

CHAPITRE 10

LE POTENTIEL CHIMIQUE

I- RAPPEL :ENTHALPIE LIBRE G

I-1- Définition de l'enthalpie libre G

Soit un système thermodynamique à la température T , d'enthalpie H , d'énergie interne U et d'entropie S ; son enthalpie libre G est :

$$G = H - TS$$

L'enthalpie libre ou l'énergie de Gibbs G est une fonction d'état, lors d'une transformation sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final. Pour une transformation élémentaire, dG s'écrit :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\text{On a: } \partial W = -PdV; \quad \partial Q = TdS_e \text{ et } dS = \partial S_e + \partial S_i$$

$$\text{d'où: } dG = \partial W + \partial Q + PdV + VdP - T(\partial S_e + \partial S_i) - SdT$$

$$dG = VdP - T\partial S_i - SdT$$

I-2- Relations de Maxwell et de Gibbs-Helmoltz

Dans le cas d'une transformation réversible, la variation élémentaire de G , s'écrit :

$$dG = VdP - SdT$$

G est une fonction d'état, donc elle est une différentielle totale exacte :

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

Il en résulte les relations de Maxwell :

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

En remplaçant dans la relation $G=H-TS$; l'entropie par $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

on obtient : $G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$ d'où $H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

En multipliant cette relation par $\frac{-1}{T^2}$,

on obtient : $-\frac{H}{T^2} = -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)_P}{\partial T} \right)_P$

D'où la relation de Gibbs-Helmoltz :

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

II-GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

Soit une grandeur thermodynamique extensive X ;
 X est fonction des variables de Gibbs : la température T , la pression P et le nombre de moles n .

Dans le cas d'une transformation élémentaire :

$$dX(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dX(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i X_i dn_i$$

On associe à X une grandeur intensive, appelée grandeur molaire partielle, définie par la relation :

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

Dans le cas d'un corps pur, on ajoute en exposant un astérisque :
 X_i^* : grandeur molaire du corps pur i .

III- POTENTIEL CHIMIQUE

III-1 Définition

Par définition le potentiel chimique du constituant A_i est

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

Comme l'enthalpie libre G est une fonction d'état, donc sa variation élémentaire est :

$$dG(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

D'après le théorème d'EULER :

$$G = \sum_i n_i G_i$$

En différenciant : $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$
d'où : $dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$

On obtient l'équation de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT$$

à T et P constantes : $\sum_i n_i d\mu_i = 0$
On obtient après division par $\sum_i n_i$:

$$\text{où } \sum_i x_i d\mu_i = 0$$

III-2- Variation du potentiel chimique en fonction de la T à P constante pour un système monophasique α .

D'après les relations de maxwell, on peut écrire :

$$S_i = -\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_{P, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_{j \neq i}}$$

Avec :

S_i : entropie molaire partielle du constituant i dans la phase α .
 μ_i^α : potentiel chimique du constituant i dans la phase α .

Dans le cas d'un corps pur: $-S_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}\right)_P$

III-3-Variation du potentiel chimique en fonction de la P à T constante pour un système monophasique α .

D'après les relations de maxwell, on peut écrire : $V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_{j \neq i}}$

Avec :

V_i : volume molaire partielle du constituant i dans la phase α .

Dans le cas d'un corps pur: $V_i^* = \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right)_T$

III-4- Expressions du potentiel chimique

III-4-1-Potentiel Chimique d'un constituant gazeux.

Gaz parfait pur.

→ Le potentiel chimique du gaz parfait pur à la température T et la pression P est :

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

$\mu_i^{*o}(T)$ est le potentiel chimique du gaz parfait pur à l'état standard de référence sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

➡ **Gaz parfait en mélange idéal.**

Le potentiel chimique du constituant A_i de fraction molaire X_i à la pression partielle P_i et la température T est :

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

$\mu_i^{\circ}(T)$ est le potentiel chimique du gaz parfait pur à l'état standard de référence sous la pression $P^{\circ} = 1$ bar.

En remplaçant $P_i = X_i P$; P est la pression totale, on obtient :

$$\mu_i(T, X_i) = \mu_i^{\circ}(T, P) + RT \ln X_i$$

$\mu_i^{\circ}(T, P)$ est le potentiel chimique du gaz parfait pur sous la pression totale P .

III-4-2-Potentiel chimique d'un constituant en phase liquide ou solide

➡ **Constituant condensé liquide ou solide pur.**

Pour les corps condensés, l'influence de la pression sur le potentiel chimique est négligeable d'où :

$$\mu_i^{\circ}(T, P) = \mu_i^{\circ}(T)$$

➡ **Constituant dans un mélange liquide ou solide idéal.**

Un mélange est dit idéal si pour tout constituant i , le potentiel chimique est relié au potentiel chimique du constituant i pur et à sa fraction molaire X_i par l'expression :

$$\mu_i(T, X_i) = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln X_i$$

$\mu_i^{\circ}(T)$ le potentiel chimique de A_i dans l'état de référence : état standard du corps pur ($X_i = 1$ et $P^{\circ} = 1$ bar).

➡ **Constituant soluté dans une solution diluée idéale.**

Le potentiel chimique du soluté de concentration C_i est :

$$\mu_i(T, C_i) = \mu_i^{\circ}(T, C^{\circ}) + RT \ln \frac{C_i}{C^{\circ}}$$

$\mu_i^{\circ}(T, C^{\circ}) = \mu_i^{\circ}(T)$ est le potentiel chimique de référence, c'est le potentiel chimique du soluté lorsque le soluté se comporte comme dans une solution infiniment diluée de concentration $C^{\circ} = 1 \text{ mol/l}$ et pour une pression de référence $P^{\circ} = 1$ bar.

III-4-3-Notion d'activité. Expression générale du Potentiel Chimique

Pour un constituant i dans une solution réelle, on définit l'activité chimique a_i non dimensionnée et le coefficient d'activité γ_i :

Milieu	Activité	Système idéal	Système réel
Gaz	$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^\circ}$	$\mu_{(T,P)} = \mu_{i(T)}^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$	$\mu_{(T,P)} = \mu_{i(T)}^\circ + RT \ln a_i$
Liquide ou solide	$a_i = \gamma_i X_i$	$\mu_{(T,X_i)} = \mu_{i(T)}^\circ + RT \ln X_i$	$\mu_{(T,P)} = \mu_{i(T)}^\circ + RT \ln a_i$
Soluté en solution	$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C^\circ}$	$\mu_{(T,C_i)} = \mu_{i(T)}^\circ + RT \ln \frac{C_i}{C^\circ}$	$\mu_{(T,P)} = \mu_{i(T)}^\circ + RT \ln a_i$

Application directe du cours

Application N°1



1-a) rappeler l'expression du potentiel chimique d'un corps pur, noté μ^{pur} à partir de l'enthalpie libre G d'un système constitué de n moles du corps pur.

1-b) Donner l'expression de la variation, à température T fixé, du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression.

1-c) Donner l'expression de la variation, à pression P fixé, du potentiel chimique d'un corps pur avec la température.

1-d) Retrouver la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu^{pur}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H_m}{T^2}$$

Où H_m est l'enthalpie molaire.

1-e) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température T en fonction de la pression P, de la pression P° de référence et d'un potentiel chimique de référence à la température T.

1-f) Donner, à une température T, l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression P et du potentiel de référence.

On suppose que son volume molaire V_m^L est indépendant de la pression.

Pour la suite du problème on néglige le terme V_m^L .

2) Applications au cas du molybdène :

2-a) Etablir le relation donnant la pression P^* de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température T et des potentiels chimiques standards.

2-b) En déduire la valeur de la constante b de la relation :

$$\frac{dP^*}{P^*} = \frac{\Delta_{vap}H^\circ}{R \times T^b} \times dT$$

2-c) Etablir le relation donnant la pression P^* de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température T, de l'enthalpie standard de vaporisation et de la température de vaporisation standard.

2-d) En déduire la valeur de $\mu_{Mo}^{o,liq}$ à température 4800°C sachant que $\mu_{Mo}^{o,liq}(4800^\circ C) = -47,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



1-a) $\mu^{pur} = \frac{G}{n}$ 1-b) $V_m = \left(\frac{\partial \mu^{pur}}{\partial P} \right)_T$ 1-c) $S_m = - \left(\frac{\partial \mu^{pur}}{\partial T} \right)_P$

1-d) on obtient : $\mu^{pur} = G_m = H_m - TS_m = H_m + T \left(\frac{\partial \mu^{pur}}{\partial T} \right)_P$

En multipliant cette relation par $\frac{-1}{T^2}$,

on obtient : $-\frac{H_m}{T^2} = -\frac{\mu^{pur}}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu^{pur}}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu^{pur}}{T} \right)_P}{\partial T} \right)_P$

D'où la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu^{pur}}{T} \right)_P}{\partial T} \right)_P = -\frac{H_m}{T^2}$$

1-e) $\mu^{pur}(T, P) = \mu^{pur,o}(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

1-f) en intégrant entre P et P° la relation : $V_m = \left(\frac{\partial \mu^{pur}}{\partial P} \right)_T$

$$\mu^{pur}(T, P) = \mu^{pur,o}(T) + V_m^L(P - P^\circ)$$

2-a) A l'équilibre liquide-vapeur, on l'égalité des potentiels dans les deux phases: $\mu^{pur,o}(gaz, T) + RT \ln \frac{P^*}{P^\circ} = \mu^{pur,o}(liq, T) + V_m^L(P - P^\circ)$

En néglige le volume molaire:

$$P^* = P^\circ e^{\frac{\mu^{pur,o}(gaz, T) - \mu^{pur,o}(liq, T)}{RT}}$$

2-b) $\frac{\mu^{pur,o}(gaz, T) - \mu^{pur,o}(liq, T)}{T} = R \ln \frac{P^*}{P^\circ}$

on dérive cette relation et en utilisant la relation de la relation de Gibbs-Helmoltz :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu^{pur,o}(gaz, T)}{T} \right)_P}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \left(\frac{\mu^{pur,o}(liq, T)}{T} \right)_P}{\partial T} \right)_P &= R \left(\frac{\partial \ln P^*}{\partial T} \right) \\ \left(-\frac{H_m^o(gaz)}{T^2} + \frac{H_m^o(liq)}{T^2} \right) dT &= R \left(\frac{dP^*}{P^*} \right) \\ \left(\frac{\Delta_{vap} H^o}{R \times T^2} \right) dT &= \left(\frac{dP^*}{P^*} \right) \end{aligned}$$

2-c) En intégrant cette relation :

$$\frac{\Delta_{vap}H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{vap}^{\circ}} \right) = \ln \frac{P^*}{P^{\circ}}$$

2-d)

$$\Delta_{vap}H^{\circ} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{vap}^{\circ}} \right) = R \ln \frac{P^*}{P^{\circ}} = \frac{\mu^{pur,o}(gaz, T) - \mu^{pur,o}(liq, T)}{T}$$

$$590 \left(\frac{1}{4800 + 273} - \frac{1}{4639 + 273} \right) = \frac{-47,54 - \mu^{pur,o}(liq, T)}{4800 + 273}$$

$$\mu^{pur,o}(liq, T) = -28,2 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

Application N°2



L'ébulliométrie est l'étude de l'élévation de température d'ébullition commençante d'un solvant pur A, suite à l'ajout, sous pression constante, d'une faible quantité d'un soluté B non volatil.

1°) Après ajout du soluté B à pression constante ($P=P^{\circ}=1\text{bar}$, exprimer les potentiels chimiques de A et de B en phase liquide en fonction de la fraction molaire X_A .

2°) Etablir l'expression $\ln X_A = f(R, T^{eb}, T, \Delta_{vap}H^{\circ})$.

X_A : fraction molaire en solvant.

R : constante de gaz parfaits.

T^{eb} : température d'ébullition du solvant pur.

$\Delta_{vap}H^{\circ}$: enthalpie standard de vaporisation du solvant considérée comme indépendante de la température.

3°) En déduire l'expression de la fraction molaire X_B , en admettant que $X_B \ll 1$.

4°) En admettant que $T \approx T^{eb}$, montrer que X_B peut se mettre sous la forme :

$$X_B = \frac{\Delta_{vap}H^{\circ}}{R \times (T^{eb})^n} \times \Delta T$$

Sachant que $\Delta T = T - T^{eb}$ désigne l'élévation de la température d'ébullition et n une constante à déterminer.

5°) En mélangeant 100g de benzène pur et 13.76g d'un corps B, on obtient une solution dont la température d'ébullition standard est $T=82.4^{\circ}\text{C}$. En déduire une valeur approchée de la masse molaire de B.



$$1^{\circ}) \mu_A^{liq}(T, X_A) = \mu_A^{liq,*o}(T) + RT \ln X_A \text{ et } \mu_B(T, X_{Bi}) = \mu_B^{*o}(T) + RT \ln(1 - X_A)$$

2°) A l'état vapeur: $\mu_A^{vap}(T, P) = \mu_A^{vap,o}(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

A l'équilibre:

$$\mu_A^{vap}(T, P) = \mu_A^{vap,o}(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} = \mu_A^{liq}(T, X_A) = \mu_A^{liq,*o}(T) + RT \ln X_A$$

$$\frac{\mu_A^{vap,o}(T) - \mu_A^{liq,*o}(T)}{T} = +R \ln X_A - RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

En dérivant par rapport à T, en maintenant P constante :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_A^{vap,o}(T) - \mu_A^{liq,*o}(T)}{T} \right) = +R \frac{d}{dT} (\ln X_A) = -\frac{\Delta_{vap}H^o}{T^2}$$

En intégrant entre T et T_{éb} : $\int_{X_A=1}^{X_A} d(\ln X_A) = -\int_{T_{éb}}^T \frac{\Delta_{vap}H^o}{RT^2} dT$

$$\ln X_A = -\frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_{éb}} - \frac{1}{T} \right)$$

3°) Or $X_B + X_A = 1$ d'où: $\ln X_A = \ln(1 - X_B) \approx -X_B = -\frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_{éb}} - \frac{1}{T} \right)$

$$X_B = \frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_{éb}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$4^\circ) \quad X_B = \frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{1}{T_{éb}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{T - T_{éb}}{T \times T_{éb}} \right) \approx \frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_{éb}^2} \right)$$

n=2

$$5^\circ) \quad X_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A}} = \frac{m_B \times M_A}{m_A \times M_B} = \frac{\Delta_{vap}H^o}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_{éb}^2} \right)$$

$$M_B = \frac{R \times m_B \times M_A}{\Delta_{vap}H^o \times m_A \times \Delta T} \frac{T_{éb}^2}{1} = \frac{8.314 \times 13.76 \times 78.10^{-3} \times (82.4 + 273)^2}{31 \times 100 \times 2.3} = 158.9 \text{ Kg.mol}^{-1}$$



FIN