

Thermodynamique

Chapitre 2 : Potentiel chimique

I) Description des constituants

1) Etat standard

L'état standard d'un constituant à la température T correspond à l'état du **constituant pur** pris dans le même état physique sous la **pression standard** $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Différents cas : gaz, phase condensée, soluté.

2) Etat standard de référence

L'état standard de référence d'un élément à la température T est l'**état standard du corps simple le plus stable** à cette température.

Exemples :

- H, O, Cl
- C
- Hg
- Fe

II) Définition du potentiel chimique

1) Relation de définition

Soit l'enthalpie libre G fonction de T , P et n_i .

En exprimant la dérivée de G :

Cf tableau

On aboutit à l'expression de G suivante :

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

2) Relation de GIBBS-DUHEM

Soit la relation précédemment démontrée :

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

En utilisant le théorème d'Euler :

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

III) Potentiel chimique du corps pur

1) Corps pur gazeux

On va exprimer le **volume molaire** de deux façons différentes pour un gaz parfait.

Cf tableau

On aboutit à la relation suivante :

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

2) Corps pur en phase condensée

On utilise la définition du volume molaire.

Cf tableau.

Calcul de l'influence de la pression pour l'eau liquide :

- $\mu^\circ(T) = -237 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $V_m^* = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$

IV) Equilibres de changement d'état du corps pur

1) Evolution d'un corps pur diphasé

Soit un corps pur évoluant en système fermé entre deux phases à T et P constantes.

Or :

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

Donc : cf tableau

L'évolution se produit donc dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

2) Relation entre potentiels chimiques à l'équilibre

3) Variation du potentiel chimique en fonction de T ou P

a) Variation en fonction de T

On va étudier le terme $\frac{\partial \mu}{\partial T}$

b) Variation en fonction de P

On va étudier le terme $\frac{\partial \mu}{\partial P}$

4) Equilibre solide-solide

Un équilibre entre deux phases solides est appelé **équilibre allotropique**.

Un exemple bien connu est l'équilibre graphite-diamant.

Exemple : à quelle pression faut-il porter le graphite pour le transformer en diamant ?

	$\mu^\circ(298\text{K})$ en J/mol	V_m en cm^3/mol
graphite	-1697,000	5,310
diamant	1177,000	3,416

V) Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange

1) Expression générale

Le potentiel chimique d'un constituant s'écrit :

$$\mu(T, P, composition) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

2) Applications

- Gaz dans un mélange de GP
- Constituant condensé dans un mélange idéal
- Solvant et soluté infiniment dilué