$\Delta U = W_p + W' + Q = -P_e \Delta V + W' + Q$$

Avec :	ΔU	=	Variation d'énergie interne en J
	W_p	=	Travail des forces de pression en J
	W'	=	Travail autre que celui des forces de pression (ex : électrique) en J
	Q	=	Transfert thermique en J

P_e	=	Pression de la source mécanique en Pa
ΔV	=	Variation de volume en m^3

- Second principe :

$$\Delta S = S_e + S_i = \frac{Q}{T_e} + S_i$$

Avec : ΔS	=	Variation d'entropie en $J.K^{-1}$
S_e	=	Entropie d'échange en $J.K^{-1}$
S_i	=	Entropie de création interne en $J.K^{-1}$
Q	=	Transfert thermique en J
T_e	=	Température de la source thermique en K

$$\text{Soit : } Q = \Delta U + P_e \Delta V - W' = T_e \Delta S - T_e S_i \Rightarrow \Delta U + P_e \Delta V - T_e \Delta S = W' - T_e S_i$$

$$\text{Alors : } \Delta G = \Delta(H - T_e S) = \Delta(U + P_e V - T_e S) = \Delta U + P_e \Delta V - T_e \Delta S = W' - T_e S_i$$

La variation d'enthalpie libre du système correspond au travail échangé dans la **transformation monotherme monobare réversible** (donc isotherme et isobare).

$$S_i = 0 \Rightarrow \Delta G = W'$$

Pour une **transformation irréversible**, l'énergie que peut fournir le système au milieu extérieur ne peut excéder la diminution de son enthalpie libre. C'est ce que l'on appelle l'énergie utilisable ou exergie.

$$S_i > 0 \Rightarrow \Delta G < W'$$

La plupart du temps (hormis réactions d'oxydoréduction), il n'y a pas de travail utile ($W' = 0$). Pour toute transformation isotherme isobare réversible, l'enthalpie libre du système se conserve :

$$\Delta G = 0$$

On peut faire la même démonstration pour une évolution monotherme isochore à propos de l'énergie libre (*pas au programme*) :

$$\Delta F \leq W'$$

1.2 Différentielle de l'enthalpie libre

1.2.1 Identité thermodynamique

Soit une transformation élémentaire réversible d'un système fermé, sans réaction physico-chimique, au cours de laquelle le seul travail mis en jeu est celui des forces de pression. On obtient :

$$\begin{cases} \delta W = -P.dV \\ dS = \delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \end{cases} \Rightarrow dU = \delta Q + \delta W = T.dS - P.dV$$

Pour l'enthalpie libre, on a :

$$\begin{aligned}
 dG &= dH - d(T.S) \\
 &= dU + d(P.V) - d(T.S) \\
 &= TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \\
 &= VdP - SdT
 \end{aligned}$$

Cette relation est établie en considérant une transformation réversible. Mais, G étant une fonction d'état, la relation (3) est aussi applicable à toute transformation irréversible partant du même état initial et aboutissant au même état final que la transformation réversible associée. On trouve donc l'identité thermodynamique suivante :

Pour une **transformation élémentaire sans réaction physico-chimique** :

$$dG = VdP - SdT \quad (3)$$

Avec :	dG	=	Variation élémentaire de l'enthalpie libre en J
	V	=	Volume du système en m ³
	dP	=	Variation élémentaire de la pression du système en Pa
	S	=	Entropie en J.K ⁻¹
	dT	=	Variation élémentaire de la température du système en K

On peut rappeler les trois autres identités thermodynamiques :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -PdV - SdT$$

dG(P,T) étant une différentielle totale, on peut réécrire (3) sous la forme :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

Par identification, on trouve :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \text{et} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

Avec :	V	=	Volume du système en m ³
	G	=	Enthalpie libre en J
	P	=	Pression du système en Pa
	S	=	Entropie en J.K ⁻¹
	T	=	Température du système en K

La dérivation partielle étant commutative, on obtient la relation de Maxwell (*pas au programme*):

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

1.2.2 Relation de Gibbs-Helmholtz

Par définition, en utilisant (1) et (4) :

$$G = H - T.S \Rightarrow H = G + T.S = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

En divisant chaque terme par T^2 :

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P$$

On obtient la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H}{T^2} \quad (5)$$

Avec :	G	=	Enthalpie libre en J
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa
	H	=	Enthalpie en J

1.3 Potentiel chimique

1.3.1 Définition

Soit un système monophasé formé des constituants $B_1, B_2, \dots, B_i, \dots, B_n$ à la température T et sous une pression P . $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_n$ les quantités des constituants $B_1, B_2, \dots, B_i, \dots, B_n$. L'enthalpie libre s'exprime sous la forme :

$$G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_n)$$

Sa différentielle s'écrit donc :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

Définition :

Le **potentiel chimique** μ_i du constituant B_i dans un mélange est la dérivée partielle de G par rapport à la quantité de matière n_i de B_i , toutes les autres variables étant bloquées. C'est une grandeur intensive donnée par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (6)$$

Avec :	μ_i	=	Potentiel chimique en J.mol^{-1}
	G	=	Enthalpie libre en J
	n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa

On obtient donc une nouvelle forme pour la différentielle de G avec le terme $\sum_i \mu_i dn_i$ qui traduit

l'évolution élémentaire de la fonction G par suite de la modification de la composition du système (transfert de matière, réaction chimique, ...).

Pour une **transformation élémentaire avec modification de la composition du système** :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (7)$$

Avec :	dG	=	Variation élémentaire de l'enthalpie libre en J
	S	=	Entropie en J.K^{-1}
	dT	=	Variation élémentaire de la température du système en K
	V	=	Volume du système en m^3
	dP	=	Variation élémentaire de la pression du système en Pa
	μ_i	=	Potentiel chimique en J.mol^{-1}
	n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol

De la même manière, on trouve des expressions similaires pour l'énergie interne et l'enthalpie :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{avec} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{avec} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}}$$

1.3.2 Grandeurs molaires partielles

1.3.2.1 Volume molaire partiel

Exemple :

Soit un mélange eau-méthanol contenant $n_{H_2O} = 800$ mol d'eau et $n_{MeOH} = 200$ mol de méthanol, sa fraction molaire, x_{MeOH} , en méthanol est égale à 0,2 définit par :

$$x_{MeOH} = \frac{n_{MeOH}}{n_{MeOH} + n_{H_2O}}$$

A 20°C, sous 1 bar, on ajoute une mole de méthanol et on agite. La fraction molaire du méthanol n'a quasiment pas changé ($x_{MeOH} \approx 0,2$). Le volume du mélange croît de 37,7 cm³. Cette augmentation de volume par mole de méthanol ajoutée est appelée volume molaire partiel, V_m , du méthanol dans le mélange considéré :

$$V_m(MeOH; x_{MeOH} = 0,2) = 37,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On recommence l'expérience avec $n_{H_2O} = 600$ mol et $n_{MeOH} = 400$ mol, sa fraction molaire en méthanol est maintenant égale à 0,4 l'augmentation de volume observée est de 39 cm³.

On peut noter que sous les mêmes conditions de température et de pression, le volume molaire du méthanol pur, noté V_m^* est de 40,5 cm³.mol⁻¹, bien différent du volume molaire partiel. Le fait que le volume molaire d'un corps ne soit pas le même, lorsqu'il est pur ou dans un mélange, est dû aux interactions intermoléculaires qui y sont différentes.

A température et pression données, le volume molaire partiel d'un constituant liquide, dans un mélange, dépend de la composition du mélange considéré.

Définition :

Pour un accroissement de volume ∂V du mélange considéré lors de l'ajout à pression et température constantes d'une quantité ∂n_i d'un constituant liquide, B_i , le **volume molaire partiel** $V_{m,i}$ peut se définir par :

$$V_{m,i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (8)$$

Avec :	$V_{m,i}$	=	Volume molaire partiel en m ³ .mol ⁻¹
	V	=	Volume du système en m ³
	n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa

Un mélange idéal est un mélange dans lequel les interactions intermoléculaires sont négligeables. Le volume molaire partiel d'un constituant est égal au volume molaire du corps pur :

$$V_m^* = V_m$$

1.3.2.2 Généralisation

Définition :

Pour toute grandeur extensive Y, la grandeur molaire partielle relative au constituant B_i du système, notée $Y_{m,i}$ est égale à la dérivée de Y par rapport à n_i , les variables P, T, $n_{j(j \neq i)}$ étant bloquées :

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (9)$$

Avec :	$Y_{m,i}$	=	Grandeur molaire partielle, grandeur intensive
	Y	=	Grandeur extensive
	n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa

Ainsi, le potentiel chimique va correspondre à l'**enthalpie libre molaire partielle** :

$$\mu_i = G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (10)$$

Avec :	μ_i	=	Potentiel chimique en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	$G_{m,i}$	=	Enthalpie libre molaire partielle en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	G	=	Enthalpie libre en J
	n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du système en Pa

1.3.2.3 Relation entre Y et $Y_{m,i}$

Soit un système formé de k constituants avec n_i la quantité du constituants B_i , Y une grandeur extensive de ce système.

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y(T, P, \dots, n_i, \dots)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

Soit un autre système sous les mêmes conditions de température et de pression fait des mêmes constituants et λn_i (λ réel positif) la quantité de matière du constituant B_i . Y est à présent fonction de T , P , et λn_i . Y étant extensive, on peut écrire :

$$Y(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots) = \lambda Y(T, P, \dots, n_i, \dots)$$

$$Y_{m,i} = \left(\frac{\partial Y(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

En dérivant Y par λ , on obtient :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial Y(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_i} &= \sum_i \left(\frac{\partial Y(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T, P, \lambda n_{j \neq i}} \cdot \left(\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} \right)_{n_i} \\
 &= \sum_i \left(\frac{\partial Y(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T, P, \lambda n_{j \neq i}} n_i \\
 &= \sum_i n_i Y_{m,i} \\
 \left(\frac{\partial Y(T, P, \dots, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_i} &= \left(\frac{\partial \lambda Y(T, P, \dots, n_i, \dots)}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_i} \\
 &= Y(T, P, \dots, n_i, \dots)
 \end{aligned}$$

D'où au final, la relation suivante, appelée identité d'Euler :

$$Y(T, P, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i Y_{m,i} \quad (11)$$

Avec : Y	=	Grandeur extensive
T	=	Température du système en K
P	=	Pression du système en Pa
n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
$Y_{m,i}$	=	Grandeur molaire partielle, grandeur intensive

L'application de l'identité d'Euler à l'enthalpie libre donne :

$$G = \sum_i n_i \cdot \mu_i \quad (12)$$

Avec : G	=	Enthalpie libre en J
n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
μ_i	=	Potentiel chimique en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.3.3 Relation de Gibbs-Duhem (hors programme)

En différenciant (12), on obtient :

$$G = \sum_i n_i \cdot d\mu_i + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

En utilisant (7), il vient :

$$\sum_i n_i \cdot d\mu_i = -SdT + VdP \quad (13)$$

Avec : n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
μ_i	=	Potentiel chimique en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
S	=	Entropie en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
dT	=	Variation élémentaire de la température du système en K
V	=	Volume du système en m^3

dP = Variation élémentaire de la pression du système en Pa

Pour une transformation isobare et isotherme, les potentiels chimiques des différents constituants d'un mélange ne sont pas indépendants. On obtient :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

1.3.4 Variation du potentiel chimique avec la température

On a les équations suivantes, d'après (4) et (9) :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_j, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}\right)_{P, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = -S_{m,i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_j, n_i} = -S_{m,i} \quad (14)$$

Avec : μ_i = Potentiel chimique en J.mol^{-1}
 T = Température du système en K
 P = Pression du système en Pa
 n_i = Quantité de matière du constituant B_i en mol
 $S_{m,i}$ = Entropie molaire partielle du constituant B_i en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Pour un corps pur d'entropie molaire S_m^* :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m^* \quad (15)$$

Avec : μ = Potentiel chimique en J.mol^{-1}
 T = Température du système en K
 P = Pression du système en Pa
 S_m^* = Entropie molaire en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

1.3.5 Variation du potentiel chimique avec la pression

On a les équations suivantes, d'après (4) et (9) :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_j, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}\right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = V_{m,i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_j, n_i} = V_{m,i} \quad (16)$$

Avec : μ_i = Potentiel chimique en J.mol^{-1}
 P = Pression du système en Pa

T	=	Température du système en K
n_i	=	Quantité de matière du constituant B_i en mol
$V_{m,i}$	=	Volume molaire partiel du constituant B_i en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour un corps pur de volume molaire V_m^* :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m^* \quad (17)$$

Avec :	μ	=	Potentiel chimique en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	P	=	Pression du système en Pa
	T	=	Température du système en K
	V_m^*	=	Volume molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

1.3.6 Potentiel chimique d'un corps pur

Le potentiel chimique n'est fonction que de la température et de la pression. Sa différentielle s'écrit :

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP$$

$$d\mu = -S_m^* dT + V_m^* dP \quad (18)$$

Avec :	μ	=	Potentiel chimique en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
	S_m^*	=	Entropie molaire en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
	dT	=	Variation de température du système en K
	V_m^*	=	Volume molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	dP	=	Variation de pression du système en Pa

1.4 Expressions du potentiel chimique

1.4.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

D'après (16) et l'équation des gaz parfait donnant :

$$PV_m^* = RT$$

On obtient :

$$d\mu(T, P) = V_m^* dP = RT \frac{dP}{P}$$

Soit en intégrant entre la pression du gaz P et la pression de référence $P^0 = 1 \text{ bar}$ à la température constante T :

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

On définit le **potentiel chimique standard du gaz parfait pur** sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$ et à la température T par $\mu^\circ(T)$, d'où la formulation du **potentiel chimique d'un gaz parfait pur** :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad (19)$$

Avec :	μ	=	Potentiel chimique en J.mol^{-1}
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du gaz parfait en Pa
	μ°	=	Potentiel chimique standard du gaz parfait en J.mol^{-1}
	R	=	Constante des gaz parfait en SI
	P°	=	Pression de référence en Pa

Définition :

Le rapport sans dimension $\frac{P}{P^\circ}$ est appelé **activité a** du gaz parfait considéré tel que :

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln(a) \quad (20)$$

Avec :	μ	=	Potentiel chimique en J.mol^{-1}
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du gaz parfait en Pa
	μ°	=	Potentiel chimique standard du gaz parfait en J.mol^{-1}
	R	=	Constante des gaz parfait en SI
	a	=	Activité du gaz parfait (sans dimension)

1.4.2 Potentiel chimique pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits

En partant de la même expression que (19) et en utilisant la pression partielle P_i du gaz B_i dans le mélange, on obtient le **potentiel chimique pour les constituants d'un mélange idéal de gaz parfaits**:

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right) \quad (21)$$

Avec :	μ_i	=	Potentiel chimique du gaz B_i dans le mélange en J.mol^{-1}
	T	=	Température du système en K
	P_i	=	Pression partielle du gaz parfait dans le mélange en Pa
	μ_i°	=	Potentiel chimique standard du gaz parfait en J.mol^{-1}
	R	=	Constante des gaz parfait en SI
	P°	=	Pression de référence en Pa

L'activité du gaz B_i dans le mélange et la fraction molaire du constituant B_i dans le mélange gazeux sont donnés par :

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \quad \text{et} \quad P_i = x_i P \quad (22)$$

Avec :	a_i	=	Activité du gaz B_i dans le mélange (sans dimension)
	P_i	=	Pression partielle du gaz parfait dans le mélange en Pa
	P°	=	Pression de référence en Pa

x_i	=	Fraction molaire du gaz parfait dans le mélange en Pa
P	=	Pression du mélange en Pa

On peut donc réécrire (21) à l'aide de l'activité, de la fraction molaire et du potentiel chimique du constituant B_i pur sous la pression P et à la température T , $\mu_i^*(T, P)$, sous les formes :

$$\begin{aligned}\mu_i(T, P_i) &= \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \\ \mu_i(T, P_i) &= \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)\end{aligned}\quad (23)$$

Avec :	μ_i	=	Potentiel chimique du gaz B_i dans le mélange en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
	T	=	Température du système en K
	P_i	=	Pression partielle du gaz parfait dans le mélange en Pa
	μ_i^0	=	Potentiel chimique standard du gaz parfait en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
	R	=	Constante des gaz parfait en SI
	a_i	=	Activité du gaz B_i dans le mélange (sans dimension)
	μ_i^*	=	Potentiel chimique du constituant B_i pur sous P et T
	x_i	=	Fraction molaire du gaz parfait dans le mélange en Pa

1.4.3 Potentiel chimique pour un corps pur condensé

En repartant de l'équation (16), sachant que le volume molaire d'une phase condensée varie peu, on obtient :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + V_m^*(P - P^0)$$

Exemple de l'eau liquide à 25°C :

On a $V_m = 18 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ et $P = 11 \text{ bar}$ d'où le terme $V_m^*(P - P^0)$ est égal à $18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ce terme peut généralement être négligé comparé au potentiel chimique standard de la phase condensée (liquide ou solide).

Pour un **corps pur condensé**, le **potentiel chimique**, à la température T , sous pression P , peut généralement être confondu avec le potentiel chimique standard de ce corps à la même température. L'activité est alors égale à 1 :

$$\mu(T, P) \approx \mu^0(T) \quad (24)$$

Avec :	μ	=	Potentiel chimique en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
	μ^0	=	Potentiel chimique standard de la phase condensée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.4.4 Potentiel chimique pour le solvant et les solutés d'une solution aqueuse idéale diluée

1.4.4.1 Solution liquide (ou solide) idéale

Un mélange est idéal si, pour tout constituant B_i , le potentiel chimique sous une pression P à la température T est relié à la fraction molaire et au potentiel chimique du constituant B_i pur pris dans les mêmes conditions, par la relation :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i)$$

Or, ici le potentiel chimique du constituants B_i est relatif à une espèce condensée, il ne dépend donc que très peu de la pression et on a finalement avec $a_i = x_i$:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \quad (25)$$

Avec :	μ_i	=	Potentiel chimique du constituant B_i dans le mélange en J.mol^{-1}
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du mélange en Pa
	μ_i^0	=	Potentiel chimique standard de la phase condensée en J.mol^{-1}
	R	=	Constante des gaz parfait en SI
	a_i	=	Activité du constituant B_i dans le mélange (sans dimension)

1.4.4.2 Solution aqueuse idéale diluée

Le solvant est en large excès, il a nécessaire un comportement idéal avec une fraction molaire tendant vers 1, d'où :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P) = \mu_{\text{solvant}}^0(T) \quad (26)$$

Avec :	μ_{solvant}	=	Potentiel chimique en J.mol^{-1}
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du mélange en Pa
	μ_{solvant}^0	=	Potentiel chimique standard du solvant en J.mol^{-1}

Pour une solution diluée idéale, les interactions entre ses différents solutés sont négligeables. On reprend la même expression que (23).

Pour un **soluté dans une solution diluée idéale**, en utilisant la concentration molaire c_i comme variable d'étude, on obtient :

- l'**activité** :

$$a_i = \frac{c_i}{c^0} \quad (27)$$

Avec :	a_i	=	Activité du soluté B_i dans le mélange (sans dimension)
	c_i	=	Concentration molaire du soluté B_i dans le mélange en mol.L^{-1}
	c^0	=	$1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

- le **potentiel chimique standard du soluté** est le potentiel chimique de ce soluté lorsque simultanément il se comporte comme si la solution était infiniment diluée et $c_i = c^0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Alors :

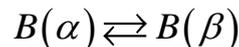
L'expression du **potentiel chimique pour les solutés d'une solution aqueuse idéale diluée** se met sous la forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_{i,c,\infty}^0(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right) \quad (28)$$

Avec :	μ_i	=	Potentiel chimique du soluté B_i dans le mélange en J.mol^{-1}
	T	=	Température du système en K
	P	=	Pression du mélange en Pa
	$\mu_{i,c,\infty}^0$	=	Potentiel chimique standard du soluté B_i dans le mélange en J.mol^{-1}
	R	=	Constante des gaz parfait en SI
	c_i	=	Concentration molaire du soluté B_i dans le mélange en mol.L^{-1}
	c^0	=	$1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

1.5 Condition d'équilibre d'un constituant sous plusieurs phases

Soit un système fermé constitué d'une quantité n d'un corps pur B, en équilibre sous deux phases α et β :



La différentielle de son enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -SdT + VdP + \mu(\alpha)dn(\alpha) + \mu(\beta)dn(\beta)$$

Pour une transformation élémentaire, à température et pression constantes, au cours de laquelle $n(\alpha)$ varie de $dn(\alpha)$ et $n(\beta)$ de $dn(\beta)$:

$$dG = \mu(\alpha)dn(\alpha) + \mu(\beta)dn(\beta)$$

Le système étant fermé, on a :

$$dn = dn(\alpha) + dn(\beta) = 0$$

On peut donc réécrire la différentielle de G sous la forme :

$$dG = -\mu(\alpha)dn(\beta) + \mu(\beta)dn(\beta) = [\mu(\beta) - \mu(\alpha)]dn(\beta)$$

Si la transformation est réversible sans travail utile, c'est-à-dire si le système est à l'équilibre :

$$dG = 0 \Rightarrow \mu(\beta) = \mu(\alpha)$$

La **condition d'équilibre d'un corps pur**, présent sous diverses phases, est l'égalité de son potentiel chimique dans les différentes phases :

$$\mu(\beta) = \mu(\alpha) = \dots \quad (29)$$

Avec :	$\mu(\beta)$	=	Potentiel chimique du corps pur B sous la phase β en J.mol^{-1}
	$\mu(\alpha)$	=	Potentiel chimique du corps pur B sous la phase α en J.mol^{-1}

Supposons que l'on ne soit pas à l'équilibre et $\mu(\beta) < \mu(\alpha)$ cela conduit à :

$$dG < 0 \quad \text{et} \quad \mu(\beta) - \mu(\alpha) < 0 \quad \Rightarrow \quad [\mu(\beta) - \mu(\alpha)] dn(\beta) < 0 \quad \Rightarrow \quad dn(\beta) > 0$$

L'espèce B passe naturellement de la phase α à la phase β jusqu'à ce que les deux potentiels chimiques soient égaux ou qu'elle disparaisse totalement si elle est en défaut.

Lorsqu'un corps pur peut exister sous plusieurs phases, il évolue naturellement vers la phase de plus bas potentiel chimique.

A retenir et savoir faire :

- Connaître la définition et l'expression de l'enthalpie libre
- Connaître l'expression de dG pour un corps pur et un mélange
- Connaître la définition du potentiel chimique et savoir le relier à l'enthalpie libre
- Savoir exprimer le potentiel chimique d'un gaz parfait seul ou dans un mélange, d'un corps pur condensé, d'un solvant et des solutés dans une solution aqueuse idéale diluée.
- Connaître la condition d'équilibre pour un corps sous deux phases

1.6 Exercices d'application

1.6.1 Exercice 1

Un récipient adiabatique est séparé en deux compartiments identiques. Le premier contient 2,0 mol de dihydrogène (noté 1 par la suite) sous 3,0 bar à 25°C et le second 3,0 mol d'argon (noté 2 par la suite) sous 4,5 bar à 25°C, ces deux gaz état supposés parfaits. On enlève la paroi de séparation : les deux gaz se mélangent sans réagir.

- a) Quelle est la température finale ?
 b) Pour une fonction d'état X, on appelle grandeur de mélange la différence :

$$\Delta_{\text{mel}} X = X_{\text{après mélange}} - X_{\text{avant mélange}}$$

Déterminer $\Delta_{\text{mel}}H$, $\Delta_{\text{mel}}G$, $\Delta_{\text{mel}}S$. Conclure.

1.6.2 Exercice 2

A 298 K, les potentiels chimiques standard du carbone diamant et graphite sont tels que :

$$\mu^0(D) - \mu^0(C) = 2850 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le volume molaire du carbone graphite et du carbone diamant sont :

$$V_m(G) = 5,21 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V_m(D) = 3,38 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- a) Sous quelle variété allotropique le carbone est-il stable à 25°C ?
 b) Quelle pression minimale faut-il exercer sur un échantillon de la variété la plus stable pour la transformer en l'autre variété à 25°C ?

On suppose les volumes molaires invariants avec la pression.

1.7 Exercices

1.7.1 Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés α et β : la température de transition est de 95,5°C sous un bar. Dans ces conditions de température et de pression, la différence d'entropie molaire $S(S_\beta) - S(S_\alpha) = 7,87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la différence de volume molaire $V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; ces deux différences seront supposées indépendantes de T.

- a) Donner, pour un corps pur, l'expression de $d\mu$ en fonction de p et de T.
 b) Préciser la variété stable à 25°C.
 c) Calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression s'accroît de 10 bar.

1.7.2 Volumes molaires partiels

1) On étudie diverses solutions aqueuses de méthanol (A_1 est H_2O , $M_1 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, A_2 est CH_3OH , $M_2 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). On a mesuré la masse volumique ρ du mélange en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ en fonction du titre massique ω_2 du méthanol en %.

ω_2	0	20	40	60	80	90	100
ρ	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

- a) Etablir le tableau numérique donnant $v = V/n$, soit le volume molaire du mélange binaire en fonction du titre molaire x_2 .
- b) Calculer par la méthode des tangentes les volumes molaires partiels $V_{m,1}$ et $V_{m,2}$ pour les compositions $\omega_2 = 40\%$ et 60% .
- Conclusion.

2) On s'intéresse désormais à des mélanges eau (1) - éthanol (2) avec $M_2 = 46 \text{ g.mol}^{-1}$.

On veut transformer par addition d'eau 1L d'alcool de grain (mélange eau-éthanol à titre massique $\omega_2 = 96\%$ en éthanol) en vodka (mélange eau-éthanol à $\omega_2 = 56\%$ en éthanol).

On donne les volumes molaires partiels en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$:

	Alcool de grain	Vodka
eau	14,61	17,11
éthanol	58,01	56,58

On rappelle que la masse volumique de l'eau pure est sensiblement 1 g.cm^{-3} .

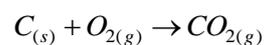
- a) Calculer les quantités de matières n_1 et n_2 dans 1L d'alcool de grain.
- b) Calculer le volume v_e d'eau à ajouter pour transformer l'alcool de grain en vodka.
- c) Calculer le volume V de vodka obtenu. Que constate-t-on ?

1.7.3 Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange

1) Soit un mélange gazeux assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits, sous P et T fixées.

- a) Rappeler l'expression du potentiel chimique du constituants A_i dans le mélange.
- b) En déduire l'expression de son entropie molaire partielle $S_{m,i}$ en fonction de $S^\circ_{m(T)}$, x_i , P , P° .

2) On considère le système constitué par une mole de dioxygène gazeux sous T , $P = P^\circ$ plus x mol de carbone solide. Il se produit la réaction isobare, isotherme (t , $P = P^\circ$) supposée totale (on suppose $x < 1$) :



- a) Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état initial.
- b) Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état final, puis la variation d'enthalpie libre $\Delta G = G_{E.F.} - G_{E.I.}$ en fonction des $\mu^\circ_{i(T)}$, T et x .
- c) En déduire la variation d'entropie du système ΔS .

1.8 Exercice supplémentaire

1.8.1 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.

1.8.2 Application au diiode

On pose $\mu^\circ(I_{2(s)}) = \cdot$. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C est égale à $s = 1,36 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, en déduire la valeurs des potentiels chimiques standards $\mu_{2,c,\infty}^{\text{aq}}$ et $\mu_{2,x,\infty}^{\text{aq}}$ du diiode dans l'eau à 298 K.

1.8.3 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 CCl₄ non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $C_{\text{org}} = 7,40 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On trouve $C_{\text{aq}} = 8,49 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

A partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl₄, noté $\mu_{2,c,\infty}^{\text{org}}$.

Données :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Masses molaires atomique 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