

Partie B : Thermodynamique
 Chap I - Diagramme de phases
 d'un corps pur :
 (Diagramme usuelle)

I - Potentiel chimique $\mu_i(P, T)$

Grandeurs molaires :

s.p. : corps pur : $X_m^* = \frac{X}{m}$

Sys. mélangé : $X_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

Relation d'Euler :

$$X_{sys} = \sum n_i X_i^m$$

Définition

$\mu_i(P, T)$: Enthalpie molaire
 molale : $\mu_i(P, T) = G_i^m(P, T)$

Corps pur : $\mu_i(P, T) = \frac{G}{n}$

Sys. mélangé : $\mu_i(P, T) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$

Relation Gibbs-Duhem
 $G(P, T, n_1, n_2, \dots)$

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

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

(2) : $dG = VdP - SdT - \sum \mu_i dn_i$

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

$\sum \mu_i dn_i = -T dS$

Fonction d'enthalpie libre
 $\Rightarrow$ Evolution du sys
 $G = H - TS$

$dG = dH - TdS - SdT$
 $dG = dQ - VdP - TdS - SdT$

$dG = VdP - SdT - \sum \mu_i dn_i$

Rq : $A_{\alpha} \rightleftharpoons A_{\beta}$
 Changement d'état

Physique : C.E. $T = dT = 0$
 $P = dP = 0$
 $\sum \mu_i = 0$

$dG = VdP - SdT$

Evolution : 0

$dH = dQ + PdV = dQ + PdV$
 $V = dV$ (Transf. volume)
 $dH = dQ + PdV = dQ + PdV$

Fonction d'enthalpie : H
 $H = U + PV$

$dH = dU + PdV + VdP$
 $= dQ + PdV + VdP$

$dH = dQ + VdP$

Physique : C.E. $T = dT = 0$
 $P = dP = 0$
 $dH = dQ + VdP$

Fonction d'entropie : S
 $S = \frac{Q}{T}$

$dS = dS_{sys} + dS_{ext}$

Transf. : $\mu_i = 0$
 Transf. : $\mu_i > 0$

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

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial V}{\partial n_i} = V_i^m$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial V_i}{\partial n_i} \right) = V_i^r$$

Partie B : Thermodynamique

Chap I - Diagramme de phases
d'un corps pur :
(Diagramme univarié)

I - Potentiel chimique

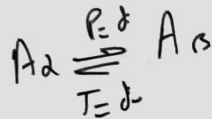
① et ② : ③

$$\textcircled{3}: dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

$$G = \sum \mu_i n_i \Leftrightarrow \textcircled{4} dG = \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$$

$$\textcircled{3} \text{ et } \textcircled{4} \Rightarrow \sum n_i d\mu_i = VdP - SdT$$

Relation Gibbs-Duhem



Taux rev

$$\begin{cases} \sum \mu_i dP_i = 0 \\ \sum \mu_i dn_i = 0 \end{cases}$$

Différentes expressions
du Potentiel chimique

1) s/s : Corps pur
(n = 1 mol)

Influence de la pression
sur le Potentiel chimique d'un
Corps pur à T = cte

a) Corps pur gazeux

$$\left(\frac{d\mu_i^{*g}}{dP} \right)_T = V_m^{*g} = \frac{RT}{P}$$

$$\int_{P_i(P_i)}^{P_i(P_i)} d\mu_i^{*g} = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

$$\mu_i^{*g}(P, T) - \mu_i^{*g}(P_0, T) = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P &= -S \end{aligned} \right. \text{ d'où } \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T &= V_i \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P &= -S_i \end{aligned} \right.$$

$$\mu_i^{*g}(P, T) = \mu_i^{*g}(P_0, T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Calculer la variation du Potentiel
chimique μ_i^{*g} suite à une
variation de pression de $P_0 = 1 \text{ bar}$
à $T = 298 \text{ K}$ pour 1 mole (H_2O)
g.

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{*g} = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$$= 8,314(298) \ln \frac{10}{1}$$

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{*g} = 5704,8 \text{ J mol}^{-1}$$

S.I

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P : \text{Pa} \quad P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$V : \text{m}^3 \quad 1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L} = 10^6 \text{ cm}^3$$

$$T : \text{K}$$

$$S : \text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$P : \text{atm}$$

$$V : \text{L} \text{ ou } \text{L}$$

$$T : \text{K}$$

$$P_{\text{atm}} = 1,013 \text{ bar} \approx P_0$$

Partie B : Thermodynamique

Chap I - Diagramme de phases
d'un corps pur :
(Diagramme univarié)

I - Potentiel chimique

5) corps pur en phase condensée
 φ : s/l, l/g

$$\left(\frac{d\mu_i^{\varphi}}{dp} \right)_T = V_m^{\varphi} = V_e$$

$$\int_{p^0}^p d\mu_i^{\varphi} = \int_{p^0}^p V_m^{\varphi} dp$$

$$\mu_i^{\varphi}(p, T) - \mu_i^{\varphi}(p^0, T) = V_m^{\varphi} (p - p^0)$$

$p^0 = 1 \text{ bar}$

$$\mu_i^{\varphi}(p, T) = \mu_i^{\varphi}(T) + V_m^{\varphi} (p - p^0)$$

$$\mu_i^{\varphi}(p, T) \approx \mu_i^{\varphi}(T)$$

Calculer la variation du Potentiel
chimique de $(\text{H}_2\text{O})_{\text{liq}}$ soumise à une
variation de pression de $p^0 = 1 \text{ bar}$ à $p = 18 \text{ bar}$
à $T = 298 \text{ K}$

à $T = 298 \text{ K}$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V_m^{\text{liq}}} \text{ donc } V_m^{\text{liq}} = \frac{n}{\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}}{V_m^{\text{liq}}}} = \frac{18}{1}$$

$$V_m^{\text{liq}} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}(18 \text{ bar}, 298 \text{ K}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}(1 \text{ bar}, 298 \text{ K}) = 18 \text{ J mol}^{-1}$$

FAS

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = V_m^{\text{liq}} (p - p^0)$$

$$= 18 \cdot 10^{-6} (18 - 1) 10^5 = 16,2 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 16,2 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}} = 7704,8 \text{ J mol}^{-1}$$

* La pression a un effet remarquable sur le
potentiel chimique d'un corps pur gazeux
* l'effet de la pression $T = 298 \text{ K}$ sur le potentiel
chimique d'un corps pur en phase condensée est
négligeable.

Partie B : Thermodynamique

Chap I - Diagramme de phases
d'un corps pur :
(Diagramme univarié)

I - Potentiel chimique

2) Sys : mélange de constituants

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T) + RT \ln a_i$$

a_i : activité du constituant du mélange

a) Mélange gazeux

$$q_i = \frac{P_i}{p_0}$$

P_i : pression partielle

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

$$P_t = P = n_t \frac{RT}{V}$$

$$\frac{P_i}{P} = \left(\frac{n_i}{n_t} \right)_g = Y_i$$

Y_i : fraction molaire du

$$\text{constituant (i) g} : \sum Y_i = 1$$

$$\sum P_i = P$$

$$P_i = Y_i P \quad \text{La Dalton}$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T) + RT \ln \frac{P_i}{p_0}$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T) + RT \ln Y_i \frac{P}{p_0}$$

$R_g : \sum Y_i = 1 : \text{corps purs gazeux}$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T) + RT \ln \frac{P}{p_0}$$

4) Mélange à phase condensée

i) mélange idéal

$$\Delta_{\text{mél}} V = 0$$

$$\Delta_{\text{mél}} H = 0$$

$$T_{A-B} \approx T_{A-A} \text{ et } T_{B-B}$$

$$a_i = X_i = \left(\frac{n_i}{n_t} \right)_l$$

$$\sum X_i = 1$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T) + RT \ln X_i$$

$X_i = 1$ (corps pur en phase condensée)

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T)$$

mélange réel

$$\Delta_{\text{mél}} V \neq 0$$

$$\Delta_{\text{mél}} H \neq 0$$

$$T_{A-B} \neq T_{A-A} \text{ et } T_{B-B}$$

$$a_i = \gamma_i X_i$$

γ_i : coeff d'activité

$$\mu_i(p, T) = \mu_i(T) + RT \ln \gamma_i X_i$$