

* Potentiel chimique (μ) *

- potentiel chimique d'un corps pur:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m \quad \text{L'enthalpie libre molaire}$$

$$\mu = G_m = H_m - TS_m$$

$$* (dG = VdP - SdT) \times \frac{1}{n} \Rightarrow d\mu = V_m dP - S_m dT$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

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

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

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

$$\Delta_r S^\circ = - \left(\frac{\partial \Delta_r G^\circ}{\partial T} \right)_P$$

- Activité a d'un constituant:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

• Solup : $a_i^\circ = 1$

• gaz : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$; $P^\circ = 1 \text{ atm}$; $P_i = Y_i P_t$

• Mélange de φ condensés Réel : $a_i = \gamma_i X_i$

• Mélange de φ condensés Idéal : $a_i = X_i$

• solution de conc. C_i : $a_i = \frac{C_i}{C^\circ}$

Expression du potentiel chimique à T et P données:

$$T = \text{cte} \rightarrow d\mu = V_m dP$$

* Corps pur:

- à l'état gazeux: caractérisé par la pression saturation P_i^*

$$\int_{\mu^{0,g}}^{\mu^g} d\mu^g = V_m^g dP = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}$$

$$\text{donc } \mu_i^g = \mu_i^{0,g} + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

- à l'état condensé: (sd / liq)

$$\int_{\mu^{0, \text{sd}}}^{\mu^{\text{sd}}} d\mu^{\text{sd}} = \underset{\text{cte}}{V_m^{\text{sd}}} \int_{P^0}^P dP \quad V_m^{\text{sd}} = \frac{M}{\rho^{\text{sd}}}$$

$$\mu_i^{\text{sd}} = G_m^{\text{sd}} = \mu_i^{0, \text{sd}} + V_m^{\text{sd}} (P - P^0)$$

$$\text{donc } V_m^{\text{sd}} \ll \Rightarrow \mu_i^{\text{sd}} \approx \mu_i^{0, \text{sd}}$$

* Mélange de corps purs:

- à l'état gazeux: chaque constituant est caractérisé par sa pression partielle P_i

$$\mu_i^g = \mu_i^{0,g} + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

- Mélange de phases condensées:

• Idéal:

$$\Delta_{\text{mél}} V = 0, \quad \Delta_{\text{mél}} H = 0, \quad I_{A-A} = I_{A-B} = I_{B-B}.$$

$$a_i = X_i$$

$$\mu_i^{\text{sd}} = \mu_i^0 + RT \ln X_i$$

• Réel:

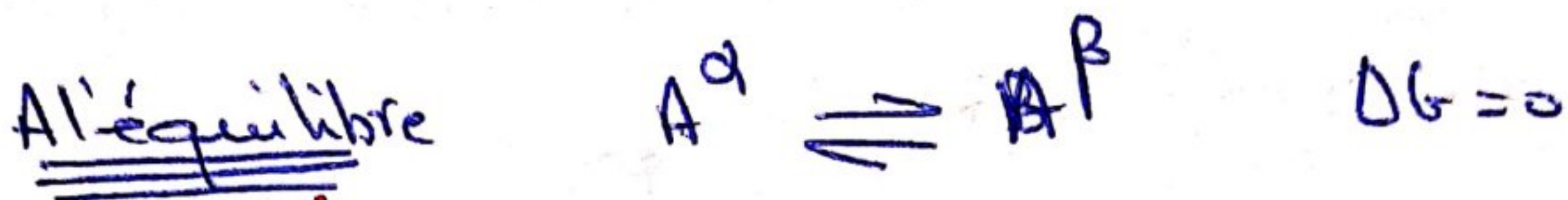
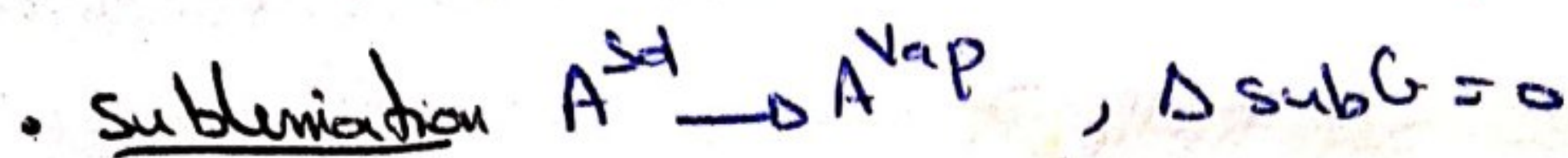
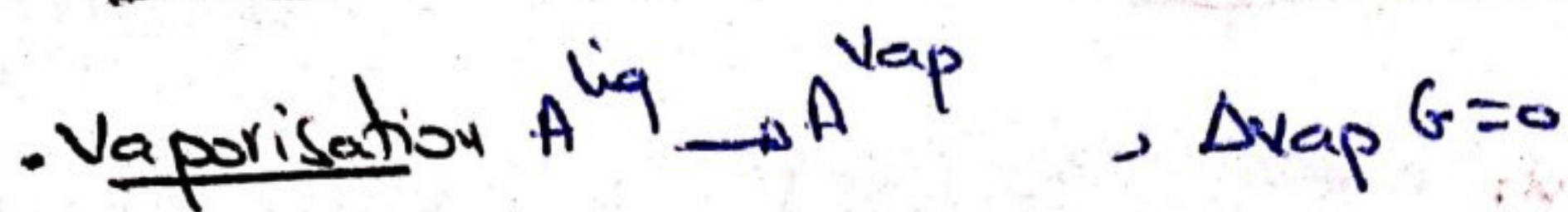
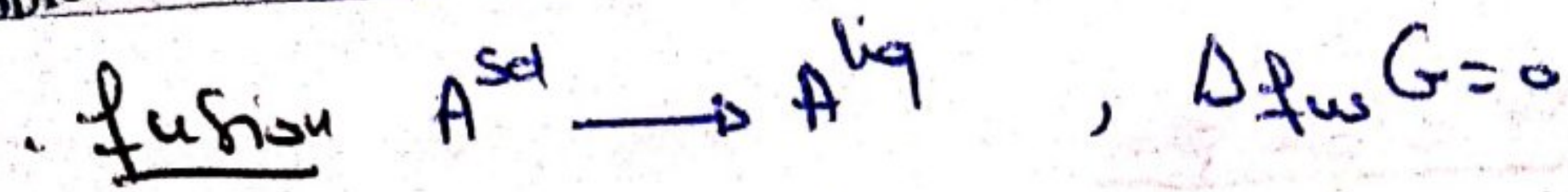
$$\Delta_{\text{mél}} V \neq 0, \quad \Delta_{\text{mél}} H \neq 0, \quad I_{A-B} \neq I_{A-A} \neq I_{B-B}$$

$$a_i = \gamma_i X_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i X_i$$

$$V_m^{\text{sd}} = \frac{n}{\rho^{\text{sd}}}$$

$$V_m^{\text{liq}} = \frac{n}{\rho^{\text{liq}}}$$



$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$

$\rightarrow \text{Si } \mu_A^\circ - \mu_B^\circ < 0 \text{ à } T = \dots$

$\Rightarrow$ La phase A est plus stable à T et à P = P°