

Cours de Thermodynamique Chimique

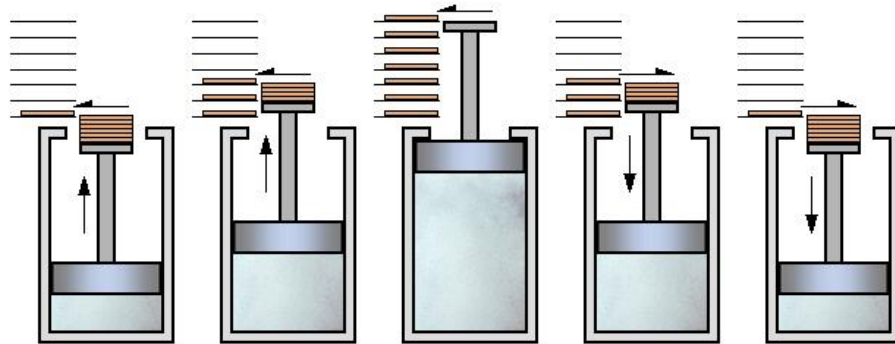
FILIÈRE : SCIENCES DE LA MATIÈRE CHIMIE
SEMESTRE 4



Mohammed KOUDAD

Année universitaire 2019-2020

Chapitre 1 : Rappel des principes de thermodynamique



L'objectif de ce chapitre est de faire le lien entre les connaissances acquises en thermodynamique physique et le cours de thermochimie. C'est donc l'occasion de revoir quelques concepts fondamentaux : premier, second et troisième principes, variables usuelles, fonctions d'état utiles pour le chimiste, notion de pression, extensivité et intensivité, critères d'évolution spontanée d'un système.

Introduction

La thermodynamique est donc fondamentalement la science des transformations de l'énergie. Elle étudie les caractéristiques énergétiques relatives à la transformation de la matière qu'elle soit physique (production de travail ou de chaleur, changement d'état physique, ...) ou chimique (réactions chimiques).

Au cours d'une réaction chimique, il peut y avoir : dégagement ou absorption de chaleur, création d'énergie électrique etc...

La thermodynamique sert à :

- ❖ Etudier l'aspect énergétique des réactions (les échanges entre les systèmes d'étude ou entre les systèmes d'étude et le milieu extérieur).
- ❖ Prévoir les conditions dans lesquelles différents états physiques ou différentes substances chimiques sont en équilibre.
- ❖ Permet de prévoir l'évolution des systèmes chimiques (les conditions dans lesquelles une réaction évolue spontanément).
- ❖ Elle est basée sur trois principes fondamentaux : 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} principe

1. Système

Le système est le corps ou l'ensemble des corps susceptibles de se transformer soit par un phénomène physique soit par une réaction chimique. Tout ce qui entoure le système s'appelle milieu extérieur.

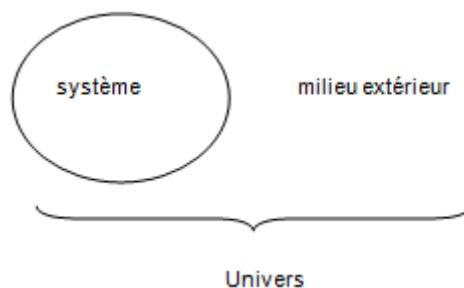


Figure 1. Système, Milieu extérieur et Univers

On distingue alors :

Système ouvert : Un système est **ouvert** s'il y a échange de matière et d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Système fermé : Un système est **fermé** s'il y a uniquement échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Système isolé : Un système chimique est **isolé** s'il n'y a échange ni de matière ni d'énergie avec le milieu extérieur.

Par convention, le système compte pour lui l'énergie positive lorsqu'il la reçoit, négative quand il la cède.

La composition du système peut beaucoup varier, on définira :

- ✓ Les **systèmes homogènes** pour lesquels la composition physico-chimique est la même en tout point.
- ✓ Les **systèmes hétérogènes** qui peuvent être décomposés en un certain nombre de sous-système homogènes (ou phase).

2. Nature des échanges :

Il existe plusieurs façons d'échanger de l'énergie :

- **Echanges mécaniques** : dus à des forces de pression ($w \dots$) ou à d'autres forces comme les forces électromagnétiques.
- **Echanges thermiques** : dus à des transferts de chaleur (variation de température)
- **Echange chimiques** : dus à des transferts de matière (variation de la masse (m), du nombre de moles (n), ou du potentiel chimique (μ)).

3. Variables d'état et fonctions d'état

a. État d'un système thermodynamique

Un système est défini, au plan thermodynamique, par un certain nombre de grandeurs physiques qui sont ainsi appelées grandeurs d'état, comme elles sont susceptibles de varier, elles sont aussi désignées comme variables d'état.

Parmi ces grandeurs d'état, on trouve :

Les grandeurs extensives qui dépendent de la quantité de matière du système (Exemple : la masse, le volume, la quantité de chaleur, toutes les fonctions d'états (U, S, H, G, F)). Les variables extensives sont additives. Si l'on double la quantité de matière (n) du système, elles doublent aussi.

Les grandeurs intensives ne dépendent pas de la quantité de matière du système : (Exemple : pression, température, masse volumique, etc...).

Les variables d'état sont fréquemment reliées entre elles par des relations mathématiques qui sont des fonctions d'état.

b. Fonctions d'état

Les fonctions d'état (notées Z) $Z = U, H, G, F, S, \dots$

Elles décrivent le système et permettent de prévoir son état d'évolution lorsqu'il passe de l'état initial vers l'état final.

- ❖ Les fonctions d'état s'expriment en fonction des paramètres d'états.
- ❖ Le passage du système de l'état initial EI vers l'état final EF est appelé transformation ou processus.
- ❖ Z est une fonction extensive (elle dépend de la quantité de matière).
- ❖ La variable infinitésimale dZ est une différentielle totale exacte

4. Transformations thermodynamiques

Si un système S à l'état S_1 au temps t_1 passe à l'état S_2 au temps t_2 , on dit qu'il a subi une transformation, elle peut être réversible et irréversible.

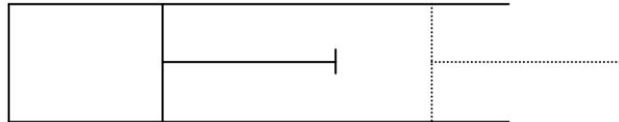
- **Transformation réversible** : une transformation est dite réversible lorsqu'elle peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé. Dans ce cas, le système passe infiniment lentement de son état initial à son état final par l'intermédiaire d'une succession d'état d'équilibre qui diffèrent infiniment peu entre eux (c à d : entre 2 état d'équilibre les variables d'état ne changent que de quantités infinitésimales). La transformation réversible est une transformation lente et idéale (exemple : ébullition de l'eau).
- **Transformation irréversible** : elle ne peut être effectuée que dans un seul sens. C'est une transformation qui ne peut passer par des états d'équilibre ; elle correspond aux transformations spontanées naturelles qui ne peuvent être inversées sans intervention de l'extérieur (exemple : l'explosion).

Exemple : Une masse de gaz contenue dans un cylindre fermé par un piston subit une transformation réversible lorsque la pression extérieure qui est égale pour chaque état d'équilibre à la pression intérieure qui varie très lentement.

A chaque position du piston correspond un état d'équilibre.



Si par contre, on déplace brutalement le piston, la pression du gaz varie rapidement, elle n'est pas la même en tout point du système durant cette transformation qui est alors une transformation irréversible.



Il existe des transformations : isotherme, monotherme, isobare, isochore, adiabatique ou cyclique. Les significations physiques de chaque transformation sont résumées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1. La signification physique de chaque transformation

Transformation	Signification
Isotherme	transformation à température constante ($T = cte$)
Monotherme	transformation pour laquelle $T_{initiale} = T_{finale}$
Isobare	transformation à pression constante ($P = cte$)
Isochore	transformation à volume constant ($V = cte$)
Adiabatique	transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur ($Q = 0$)
Cyclique	Etat initial=état final (fonction d'état de $\Delta Z = 0$)

5. Premier principe de la thermodynamique

A tous système est liée une fonction d'état extensive appelée énergie interne (notée U). Au cours d'une transformation où le système passe d'un état 1 à un état 2, sa variation d'énergie interne est égale à la somme algébrique du travail et de la chaleur échangée avec l'extérieur.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

Pour une transformation infiniment petite, on utilise la notation : $dU = \delta Q + \delta W$

δQ et δW désignent des quantités infiniment petites de chaleur et de travail, ce ne sont pas des différentielles de fonction d'état.

a. Conséquences directes du premier principe.

i. U : fonction d'état

La variation de l'énergie interne U d'un système qui passe de l'état 1 à l'état 2 ne dépend que de l'état initial et de l'état final quelque soit le chemin suivi.

W et Q dépendent du processus utilisé, mais leur somme algébrique ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

ii. Cas d'un cycle fermé

Lorsqu'un système a parcouru un cycle fermé on a : $\Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0$

iii. L'énergie interne d'un système isolé

L'énergie interne d'un système isolé est constante, il y a conservation de l'énergie totale du système.

$W = 0 ; Q = 0$, donc $\Delta U = U_2 - U_1 = 0$, D'où $U_1 = U_2 = \text{constante}$

b. Transformations à volume constant et transformations à pression constante

i. Transformations à volume constant

Une transformation à volume constant (transformation isochore) est caractérisée par la condition

$dV = 0$ et par conséquent $\delta W = -PdV = 0$; le premier principe de la thermodynamique s'écrit:

$$dU = \delta Q_V$$

La chaleur d'une telle transformation à volume constant, notée δQ_V , est égale à la variation de l'énergie interne dU .

$$dU = \delta Q_V$$

$$\text{Or } \delta Q_V = nC_V dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_V dT$$

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

ii. Transformations à pression constante

Lors des études des variations d'énergie associées aux réactions chimiques on a souvent affaire à des transformations à pression constante, c'est le cas, par exemple, des réactions réalisées en système ouvert à la pression atmosphérique.

Les réactions à pression constante (transformation isobare) sont caractérisées par une variation de volume et par conséquent par un échange de travail mécanique :

$$U_2 - U_1 = Q_P - P (V_2 - V_1)$$

Cette expression peut être réécrite sous la forme :

$$Q_P = U_2 - U_1 + P (V_2 - V_1) = (U_2 + P V_2) - (U_1 + P V_1)$$

Soit en posant : $H = U + PV$

$$Q_P = H_2 - H_1$$

On introduit donc un nouveau terme d'énergie appelé enthalpie, noté H . H est une fonction d'état extensive. Pour une petite transformation à pression constante on a : $dH = \delta Q_P$

$$dH = \delta Q_P = nC_P dT$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_P dT$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

iii. Transformation adiabatique d'un gaz parfait

Une transformation adiabatique est caractérisée par ; $Q = 0$; $\delta Q = 0$

$$\text{On a } dU = nC_V dT = \delta Q - PdV$$

$$\text{Donc } \delta Q = nC_V dT + PdV$$

$$\text{Et on a } H = U + PV \Rightarrow dH = dU + d(PV) = nC_P dT$$

$$\Rightarrow nC_P dT = \delta Q - PdV + PdV + VdP = \delta Q + VdP$$

$$\text{Donc } \delta Q = nC_P dT - VdP$$

Transformation adiabatique $\Rightarrow \delta Q = 0 \Rightarrow nC_V dT = -PdV$ et $nC_P dT = VdP$

$$\frac{nC_P dT}{nC_V dT} = -\frac{VdP}{PdV} \Rightarrow \gamma = -\frac{dP}{P} \frac{V}{dV} \text{ car } \left(\frac{C_P}{C_V} = \gamma \right)$$

$$\gamma \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \Rightarrow \int \gamma \frac{dV}{V} = \int -\frac{dP}{P} \Rightarrow \gamma \ln V = -\ln P + Cte \Rightarrow \ln V^\gamma P = Cte$$

D'où $V^\gamma P = Cte$ **1^{ère} loi de Laplace**

$$nC_V dT = -PdV = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_V dT}{R T} = -\frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

$$\left(\text{car } C_P = C_V + R \text{ et } C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \right)$$

$$\text{Donc, } \int \frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \int -\frac{dV}{V} \Rightarrow \ln T^{\frac{1}{\gamma-1}} V = Cte$$

$$\text{Donc, } T V^{\gamma-1} = Cte \quad \mathbf{2^{\text{ème}} \text{ loi de Laplace}}$$

$$nC_P dT = VdP = nRT \frac{dP}{P} \Rightarrow \frac{C_P dT}{R T} = \frac{dP}{P} \Rightarrow \int \frac{C_P dT}{R T} = \int \frac{dP}{P} \Rightarrow \int \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \int \frac{dP}{P}$$

$$\left(\text{car } C_P = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \right)$$

$$\text{Donc, } \ln \frac{T^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{P} = Cte$$

$$\text{D'où, } T^\gamma P^{1-\gamma} = Cte \quad \mathbf{3^{\text{ème}} \text{ loi de Laplace}}$$

Loi de Laplace (pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait)

6. Deuxième principe de la thermodynamique

Introduction

En chimie, il est important de connaître les critères permettant de prévoir si une réaction chimique peut se produire spontanément et dans l'affirmative, de pouvoir déterminer les proportions des produits formés. Les fonctions d'état : énergie interne et enthalpie ne permettent pas de distinguer si la transformation s'est faite réversiblement ou non.

Le second principe de la thermodynamique ou principe d'évolution devra au moins prévoir le sens d'évolution des transformations irréversibles dont l'expérience montre qu'elles se font dans un sens toujours prévisible ; le caractère réversible ou non d'une transformation jouera un rôle essentiel dans l'énoncé de ce second principe.

Pour des raisons de similitude avec le premier principe et avec l'énergie interne U , le principe d'évolution s'énoncera en termes de fonction d'état extensive comme l'énergie interne. Elle sera noté S et appelée entropie. Au lieu d'être un principe de conservation, le second principe sera un principe d'évolution. On a posé arbitrairement que S augmente lors d'une évolution irréversible d'un système isolé.

a. Enoncé du 2^{ème} principe

- ❖ Tout système thermodynamique possède une fonction d'état S appelée entropie qui est une grandeur extensive et non conservative.
- ❖ Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie du système dS_{syst} est la somme de l'entropie créée dans le système $dS_{cré}$ et l'entropie échangée $dS_{éch}$ entre ce système et le milieu extérieur : $dS_{syst} = dS_{cré} + dS_{éch}$
- ❖ Pour une transformation infinitésimale quelconque qui se fait à une température T on a :

$$dS_{éch} = \frac{\delta Q_{éch}}{T}$$

$dS = 0 \Rightarrow$ transformation réversible

$dS > 0 \Rightarrow$ transformation irréversible

Pour une transformation réversible on a donc :

$$dS_{syst} - \frac{\delta Q_{rév}}{T} = 0 \Rightarrow dS_{syst} = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

Pour une transformation irréversible :

$$dS_{syst} - \frac{\delta Q_{irré}}{T} > 0 \Rightarrow dS_{syst} > \frac{\delta Q_{irré}}{T}$$

Signification physique de l'entropie :

L'entropie S mesure le désordre du système :

- plus le désordre augmente, plus S croît et $\Delta S > 0$,
- plus le désordre diminue, plus S décroît et $\Delta S < 0$.

b. Application aux transformations :

Transformation réversible :

$$2^{\text{ème}} \text{ principe : } dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe : } \delta Q = dU + PdV$$

$$\Rightarrow dS - \frac{dU}{T} - \frac{P \cdot dV}{T} = 0$$

$$\text{Si } V = \text{Cte} \Rightarrow TdS - dU = 0$$

$$\text{Si } P = \text{Cte} \Rightarrow TdS - dH = 0$$

Transformation irréversible :

$$1^{\text{er}} \text{ et } 2^{\text{ème}} \text{ principe : } dS - \frac{dU}{T} - \frac{P \cdot dV}{T} > 0$$

$$\text{Si } V = \text{Cte} \Rightarrow TdS - dU > 0$$

$$\text{Si } P = \text{Cte} \Rightarrow TdS - dH > 0$$

c. Calcule de l'entropie : cas d'un gaz parfait

De la première loi, nous avons :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Et $\delta Q_V = dU$ donc, $\delta Q = nC_V dT + PdV$ (l'énergie interne ne dépend que de T)

Ceci nous permet d'écrire :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{nC_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV$$

Et en arrangeant la relation, on obtient :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Lors d'une transformation réversible de l'état 1 à l'état 2, on obtient par intégration :

$$\begin{aligned} \Delta S = S_2 - S_1 &= \int_{T_1}^{T_2} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} nR \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

7. Troisième principe de la thermodynamique (ou principe de NERNST)

a. Énoncé de Nernst

Le second principe ne donne pas de moyen de calculer l'entropie de manière absolue. Pour résoudre le problème de l'origine de l'entropie, un troisième postulat fut introduit par Nernst appelé troisième principe de la thermodynamique.

Tout corps chimiquement pur possède une entropie nulle dans l'état cristallisé à la température du zéro absolu.

De cette manière on peut déterminer l'entropie standard absolue S° de n'importe quelle substance. En effet, on peut exprimer dH de 2 manières différentes :

$$dH = nC_P dT = TdS$$

Ce qui s'intègre, en l'absence de transition de phase :

$$S_T^\circ - S_{0K}^\circ = S_T^\circ = \int_0^T n C_P \frac{dT}{T}$$

Cette expression est valable uniquement si le système à la température T ne change pas d'état physique.

Dans le cas où le système subit un changement de l'état physique, il faut prendre en considération la variation de S liée à ce changement.

$$S_T^0 = \int_0^{T_{fus}} n C_{P(s)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{vap}} n C_{P(l)} \frac{dT}{T} + n \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} + \int_{T_{vap}}^T n C_{P(g)} \frac{dT}{T}$$

Cette expression est valable lorsque la transformation est effectuée à $P = \text{cste}$, si on travaille à $V = \text{cste}$, on utilise C_V à la place de C_P .

Cette relation a permis de dresser des tables d'entropie standard.

Exemple :

$$C_{\text{diamant}} : S_{298}^0 = 2,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$H_2O_1 : S_{298}^0 = 92,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$C_{\text{graphite}} : S_{298}^0 = 5,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

8. Variation des fonctions thermodynamique avec T, P et V pour un système fermé de composition constante

a. Energie interne

La forme principale de l'énergie interne d'un système fermé à composition constante ($n = \text{constante}$) est obtenue à l'aide des variable S et V : $U = U(S, V)$

$$dU = \delta W + \delta Q = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

Donc

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$$

b. Enthalpie

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP$$

$$dH = TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP$$

Donc

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

c. Enthalpie libre ou énergie de Gibbs

On définit par ($G = H - TS$) est appelée **enthalpie libre** ou encore **fonction de Gibbs** et notée G .

L'enthalpie libre G est une fonction d'état. On peut donc écrire :

$$dG = d(H - TS) = dH - Tds - SdT = d(U + PV) - Tds - SdT$$

$$= d(U + PV) - Tds - SdT$$

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

$$\text{Avec } dU = \delta W + \delta Q = -PdV + TdS$$

Car $\delta W = \delta W_p + \delta W'$ avec $\begin{cases} \delta W_p = -P_{ext}dV: \text{travail de la force de pression ext\u00e9rieure} \\ \delta W' = 0: \text{travail des autres forces ext\u00e9rieures} \end{cases}$

Et $\delta Q = TdS$: application du second principe de la thermodynamique

$$\text{Donc, } dG = \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT = -PdV + TdS + PdV + VdP - TdS - SdT \\ \Rightarrow dG = VdP - SdT$$

La diff\u00e9rentielle de la fonction d'\u00e9tat G en fonction de P et T s'écrit donc :

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

Avec

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

d. Energie libre ou Fonction de Helmholtz

On d\u00e9finit par ($dG = VdP - SdT$) une nouvelle fonction appel\u00e9e \u00e9nergie libre (ou fonction de Helmholtz) et not\u00e9e F . L'\u00e9nergie libre (F) est une fonction d'\u00e9tat car elle est d\u00e9finie \u00e0 partir de deux fonctions d'\u00e9tat (U et S) et une variable \u00e0 l'\u00e9tat (T). Elle fournit un crit\u00e8re d'\u00e9volution spontan\u00e9e (\u00e0 T et V constants) ind\u00e9pendant du milieu ext\u00e9rieur.

La variation \u00e9l\u00e9mentaire dF de la fonction F \u00e9crit donc :

$$dF = d(U - TS) = dU - SdT - TdS = \delta W + \delta Q - SdT - TdS \\ dF = -PdV + TdS - SdT - TdS \\ dF = -PdV - SdT$$

La diff\u00e9rentielle de la fonction d'\u00e9tat F en fonction de V et T s'écrit donc :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$$

Avec

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

e. Relation de Gibbs-Helmholtz

A partir de l'\u00e9quation de d\u00e9finition de $G = H - TS$; or $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

$$\text{D'o\u00f9 } H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

Si l'on multiplie chaque membre de cette derni\u00e8re \u00e9quation par $-1/T^2$, on obtient alors :

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

Nous obtenons donc la relation de Gibbs-Helmholtz sous la forme :

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

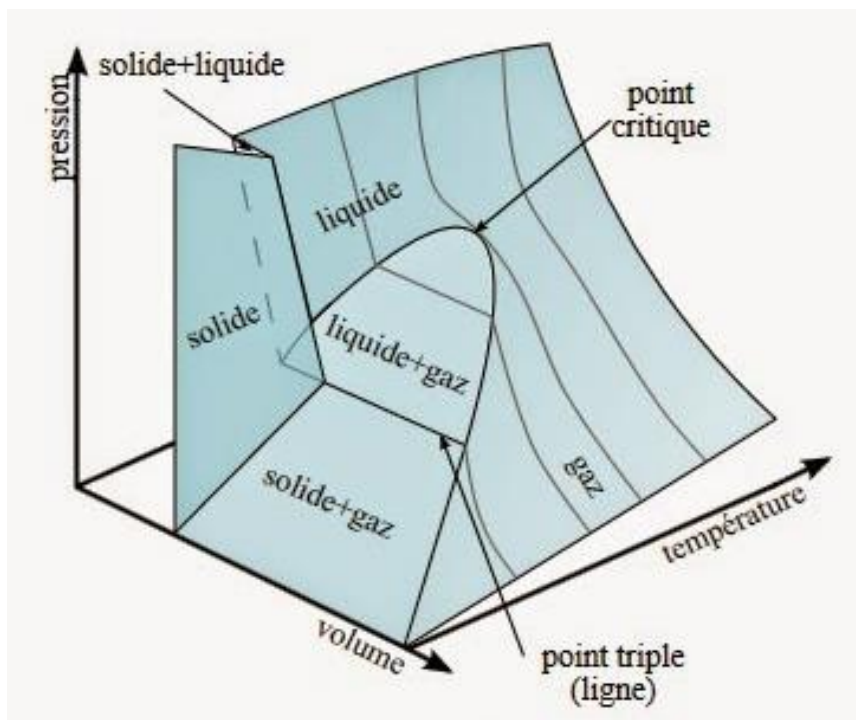
En thermodynamique, les quatre fonctions énergétiques U, H, G et F sont d'une extrême importance et constituent les fonctions de base de la thermodynamique chimique.

Résumé :

Tableau 2. Variations des fonctions U, H, G et F en fonctions des variables d'état T, V et P

Fonction	Définition	Variables	Différentielles	Relations
Energie interne : U	$U = Q + W$	S, V	$dU = TdS - PdV$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ et $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$
Enthalpie : H	$H = U + PV$	S, P	$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$ et $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$
Enthalpie libre : G	$G = H - TS$	P, T	$dG = VdP - SdT$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$
Energie libre : F	$F = U - TS$	T, V	$dF = -PdV - SdT$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ et $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$

Chapitre 2 : Changements d'état d'un corps pur



1. Généralités

a. Définitions

Corps pur : est un corps constitué d'une seule espèce chimique. On peut distinguer deux types :

- Corps pur simple : est une substance chimique qui n'est composée que d'un type d'élément chimique, qui peut être soit sous forme élémentaire (Fe, Cu, \dots) ou moléculaire (H_2, O_2, \dots).
- Corps pur composé : est un corps constitué d'atomes de différentes natures ($NaCl, H_2O, \dots$)

Changement d'état : On rappelle que l'on peut définir 3 états de la matière : gazeux, liquide et solide. Un corps pur placé dans certaines conditions de température et de pression peut changer d'état. On parle de changement d'état ou de transition de phase.

A l'échelle microscopique, un changement d'état correspond à une réorganisation de la matière : les interactions entre atomes (ou molécules) sont modifiées. Dans un solide, les interactions sont plus fortes que dans liquide. Dans un gaz, elles sont presque nulles.

A l'échelle macroscopique, ces trois états se distinguent par des valeurs différentes des paramètres intensifs. Lors d'une transition de phase, les paramètres intensifs du corps pur varient brutalement.

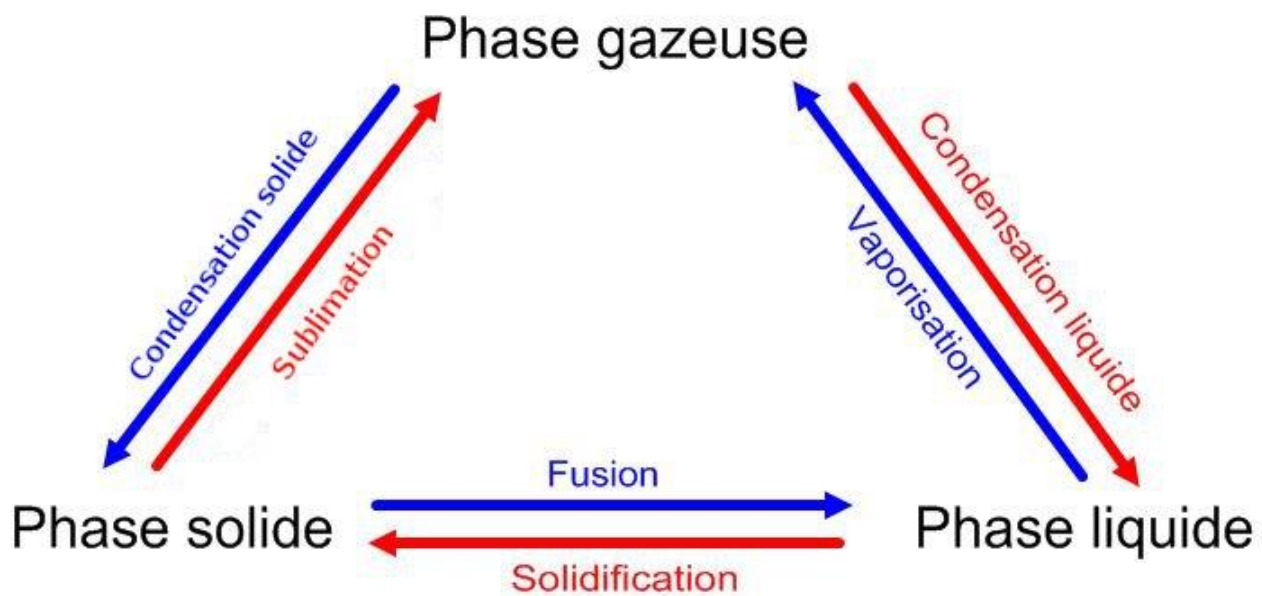


Figure 1. Les différents changements de phase de la matière.

On ne traitera que de ces changements d'état. On notera qu'il peut exister, pour certains corps purs, plusieurs formes cristallines correspondantes à l'état solide. On n'étudiera pas ces transitions entre différentes variétés dites « allotropiques ».

Un corps pur est dit monophasé lorsqu'il est constitué d'une seule phase ; il est diphasé lorsqu'il est constitué de deux phases ; il est triphasé lorsqu'il est constitué de trois phases.

b. Règle des phases : (Règle de Gibbs)

On appelle variance d'un système, noté v , le nombre maximal de paramètres intensifs et indépendants nécessaires et suffisants pour définir l'état d'équilibre du système.

Autrement dit, c'est le nombre de facteur d'équilibre que l'on peut choisir de manière arbitraire pour réaliser un état d'équilibre du système considéré.

La règle des phases donne le nombre, v , de variable intensives indépendantes dont on peut fixer la valeur arbitrairement.

La variance est donnée par :

$$v = (n - r - p) + k - \varphi$$

Où n : nombre de constituants.

φ : nombre de phase

r : nombre d'équations chimique indépendantes

k : deux variable intensifs T et P

p : nombre de conditions imposées par l'expérimentateur

On pourra également définir le nombre de constituants indépendants C tel que : $C = n - r - p$

D'où

$$v = C + 2 - \varphi$$

Dans les équilibre (liquide-solide et solide-solide), l'influence de la pression est négligeable. dans ce cas, l'expression de la variance change en donnant une variance réduite v' :

$$v' = C + 1 - \varphi$$

2. Diagramme (P, T) d'un corps pur

a. Courbe d'équilibre

Si l'on trace en coordonnées (P, T) les courbes représentant la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre du corps pur diphasé, on partage le plan en trois domaines :

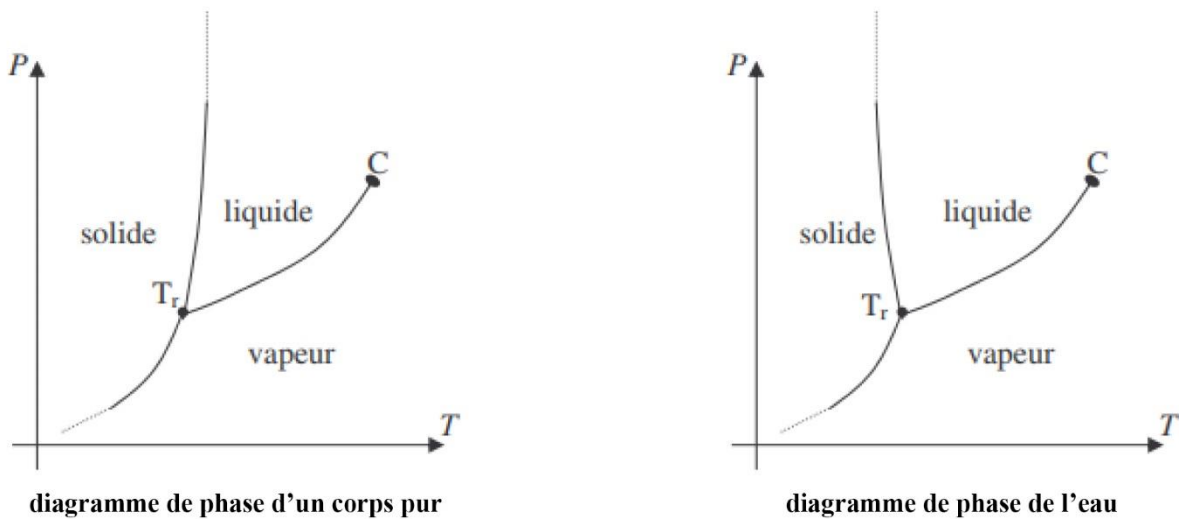


Figure 2. Allure de diagramme de phase d'un corps pur dans le cas usuel (général) et le cas particulier de l'eau

Tout point situé sur une courbe correspond à l'équilibre entre deux phases du corps pur. Cela signifie que les paramètres P et T ne sont pas indépendants tant que coexistent deux phases. On notera que la donnée de T (ou de P) ne détermine pas complètement l'état du système : on ne sait pas quelles sont les proportions respectives des deux phases.

$$v = C + 2 - \varphi = 1 + 2 - 2 = 1$$

La pression « $P_{\text{éq}}(T)$ » de l'équilibre liquide-vapeur s'appelle la pression de vapeur Saturante.

Pour tout point extérieur aux courbes, le système est monophasé : c'est le domaine d'existence de l'une des phases. Les paramètres P et T sont indépendants, La donnée T et de P détermine complètement l'état du corps pur.

$$v = C + 2 - \varphi = 1 + 2 - 1 = 2$$

On remarque deux points particuliers : le point triple et le point critique.

b. Point triple T_r

Les 3 courbes d'équilibre du corps pur diphasé se coupent en un même point T_r c'est le point triple. En ce point d'intersection, le corps pur est triphasé $\varphi = 3$: les trois phases (solide, liquide et gazeuse) coexistent et sont en équilibre deux à deux. Le point triple est un point invariant ($C = 1$, $\varphi = 2$ et $v = 0$), il est caractérisé par la température du point triple T_{Tr} et la pression du point triple P_{Tr} .

c. Point critique C

La courbe d'équilibre liquide vapeur se termine en un point C , appelé point critique du corps pur. Au-delà de ce point, on ne peut plus distinguer entre le liquide et le gaz : c'est l'état « fluide » supercritique.

La pente de la courbe de fusion est généralement positive, sauf cas très particuliers, comme l'eau. Notons de suite que le diagramme de phase de l'eau a une allure inhabituelle. En effet, l'eau a cette propriété qui fait que son point de fusion diminue quand la pression augmente. Ce complètement est mis en évidence sur le diagramme par la pente de la courbe coexistence solide-liquide, qui négative.

Exemple

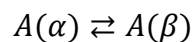
Tableau 1. Les coordonnées du point triple et du point critique pour H_2O et CO_2

Corps pur	Cordonnés du point triple		Cordonnées du point critique	
	Température (K)	Pression (bar)	Température (K)	Pression (bar)
H_2O	273,16	0,00615	374	221
CO_2	216,60	5,17	304,2	73,8

3. Étude thermodynamique d'un changement d'état

a. Relation de Clapeyron

On présente l'équilibre d'un changement d'état d'une quantité de substance d'une quantité d'une mole de corps pur par l'équation-bilan :



Dans laquelle α et β représente les phases uniformes du corps pur A qui coexistent à la température T sous la pression d'équilibre $P_{\text{éq}}$. L'état d'équilibre du système entraîne :

$$\Delta G = G(\alpha) - G(\beta) = 0 \quad \text{soit} \quad G(\alpha) = G(\beta)$$

Si on fait subir à ce système une variation élémentaire de température dT et de pression $dP_{\text{éq}}$ selon un processus réversible, il suit :

$$G(\alpha) + dG(\alpha) = G(\beta) + dG(\beta) \quad \text{soit} \quad dG(\alpha) = dG(\beta)$$

La variation élémentaire d'enthalpie libre dG d'un système au cours d'une transformation réversible, est exprimée en fonction de la pression et de température (Chapitre 1), elle est donnée par la relation suivante :

$$dG = VdP - SdT$$

$$V(\alpha)dP - S(\alpha)dT = V(\beta)dP - S(\beta)dT$$

$$(V(\beta) - V(\alpha))dP = (S(\beta) - S(\alpha))dT$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{S(\beta) - S(\alpha)}{V(\beta) - V(\alpha)} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Avec ΔV_m et ΔS_m présentent la variation de volume molaire et l'entropie molaire du corps pur au cours de la transition de phase $\alpha \rightarrow \beta$.

ΔS_m est donnée en fonction de la variation d'enthalpie molaire du corps pur au cours du changement d'état $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ (ou la chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha \rightarrow \beta}$), effectuée sous la pression P à la température T sous la forme :

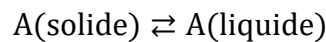
$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}$$

Nous obtenons donc la **relation de Clapeyron** :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V_m} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T \Delta V_m}$$

b. Application de la relation de Clapeyron à l'équilibre de fusion

La réaction de fusion d'un corps pur A est représentée par l'équation :



Sous une pression donnée, la coexistence entre la phase solide et la phase liquide d'un corps pur a lieu à une température d'équilibre appelée température de fusion T_{fus} . La représentation graphique de la variation de la pression d'équilibre $P_{\text{éq}}$ avec la température de fusion est la courbe de fusion.

La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de fusion s'écrit :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta S_{\text{fus}}}{V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})}$$

La relation de Clapeyron, relative à l'équilibre de fusion, s'écrit sous la forme :

$$dP = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})} \frac{dT}{T}$$

Si on suppose ΔH_{fus} , V_m^{liq} et V_m^{sol} , peu dépendants de la température dans l'intervalle $T_1 - T$, On calcule donc la pression $P(T)$ d'équilibre à T , connaissant $P(T_1)$ par l'intégration:

$$\int_{P(T_1)}^{P(T)} dP = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})} \ln \frac{T}{T_1}$$

$$P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}})} \ln \frac{T}{T_1}$$

$$\frac{T}{T_1} = \frac{T + T_1 - T_1}{T_1} = 1 + \frac{T - T_1}{T_1}$$

Si T est proche de T_1 , $T - T_1$ est très faible

$$\ln \frac{T}{T_1} = \ln \left(1 + \frac{T - T_1}{T_1}\right) \approx \frac{T - T_1}{T_1} \text{ car } \lim_{x \rightarrow 0} \ln(1 + x) \approx x$$

$$P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{(V_m^{\text{liq}} - V_m^{\text{sol}}) T_1} (T - T_1)$$

L'équation de la courbe de fusion est une équation d'une droite de la forme :

$$P(T) = a + bT$$

Avec, b et la pente de cette droite :

$$b = \frac{\Delta H_{fus}}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})T_1}$$

Et le terme a égale à :

$$a = P(T_1) - \frac{\Delta H_{fus}}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})}$$

En générale, le solide est légèrement plus dense que le liquide. Donc $V_m^{liq} - V_m^{sol} > 0$ et les courbes de fusion ont une pente verticale positive.

Exceptions : l'eau et le bismuth constituent deux. La glace flotte sur l'eau. Cela parce que la solidification de l'eau s'accompagne d'une augmentation de volume.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T \Delta V_m^{fus}}$$

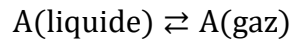
$\Delta H_{fus} > 0, T > 0$, mais $\Delta V_m^{fus} = V_m^{liq} - V_m^{sol} < 0$, la pente de la courbe de fusion est négative.

Dans le cas de la solidification (passage du liquide au solide) :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sol} = \frac{\Delta S_{sol}}{V_m^{sol} - V_m^{liq}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T(V_m^{sol} - V_m^{liq})}$$

c. Application de la relation de Clapeyron à l'équilibre de vaporisation

La réaction de vaporisation d'un corps pur A est, par définition, représentée par l'équation :



En général, le volume molaire du gaz V_m^{gaz} est considéré très supérieur au volume molaire du liquide de V_m^{liq} ($V_m^{gaz} \gg V_m^{liq}$).

Dans cette hypothèse, la relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de vaporisation s'écrit :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T(V_m^{gaz} - V_m^{liq})} = \frac{\Delta H_{vap}}{T V_m^{gaz}}$$

Si le gaz obéit au modèle de gaz parfait

$$V_m^{gaz} = \frac{RT}{P}$$

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \Delta H_{vap} \frac{dT}{RT^2}$$

L'enthalpie molaire de vaporisation ΔH_{vap} varie peu avec la température. En la supposant constante dans le domaine de température $T \rightarrow T_1$. On peut donc calculer la pression $P(T)$ d'équilibre à T , connaissant $P(T_1)$ par l'intégration ci-dessus :

$$\int_{P(T_1)}^{P(T)} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{P(T)}{P(T_1)} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

Cette relation qui s'apparente à la relation de Van't Hoff est connue sous le nom de la relation de Clausius-Clapeyron.

Exemple : On étudie la vaporisation de dibrome liquide : $\text{Br}_2(\text{liq}) \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{gaz})$

En supposant que dans l'intervalle de température 298 – 308 K, $\Delta H_{vap}^0(\text{Br}_2)$ reste constante. Calculer la tension de vapeur saturante du dibrome liquide à 308 K.

Données :

$$\Delta H_{vap}^0(\text{Br}_2, 298 \text{ K}) = 30,87 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} ; P_1(\text{Br}_2, 298 \text{ K})_{\text{eq}} = 0,28 \text{ bar}$$

Solution :

$$\ln \frac{P(308 \text{ K})}{P_1(298 \text{ K})} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) = \ln \frac{P(308 \text{ K})}{0,28} = \frac{30,87 \cdot 10^3}{8,31} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right)$$

$$P(308 \text{ K}) = 0,42 \text{ bar}$$

La pression de vapeur saturante P est notée aussi $P_{\text{vap}}^{\text{sat}}(T)$ ou bien $P^*(T)$.

d. Application de la relation de Clapeyron à l'équilibre de sublimation

Le traitement de l'équilibre de sublimation d'un corps pur est identique à ceux pour la vaporisation, des molécules solides homogène peuvent passer à l'état gazeux : le solide se sublime. Le volume molaire du gaz V_m^{gaz} est considéré très supérieur au volume molaire du solide de V_m^{sol} ($V_m^{\text{gaz}} \gg V_m^{\text{sol}}$).

La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de sublimation s'écrit donc

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T(V_m^{\text{gaz}} - V_m^{\text{sol}})} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T V_m^{\text{gaz}}}$$

Remarques :

Au point triple T_r , le passage de l'état solide à l'état gazeux peut être effectué soit directement par sublimation, soit indirectement en procédant successivement une fusion puis à une vaporisation :

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} \quad \text{soit} \quad \Delta H_{\text{sub}} > \Delta H_{\text{vap}}$$

Les pentes de la courbe de sublimation $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}}$ et de vaporisation $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}}$ sont toujours positives

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} > 0 \qquad \qquad \qquad \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}} > 0$$

La pente de la courbe de sublimation $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}}$ au point triple est supérieure à celle de la courbe de vaporisation $\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}}$:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sub}} > \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{vap}}$$

e. Diagramme (P, v) (isothermes d'Andrews)

En effectuant une compression isotherme du corps pur gazeux à différentes températures, on peut tracer un réseau de courbes en coordonnées (P, v) : ce sont les isothermes d'Andrews.

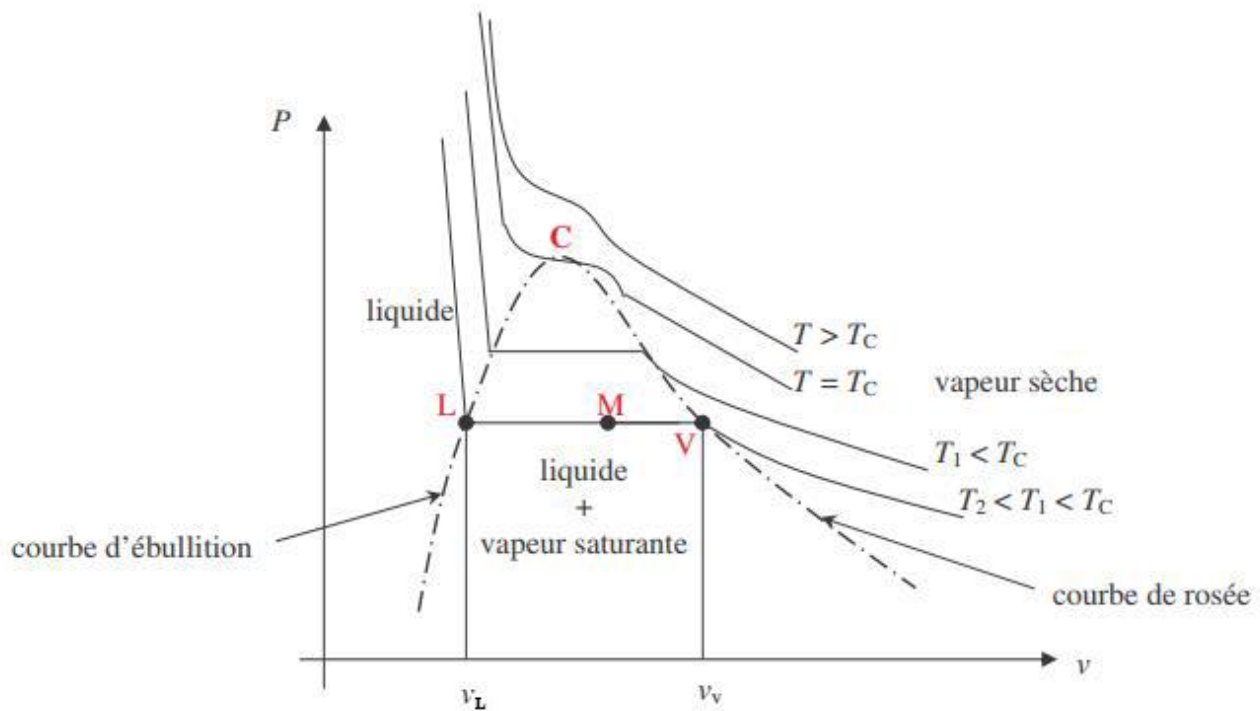


Figure 3. Courbe isotherme dans le diagramme (P, v) pour un corps pur

- ❖ Le point V correspond à l'apparition de la 1^{ère} goutte de liquide, la pression vaut alors : la pression de vapeur saturante notée $P_S(T)$;
- ❖ Entre L et V : il y a présence de 2 phases, on a $P = P_S(T) = cste$

« **Définition** : la pression de vapeur saturante ou la tension de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse d'un corps pur est en équilibre avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé »

- ❖ En L , il ne reste que du liquide et la dernière bulle de vapeur disparaît
- ❖ Pour $T < T_c$ les isothermes présentent un palier de liquéfaction (équilibre $L \leftrightarrow V$)
- ❖ La longueur de ce palier diminue lorsque la température (T) augmente et s'annule pour l'isotherme « critique » $T = T_c$
- ❖ Pour $T > T_c$, on n'observe plus de changement d'état : il y a continuité de l'état fluide.

i. Théorème des moments chimique

La règle des moments permet de calculer la proportion de liquide et de vapeur de la vapeur saturante en un point M du palier de vaporisation (liquéfaction). Elle s'appuie sur la conservation de la masse et la conservation du volume.

Considérons un mélange liquide-vapeur à la température T . Il est représenté en coordonnées de Clapeyron (P, v) par le point M de la figure précédente. Les notations utilisées sont :

m_V : masse de vapeur dans le mélange

m_L : masse de liquide dans le mélange

$m = m_V + m_L$: masse totale de corps pur

v_M : volume massique total occupé par les deux états du corps pur

v_V : volume massique de vapeur

v_L : volume massique de liquide

Le titre massique x_V de vapeur est défini par la relation : $x_V = \frac{m_V}{m}$

Le titre massique x_L de liquide est défini par : $x_L = 1 - x_V = \frac{m_L}{m}$

Le volume total du mélange est : $mv_M = m_V v_V + m_L v_L$

En divisant cette équation par m , il vient :

$$v_M = x_V v_V + x_L v_L = x_V v_V + (1 - x_V) v_L$$

D'où le titre massique en vapeur :

$$x_V = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L}$$

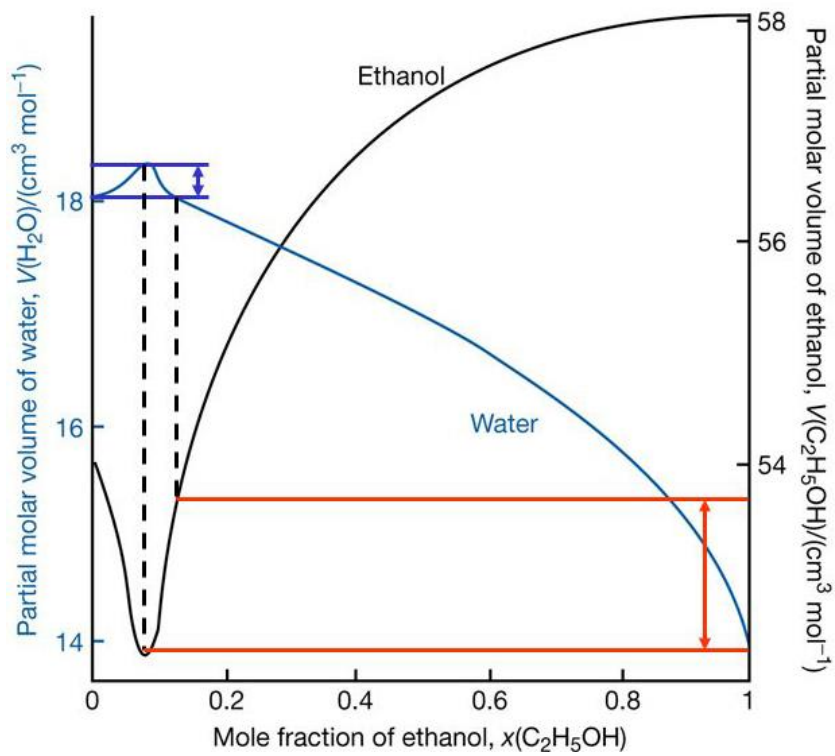
Et le titre massique en liquide :

$$x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v_M}{v_V - v_L}$$

Sur le diagramme (P, v) les différences de volumes massiques $v_M - v_L$, $v_V - v_M$ et $v_V - v_L$ sont proportionnelles aux longueurs respectives des segments LM , MV et LV . En conséquence, la position du point M sur le palier de liquéfaction permet de déterminer les titres massiques des phases vapeur et liquide du fluide par les relations suivantes qui constituent le théorème des moments :

$$x_V = \frac{v_M - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV} \text{ et } x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v_M}{v_V - v_L} = \frac{MV}{LV}$$

Chapitre 3 : Grandeurs Molaires Partielles



1. Introduction pour définir les grandeurs molaires partielles

Imaginons que l'on mélange n_1 moles d'un constituant A_1 et n_2 moles d'un constituant A_2 de façon à obtenir un système homogène. On s'intéresse ici aux grandeurs extensives caractérisant ce système. Commençons par le cas le plus simple de la masse. La masse se conserve au cours du mélange.

On peut donc considérer la masse du système comme la somme des masses des deux constituants purs, tels qu'ils étaient avant le mélange :

$$m = m_1 + m_2$$

Si M_1 et M_2 désignent les deux masses molaires des constituants, la masse m du système peut écrire :

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2$$

La situation se complique pour la plupart des autres grandeurs extensives caractérisant le système. Prenons l'exemple du volume :

- ❖ Imaginons une fiole contenant 152,95 g d'éthanol soit $n_1 = 3,32$ mol d'alcool de volume molaire : $V_{m1} = 58,39$ ml/mol. Le volume d'alcool dans la fiole est :
 $V_1 = n_1 V_{m1} = 193,85$ ml
- ❖ Imaginons une seconde fiole contenant 120,15 g d'eau soit : $n_2 = 6,67$ mol d'eau de volume molaire : $V_{m2} = 18,07$ ml/mol. Le volume d'eau dans la fiole est :
 $V_2 = n_2 V_{m2} = 120,53$ ml
- ❖ La somme des deux volumes est : $V_1 + V_2 = 314,38$ ml
- ❖ Mélangeons dans une grande fiole graduée les deux liquides : le volume du mélange vaut :

$$V(\text{réel}) = 305,98 \text{ ml} \neq V_1 + V_2 = 314,38 \text{ ml}$$

- ❖ Le mélange est donc entraîné une diminution de volume d'environ 2,7 %.

2. Grandeurs molaires partielles

a. Définition et calcul des grandeurs molaires partielles

La grandeur molaire partielle \bar{Z}_i relative au constituant i et associé à la propriété extensive Z , est la dérivée partielle de Z par rapport au nombre de moles n_i à température, pression et composition constantes :

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

La grandeur extensive Z peut-être le volume V , l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S et l'enthalpie de Gibbs G .

On peut définir Z à partir de 2 variables intensives (en général P et T) et de variables de composition ($n_i, x_i, m_i, c_i, \dots$) des constituants A_i du système. Soit : $Z = Z(T, P, n_i, \dots)$

$n_{j,j \neq i}$: indique que toutes les autres substances du mélange sont présentées en quantité constante.

$Z = Z(T, P, n_i, \dots)$, Soit une évolution infiniment petite du système (dT, dP, dn_i)

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} dn_i$$

A T et P constantes, la relation devient :

$$dZ = \sum_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} dn_i = \sum_i \bar{Z}_i dn_i$$

A T et P constantes, les grandeurs extensives Z obéissent à la **relation d'Euler** et on peut écrire la grandeur d'état extensive totale Z en fonction des grandeurs molaires partielles \bar{Z}_i par :

$$Z = \sum_i n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} = n_1 \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{j \neq 1}} + \dots + n_i \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j, j \neq i}} = n_1 \bar{Z}_1 + \dots + n_i \bar{Z}_i$$

Pour un mélange binaire constitué de n_1 moles de 1 et n_2 moles de 2 :

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial Z}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$$

On écrit :

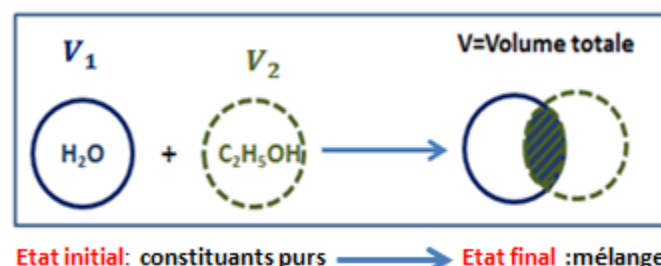
$$dZ_{T, P} = \bar{Z}_1 dn_1 + \bar{Z}_2 dn_2$$

\bar{Z}_1 et \bar{Z}_2 sont les grandeurs molaires partielles des constituants 1 et 2 sous les mêmes conditions de P et T .

Exemple : Applications aux volumes: $Z = V$ et $\bar{Z}_i = \bar{V}_i$

On détermine le volume V d'une solution obtenue en mélangeant V_1 d'eau (1) et V_2 d'éthanol (2) à 25 °C.

Dans ce cas, on peut avoir une contraction du volume total V du mélange : Le volume V sera inférieur à la somme des volumes des liquides purs. Cette contraction provient des interactions entre les molécules via les liaisons hydrogènes.



$$V \neq V_1 + V_2 = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

Avec $V_1 = n_1 V_1^*$ et $V_2 = n_2 V_2^*$

V_1^* : Volume molaire de l'eau pure (1) et V_2^* : Volume molaire de l'éthanol pur (2) .

V_1 : Volume d'eau (1) pure et V_2 : Volume d'éthanol (2) pur

Dans cet exemple, l'additivité n'est pas vérifiée.

La loi d'additivité n'est possible que si l'on affecte à chaque constituant i le volume molaire partiel \bar{V}_i (de i dans le mélange) par définition par :

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

avec $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j, j \neq i}$

Donc, $\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$ et $\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$

Le volume molaire partiel est défini comme étant la pente de la courbe représentant le volume total d'un mélange en fonction de la quantité de i ajoutée, T, P et la quantité des autres constituants n_j restant constantes.

La valeur de \bar{V}_i dépend de la composition du mélange. C'est-à-dire, 1 mol d'une substance occupe un volume caractéristique (à une température donnée) lorsqu'elle est pure, mais sa contribution au volume total d'un mélange peut être différente car les molécules ne se rapprochent pas (et n'interagissent pas) de la même façon dans les corps purs et dans les mélanges.

Lorsqu'on mélange deux liquides A et B , on a trois possibilités :

- Contraction volumique
- Dilatation volumique
- Sans variation du volume total

3. Relation de Gibbs-Duhem

Revenons à l'expression d'une grandeur extensive quelconque Z dans un système fermé évoluant à température et pression constantes :

$$Z = \sum_i n_i \bar{Z}_i$$

Pour une variation dZ à P et T constantes :

$$dZ = \sum_i n_i d\bar{Z}_i + \sum_i \bar{Z}_i dn_i$$

Or dZ est défini par :

$$dZ = \sum_i \bar{Z}_i dn_i$$

En comparant avec les deux expressions précédentes :

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i + \sum_i \bar{Z}_i dn_i = \sum_i \bar{Z}_i dn_i$$

Nous obtenons donc la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

On obtient une relation semblable en termes de fractions molaires en divisant par le nombre total de moles :

$$\sum_i x_i d\bar{Z}_i = 0$$

a. Application de la relation de Gibbs-Duhem

La relation de Gibbs-Duhem est particulièrement utile dans le cas du mélange binaire de deux composés 1 et 2. La variation de l'une des grandeurs molaires partielles est alors directement liée à l'évolution de la seconde. Soit par exemple une augmentation du volume molaire partiel $d\bar{V}_1$. Elle s'accompagne d'une diminution du volume molaire partiel $d\bar{V}_2$ de la quantité :

$$d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_2$$

$$\int d\bar{V}_1 = -\int \frac{n_2}{n_1} d\bar{V}_2 = \int \frac{x_2}{x_1} d\bar{V}_2$$

4. Volume molaire apparent du soluté

Soit par exemple le volume V d'une solution contenant n_1 moles de solvant en fonction du nombre n_2 moles de soluté.

S'il n'y avait ni contraction ni dilatation le volume serait donné par $V = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$, tout se passe comme si le soluté (par exemple) se dilatait ou se contractait en prenant le volume molaire apparent

défini par $\phi_2 = \frac{V - n_1 V_1^*}{n_2}$

Ce qui s'écrit encore $V = n_1 V_1^* + n_2 \phi_2$

En dérivant par rapport à n_2 on obtient :

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial n_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} = \phi_2 + n_2 \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

Le volume molaire apparent est donc différent du volume molaire partiel sauf lorsque $n_2 \rightarrow 0$ c'est-à-dire en solution infiniment diluée.

5. Grandeur de mélange

Soit un mélange binaire formé de deux constituants (1) et (2) dont les nombres de moles sont respectivement n_1 et n_2 .

$$\Delta Z_{mél} = Z - Z^* = (n_1 \bar{Z}_1 + n_2 \bar{Z}_2) - (n_1 Z_1^* + n_2 Z_2^*) = n_1 (\bar{Z}_1 - Z_1^*) + n_2 (\bar{Z}_2 - Z_2^*)$$

D'une façon générale

$$\Delta Z_{mél} = \sum_i n_i (\bar{Z}_i - Z_i^*)$$

Avec,

Z_i^* : la grandeur molaire des constituants purs avant mélange

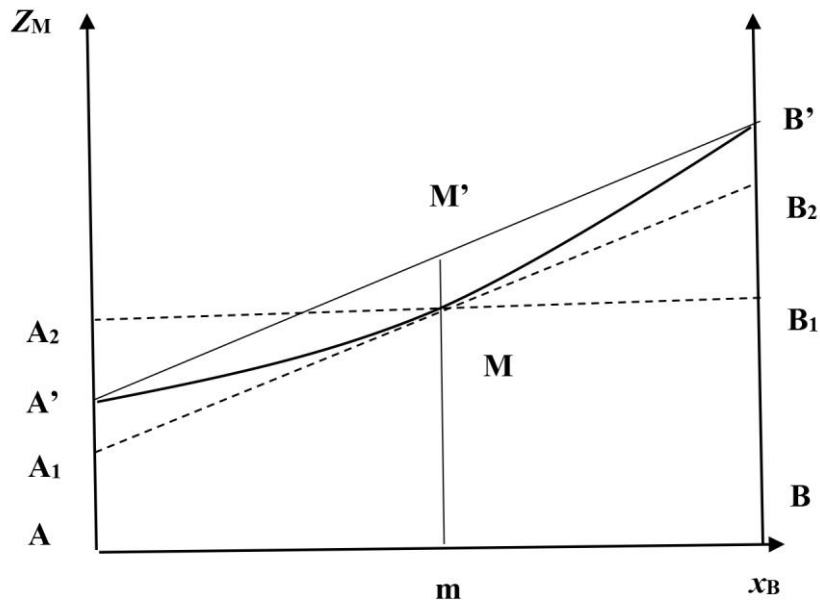
\bar{Z}_i : la grandeur molaire partielle des constituants après mélange

Définition : Grandeur de mélange $\Delta Z_{mél}$ est l'écart lié au mélange çàd la différence entre la valeur de la grandeur avant mélange Z^* (constituants purs) et la valeur du grandeur Z après mélange

$$\Delta Z_{mél} = \sum_i n_i \bar{Z}_i - \sum_i n_i Z_i^*$$

6. Détermination graphique de grandeur partielle molaire

Considérons un mélange binaire des corps A et B . La fraction est mesurée en mélangeant n_A moles de A et n_B moles de B .



On peut rapporter la grandeur Z à une mole de mélange et en utilisant la relation d'Euler :

$$Z_M = \frac{Z}{n_A + n_B} = x_A \bar{Z}_A + x_B \bar{Z}_B \text{ avec } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

En différentiant et tenant compte de la relation de Gibbs-Duhem, il vient :

$$dZ_M = \bar{Z}_A dx_A + \bar{Z}_B dx_B + x_A d\bar{Z}_A + x_B d\bar{Z}_B = \bar{Z}_A dx_A + \bar{Z}_B dx_B$$

On divise les deux termes par dx_B et on essaye de trouver une expression pour \bar{Z}_A et \bar{Z}_B

$$\bar{Z}_B = \frac{dZ_M}{dx_B} - \bar{Z}_A \frac{dx_A}{dx_B} = \frac{dZ_M}{dx_B} + \bar{Z}_A \text{ car } x_A + x_B = 1 \text{ et par conséquent : } dx_A = -dx_B$$

L'expression de Z_M devient :

$$Z_M = x_A \bar{Z}_A + x_B \frac{dZ_M}{dx_B} + x_B \bar{Z}_A = \bar{Z}_A + (1 - x_A) \frac{dZ_M}{dx_B}$$

D'où on peut exprimer \bar{Z}_A et \bar{Z}_B :

$$\bar{Z}_A = Z_M - x_B \frac{dZ_M}{dx_B}$$

$$\bar{Z}_B = Z_M + (1 - x_B) \frac{dZ_M}{dx_B}$$

Considérons la courbe $Z_M = V_M$ en fonction de x_B

Considérons le point M de cette courbe, le segment mM représente Z_M . traçons la tangente en M , elle coupe les axes A et B respectivement en A_1 et B_2 . Soit A_2 et B_1 les projections de M sur ces axes :

$$\frac{dZ_M}{dx_B} = \frac{\overline{B_1B_2}}{\overline{MB_1}} \quad \text{or} \quad \overline{MB_1} = 1 - x_B$$

$$\overline{B_1B_2} = (1 - x_B) \frac{dZ_M}{dx_B} \quad \text{et} \quad \overline{BB_1} = Z_M$$

La construction géométrique nous permet d'écrire :

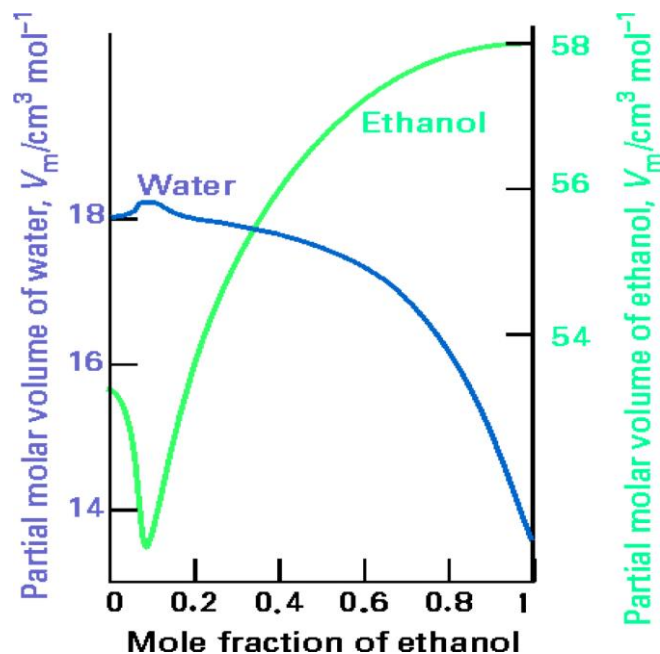
$$\overline{BB_2} = \overline{BB_1} + \overline{B_1B_2} \quad \text{d'où} \quad \overline{BB_2} = Z_M + (1 - x_B) \frac{dZ_M}{dx_B} = \bar{Z}_B$$

De la même manière on peut montrer que : $\overline{AA_1} = \bar{Z}_A$

Exercice : On veut préparer 100 ml d'une solution en mélangeant 30 ml d'éthanol avec 70 ml d'eau.

Quels sont les volumes qu'il faudrait mélanger pour obtenir effectivement 100 ml de mélange ?

Données : $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/ml}$; $\rho_{EtOH} = 0,785 \text{ g/ml}$



Réponse : On n'arrivera pas à 100 ml car le volume total d'un mélange n'est pas défini comme la somme directe des volumes de deux composants.

Le volume d'un mélange est défini comme suit :

$$V = n_A V_{m,A} + n_B V_{m,B}$$

$V_{m,A}$ = volume molaire de A, $V_{m,B}$ = volume molaire de B

Donc, il faudra connaître les volumes partiels molaires de l'éthanol et de l'eau pour pouvoir déterminer le volume final.

Pour le mélange initial :

$$70 \text{ ml d'eau, } \rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/ml} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = \rho \cdot \frac{V}{M} = 3.88 \text{ mol}$$

$$30 \text{ ml d'éthanol, } \rho_{\text{EtOH}} = 0.785 \text{ g/ml} \Rightarrow n_{\text{EtOH}} = \rho \cdot \frac{V}{M} = 0.511 \text{ mol}$$

$$\text{Donc, } x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}}} = 0,88 \text{ et } x_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}}} = 0,12$$

Pour ces fractions molaires les volumes molaires partiels sont approximativement :

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18.1 \text{ ml/mol et } \bar{V}_{\text{EtOH}} = 53.4 \text{ ml/mol}$$

Donc, pour arriver effectivement à 100 ml de mélange il faut :

$$V = n_{\text{H}_2\text{O}} \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{EtOH}} \bar{V}_{\text{EtOH}} = 100 \text{ ml}$$

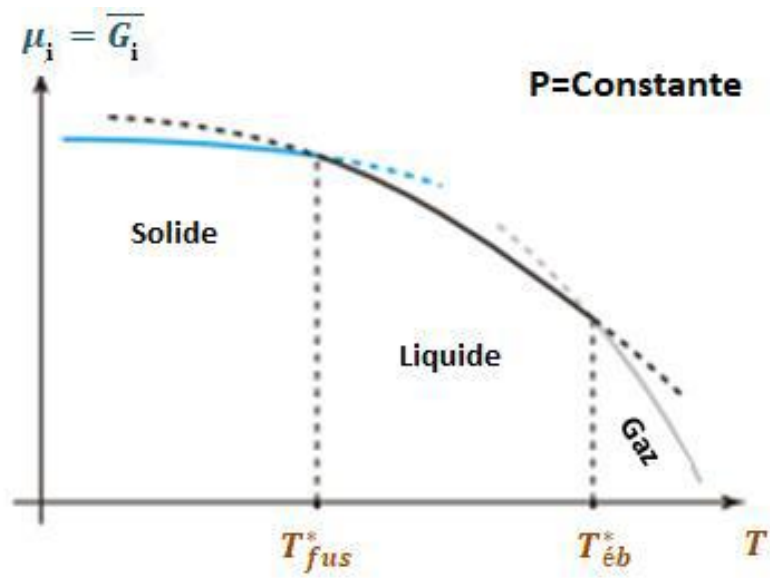
On trouve :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.94 \text{ mol ; } V_{\text{H}_2\text{O}} = 71.19 \text{ ml}$$

$$n_{\text{EtOH}} = 0.538 \text{ mol ; } V_{\text{EtOH}} = 31.41 \text{ ml}$$

Donc, on aurait dû mélanger 71.19 ml d'eau et 31.41 ml d'éthanol pour arriver effectivement à 100 ml de mélange. On observe que si on additionne directement ces volumes on trouve 102,6 ml de mélange, donc il y a un volume d'excès négatif.

Chapitre 4 : Potentiel chimique



1. Définition

Soit un système monophasé (homogène). Sa constitution peut varier suite à des réactions chimiques, donc l'enthalpie libre (G) en fonction de T, P et n_i (quantité de matière de chaque constituant (i)) s'écrit :

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

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, les deux premières dérivées partielles s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$$

Par définition :

$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$: est appelé potentiel chimique du constituant i à la température T et la pression P dans le système considéré.

Le potentiel chimique est une mesure de l'aptitude du constituant i à provoquer une transformation chimique ou physique : un corps doté d'un potentiel chimique élevé présente une grande aptitude à faire avancer une réaction ou un autre processus physique.

La variation de G s'écrit donc :

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

Remarque : On peut définir le potentiel chimique à partir des autres fonctions d'état soit :

$$G = H - TS \quad \text{donc} \quad dH = dG + TdS + SdT$$

$$dH = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + TdS + SdT$$

$$dH = VdP + TdS + \sum_i \mu_i dn_i$$

Sachant que $H(S, P, n_i)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

Donc on déduit :

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

De la même façon, on peut démontrer que :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

2. Propriétés du potentiel chimique d'un constituant

- ❖ Les grandeurs V, H, U et G sont des grandeurs extensives.
- ❖ μ_i d'un constituant (i) d'un système ne dépend pas de la quantité de (i) présent dans ce système : c'est une grandeur intensive, comme le sont la pression P , la température T et la fraction molaire etc...
- ❖ μ_i présente les dimensions d'une énergie.
- ❖ μ_i possède les propriétés des grandeurs molaires partielles. On peut notamment lui appliquer la relation de **Gibbs-Duhem** :

Soit

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{identité d'Euler}$$

La variation d'enthalpie libre totale dG d'un système peut être obtenue par différentielle de l'enthalpie libre G :

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

D'où

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

À T et P constantes, on obtient :

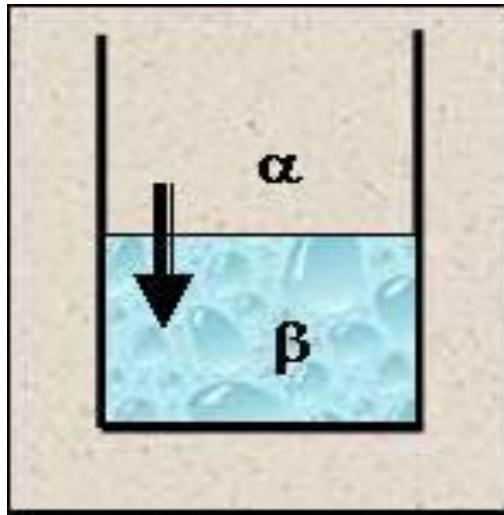
$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Cette relation est utilisée dans le cas d'un système binaire pour exprimer le potentiel chimique d'un constituant en fonction des paramètres de composition, connaissant l'expression du potentiel chimique de l'autre constituant.

3. Conditions d'équilibre entre phases

Soit un système fermé constitué d'un constituant i reparté entre deux phases α et β .

Supposons qu'il y a passage d'une quantité infinitésimale de la phase α à la phase β à température et pression constante.



Une variation infinitésimale du système provoque une variation de l'enthalpie libre :

$$dG(P, T) = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Deux cas peuvent se présenter :

✓ **Le nouvel état est un état d'équilibre**

Le système évolue à température et pression constantes. L'enthalpie libre à l'équilibre est :

$$dG(P, T) = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0$$

Bilan de matière : $n_i^\beta + n_i^\alpha = cste \Rightarrow dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0$

$$\text{Or, } dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \Rightarrow -\mu_i^\alpha dn_i^\beta + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \Rightarrow (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta = 0$$

Comme $dn_i^\beta \neq 0$, donc $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

Pour un constituant i donné, réparti entre deux phases en équilibre, le potentiel chimique de ce constituant est le même dans les deux phases.

Dans le cas d'un équilibre d'un constituant entre une phase liquide et une phase solide ou une phase gazeuse et une phase liquide on peut écrire : $\mu_i^L = \mu_i^S$ ou $\mu_i^L = \mu_i^G$.

Si le constituant i se trouve en équilibre entre les phase solide, liquide et gazeuse par exemple au point triple d'un diagramme PV d'un corps pur : $\mu_i^L = \mu_i^S = \mu_i^G$.

✓ **Le nouvel état n'est pas un état d'équilibre**

Le système va évoluer spontanément dans un sens tel que :

$$dG(P, T) = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta < 0$$

Comme, $dn_i^\beta > 0$

Donc,

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \Rightarrow \text{evolution } \alpha \rightarrow \beta$$

L'échange de matière se fait des phases aux potentiels chimiques les plus élevés vers les phases aux potentiels chimiques les moins élevés.

4. Variation de potentiel chimique avec la température et la pression

a. Influence de la pression sur μ_i

On sait que

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

Avec,

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$$

Donc,

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

D'où

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

Soit à T et n_i constantes : $\Delta \mu_i = \int_{P_0}^{P_1} \bar{V}_i dP$

b. Influence de la température sur μ_i

i. Relation avec l'entropie molaire partielle

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i$$

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

On a :

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i \quad (\text{l'entropie molaire partielle})$$

Si on augmente la température du corps pur, le désordre augmente, donc \bar{S}_i croît, par conséquent: lors des changements de phases d'un corps pur, d'un état ordonné (solide), vers un état moins ordonné (liquide), vers un état désordonné (gaz), le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température: (voir figure: ci-dessous).

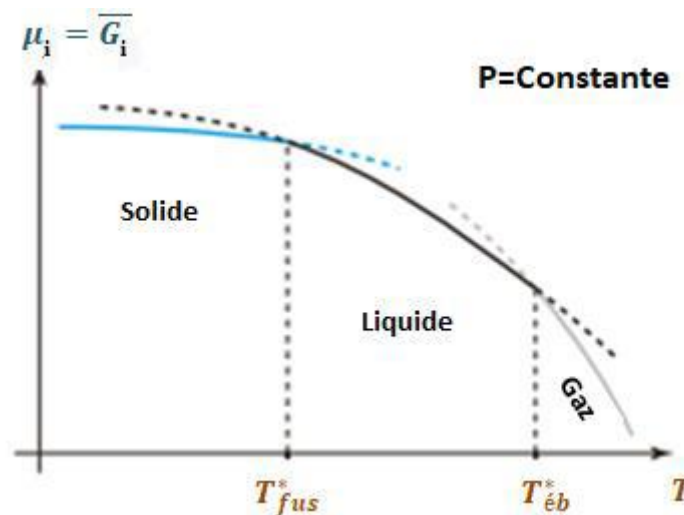


Figure 1. Variation du potentiel chimique d'un corps pur i en fonction de la température et à pression constante

ii. Relation avec l'enthalpie molaire partielle : Relation de Gibbs-Helmholtz

On sait que :

$$G = H - TS \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$\text{Donc : } \mu_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i$$

Sachant que :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i} = -\bar{S}_i \Rightarrow \mu_i = \bar{H}_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

D'où :

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

De ce fait :

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

Donc :

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

5. Expressions particulières du potentiel chimique

a. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

La relation donnant la variation du potentiel chimique avec la pression est :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_i} = \bar{V}_i$$

Pour un gaz parfait (GP) pur, on a : $\bar{V}_i = \bar{V}_{GP} = V_{GP}^* = \frac{RT}{P}$

Par intégration :

$$\int_{\mu_i(P_0,T)}^{\mu_i(P,T)} d\mu_i = \int_{P_0}^P \bar{V}_i dP = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

Donc :

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

On pose :

$\mu_i(P_0, T) = \mu_i^0(P_0, T)$ représente le potentiel chimique de référence du gaz pur ($P = P_0 = 1 \text{ bar}$), à la température T .

D'où :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(P_0, T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Remarque : Etat de référence : On appelle état de référence, l'état du constituant i pur sous une pression P_0 arbitrairement choisie par l'utilisateur. La température doit par contre être la même que la température d'étude.

b. Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits

Le potentiel chimique d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits s'écrit :

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i^0(T, P_0 = 1 \text{ bar}) + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$$

Or : $P_i = x_i P$ **Loi de Dalton**

P : pression totale

x_i : fraction molaire de i dans le mélange gazeux

On peut donc, exprimer :

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i^0(T, P_0 = 1 \text{ bar}, x_i = 1) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln x_i$$

On pose :

$$\mu_i^*(T, P, x_i = 1) = \mu_i^0(T, P_0 = 1 \text{ bar}, x_i = 1) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

D'où

$$\mu_i(P_i, T, x_i) = \mu_i^*(T, P, x_i = 1) + RT \ln x_i$$

En conséquence, $\mu_i^*(T, P, x_i = 1)$, est le potentiel chimique du gaz pur ($x_i = 1$) à T et P , ce qui revient à prendre un état de référence différent du choix précédent $P \neq P_0$ avec $P_0 = 1 \text{ bar}$.

c. Potentiel chimique des constituants des phases condensées

- Les corps condensés sont peu compressibles, donc leur volume molaire \bar{V}_i est pratiquement indépendant de la pression.
- Les phases condensées ont des faibles volumes molaires.

On sait que

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP$$

Pour un constituant i pur, V_i (volume molaire partiel de i dans la phase condensée) = V^* (volume molaire de i pur dans la phase condensée)

En intégrant entre P_0 et P , on obtient :

$$\mu_i(P_i, T) - \mu_i^0(P_0, T) = V_i^*(P - P_0)$$

On prend comme état de référence, l'état standard du corps pur (solide ou liquide) à température considérée.

Cette variation est très faible, tant que P n'est pas trop élevé. Le potentiel chimique des corps à l'état condensé varie très peu avec la pression. Ces variations sont presque toujours négligées sous les pressions voisines de 1 *bar* ou inférieures.

Donc

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i^0(P_0, T)$$

Le potentiel chimique de tous les corps simples pris dans l'état de référence de leur phase thermodynamiquement stable à $T^\circ = 298K$ est nul.

Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange idéal liquide ou solide

Par analogie avec le mélange gazeux, on écrit :

$$\mu_i(P_i, T, x_i) = \mu_i^0(T, P_0, x_i = 1) + RT \ln x_i$$

Avec : x_i : fraction molaire de i dans le mélange liquide ou solide

c. Potentiel chimique du soluté et de solvant dans une solution diluée

Pour le solvant : il est majoritaire $x_{i=\text{solvant}} \approx 1 \Rightarrow \mu_i(T, P) \approx \mu_i^0(T, P_0)$

Pour le soluté : $\mu_i(T, P, C_i) = \mu_i^0(T, P_0, C_i^0) + RT \ln \frac{C_i}{C_i^0}$ (i : soluté)

Avec : C_i : concentration du soluté en mol/L. En général, $C_i^0 = 1 \text{ mol/L}$