C Chapitre 1 : Potentiel chimique

11/10/2011

1 Fonction enthalpie libre

1.1 Définition

Soit Σ un système fermé dans un état d'équilibre thermodynamique : T, P, u, H et S sont parfaitement définies. On définit l'enthalpie libre par :

$$G = H - TS \quad \text{fonction de Gibbs}$$

C'est une fonction d'état extensive et d'unité le joule J.

1.2 Propriétés

1.2.1 Bilan

Soit une évolution monobare ($P_{\text{ext}} = P_0$ constante) et le système est à l'équilibre mécanique à l'état final et l'état initial et monotherme ($T_{\text{ext}} = T_0$) du système Σ.

$$\Delta G = \mathcal{W}' - T_0 S^c$$

avec

- $\mathcal{W}'$ les travaux des forces autres que les forces de pressions ;
- T_0 la température extérieure ;
- S^c entropie créée telle que $\Delta S = S^e + S^c = \dfrac{Q}{T_0} + S^c$

1.2.2 Interprétation

$T_0 S^c = \mathcal{W}' - \Delta G \geqslant 0$. $\Delta G \leqslant \mathcal{W}'$.
Si on veut récupèrer du travail utile : $\mathcal{W}' < 0$.
Le travail utile récupérable lors d'une transformation monotherme monobare est toujours inférieur à la diminution de l'enthalpie libre du système.
Cas particuilier : $\mathcal{W}' = 0$ donc $\Delta G \leqslant 0$.
Cas des évolutions spontanées : $\Delta G < 0$.
Le système évolue donc tant que G peut diminuer. Quand G est minimal, on a atteind l'état d'équilibre final.
Suus forme différentielle : $dG < 0$.

1.3 Expression différentielle

Soit Σ un système de composition constante décrit par T et P.

$$dG = VdP - SdT$$

Par ailleurs, $dG = \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P + \left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_T$.
Par identification : $V = \left(\dfrac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $-S = \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P$.

2 Notion de potentiel chimique

2.1 Système de composition variable

Soit Σ un système comportant n_i moles d'une espèce physico-chimique i, $i \in [\![1, N]\!]$. A priori, G est fonction de T, P et des n_i.

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \text{ avec } i \neq j} dn_i$$

Par définition, le potentiel chimique μ_i de la i^{e} espèce physico-chimique dans le système extérieur est :

$$\mu_i(T, P, n_1, \ldots, n_N) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \text{ avec } i \neq j}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{N} \mu_i dn_i$$

$$G = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i$$

2.2 Équilibre d'un corps pur sous deux phases

Soit un coprs pur présent sous deux phases 1 et 2. On note n_1 et n_2 les quantités de matières correspondantes. Exemple : $H_2O_{(l)} \leftrightarrows H_2O_{(vap)}$. Soit une évolution spontanée du système. n_1 varie de dn_1 et n_2 de dn_2.
G varie de $dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$.
Hypothèses : la température T est constante, la pression P est constante et il n'y a pas de travail mécanique utile.

$$dG = (\mu_1 - \mu_2)dn_1 < 0$$

Ceci montre que la matière va spontanément des zones de fort potentiel vers les zones de faible potentiel chimique.
À l'équilibre, $dG = 0$ donc

$$\mu_1 = \mu_2$$

Conclusion : une même espèce chimique doit avoir le même potentiel chimique dans toutes les phases d'un système en équilibre thermodynamique.

3 Expressions des potentiels chimiques

3.1 Rappels sur l'état standard

On définit la pression standard par $P^0 = 0$ bar $= 10^5$ Pa.
L'état standard d'un constituant physico-chimisue est un état particulier (parfois hypothétique) de ce constituant à la pression P^0.
Attention : la température n'est a priori pas fixé : il n'y a pas de température standard.

3.2 Corps purs

3.2.1 Remarque préliminaire

Corps purs sous une seule phase : $G = \sum_{i=1}^{N} \mu_i n_i$ avec $N = 1$ d'où $\mu = \frac{G}{n}$. μ est l'enthalpie libre molaire.

3.2.2 Cas du gaz parfait

L'état du gaz parfait pur à la température T est ce gaz parfait,à la température T, sous l pression P^0. On note $\mu^0(T)$ le potentiel chimique du gaz parfait à la température T dans son état standard.

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

On pose $a = \frac{P}{P^0}$ pour le gaz parfait pur. C'est son activité.

3.2.3 Phases condensées (solide ou liquide)

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T$$

L'état standard pour un corps pur seul, dans le même état physique, à la température T, sous la pression P^0. Cela done $\mu^0(T)$ le potentiel chimique standard.

$$\mu(T) = \mu^0(T)$$

On pose $a = 1$ pour une phase condensée pur.

3.3 Mélanges idéaux

3.3.1 Mélanges de gaz pafaits

Soit un mélange de gaz parfaits idéal (mélange idéal). Soit i le i^{e} gaz parfait de quantité de matière n_i. Sa fraction molaire est $x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i} = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$. Sa pression partielle est $P_i = x_i P$ avec P la pression totale.
Physiquement, pour le i^{e} gaz parfait, tout se passe comme s'il était seul à la température T et à la pression P_i. On associe à ce gaz l'état standard correspondant au gaz seul à la température T et la pression P.

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

On pose $a = \frac{P_i}{P^0}$.

3.3.2 Mélange idéal des phases condensées

Soit un mélanges de n_i moles de l'espèce i. $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$.

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i)$$

L'état standard est l'espèce i pure, sous la même phase condensée à la température T et sous la pression P.
On pose $a = x_i$.

3.4 Cas des solutions acqueuses

Une solution est un mélange en phase liquide avec une espèce ultra majoritaire (le solvant) devant les autres espèces (les solutés).

3.4.1 Solvant

On ignore la présence des soluté.

$$\mu_{\text{solvant}} = \mu^0_{\text{solvant}}(T)$$

On pose $a_{\text{solvant}} = 1$.
L'état standard du solvant est le solvant pur, liquide à la température T et sous la pression P^0.

3.4.2 Soluté

Pour le i^e^ soluté, on admet $a_{\text{soluté}} = \dfrac{c_i}{c^0}$ où c_i est la concentration molaire exprimée en mol·L^{-1}. et $c^0 = 1$ mol·L^{-1}.

$$\mu_{i\text{soluté}} = \mu^0_{i,c,\infty}(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$$

$\mu^0_{i,c,\infty}(T)$ est le potentiel chimique du i^e^ soluté dans son état standard i.e. état hypothétique du soluté, à la concentration $c^0 = 1$ mol·L^{-1}, en extrapolant son comportement à celui d'une solution infiniment diluée.
On pose $a = \dfrac{c_i}{c^0}$.

4 Compléments, relecture mathématique

4.1 Identité d'Euler

Soit Z une grandeur extensive.

$$Z(T, P, n_1, \ldots, n_N) = \sum_{i=1}^{N} n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \text{ avec } i\neq j}$$

Exemples :

- $Z = V$: $\left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \text{ avec } i\neq j}$ est le volume molaire partiel et on le note $\overline{V_{m,i}}$.
- $Z = G$: $G(T, P, n_1, \ldots, n_N) = \displaystyle\sum_{i=1}^{n} n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \text{ avec } i\neq j} = \sum_{i=1}^{N} n_i \overline{G_{m,i}} = \sum_{n=1}^{N} n_i \mu_i$. $\mu_i = \overline{G_{m,i}}$ le potentiel chimique est l'enthalpie libre molaire partielle.

4.2 Théorème de Schwartz

4.2.1 Énoncé

Soit $f(x_1, \ldots, x_N)$ une fonction à N variables. Sous des hyothèses de dérivations vérfiées en physique et en chimie, on a :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}$$

4.2.2 Application : dépendance de μ avec T et p

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

4.3 Relation de Gibbs-Helmholtz

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{P,n_i} = -\frac{H}{T^2}$$