

(Suite du cours « Potentiel chimique »)

V.7. Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques

On considère un système constitué par un constituant reparté entre deux phases qui ne sont pas en équilibre. On cherchera alors la condition pour que le constituant passe spontanément de la phase vers la phase par exemple à et constantes. Condition de spontané $dG < 0$.

Or,

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j = \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \mu_j^\beta dn_j^\beta < 0$$

$$dn_j = dn_j^\beta = -dn_j^\alpha$$

$$(\mu_j^\beta - \mu_j^\alpha) dn_j < 0$$

Comme, $dn_j > 0$

Donc, $\mu_j^\alpha > \mu_j^\beta$ pour le même constituant j

A pression et température constantes, la matière se déplace spontanément (naturellement, systématiquement, irréversiblement) dans le sens des potentiels chimiques décroissants autrement dit, l'échange de matière se fait des phases aux potentiels chimiques les plus élevés vers les phases aux potentiels chimiques les moins élevées.

V.8. Influence de quelques paramètres sur le potentiel chimique

V.8.1. Influence de la température

a) influence de la température (relation avec l'entropie molaire partielle \bar{S}):

On sait que à pression et nombres de moles de tous les constituants constants et en faisant varier uniquement la température:

$$dG = V dP - SdT + \sum_j \mu_j dn_j = dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} dT + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,P,n_{i \neq j}} dn_j$$

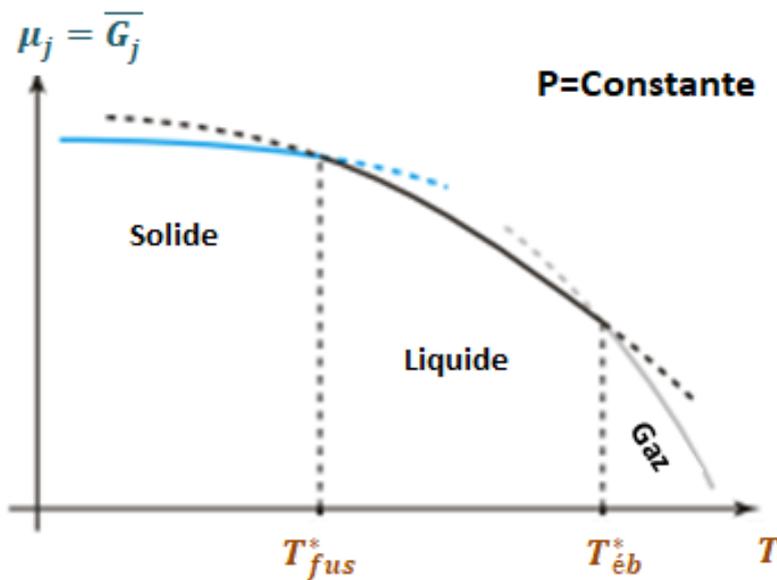
$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \right)_{P,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = -\bar{S}_j$$

\bar{S}_j est l'entropie molaire partielle.

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -\bar{S}_j$$

Si on augmente la température du corps pur, le désordre augmente, donc \bar{S} 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).



Variation du potentiel chimique d'un corps pur j en fonction de la température et à pression constante

b) Influence de la température en relation avec l'enthalpie molaire partielle : Relation de Gibbs-Helmholtz

On sait que :

$$G = H - TS$$

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

Donc,

$$\mu_j = \bar{H}_j - T \bar{S}_j$$

Et on a

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -\bar{S}_j \quad \Rightarrow \quad \mu_j = \bar{H}_j + T \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j,n_i}$$

D'où :

$$\frac{\mu_j - T \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)}{T^2} = \frac{\bar{H}_j}{T^2}$$

Et de ce fait,

$$\frac{\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right) T - \mu_j}{T^2} = -\frac{\bar{H}_j}{T^2}$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_j}{T} \right) \right)_{P,n_j,n_i} = -\frac{\bar{H}_j}{T^2} \quad (\text{A})$$

Cette dernière relation est analogue à celle de Gibbs-Helmholtz

V.8.2. Influence de la pression sur le potentiel chimique

On sait que :

$$dG = V dP - SdT + \sum_j \mu_j dn_j = dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} dT + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} dn_j$$

Avec,

$$\mu_j = \bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_j} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -S$$

Donc,

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T,n_j,n_i} = \bar{V}_j$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \bar{V}_j$$

Ou $d\mu_j = \bar{V}_j dP$

On intègre cette relation entre pression de référence et la pression, à température constante:

$$\int_{\mu_j^0(P_0,T)}^{\mu_j(P,T)} d\mu_j = \int_{P_0}^P \bar{V}_j dP$$

Pour calculer le second membre de cette équation, il faut connaître la loi donnant la variation du volume molaire partiel (\bar{V}) du constituant j en fonction de la pression et à température constante.

V.9. Expressions particulières du potentiel chimique

V.9.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

Pour un gaz parfait (GP) pur, on a:

$$\bar{V}_j = \bar{V}_{GP} = V_{GP}^* = \frac{RT}{P}$$

Après intégration de l'équation (A) :

$$\mu_j^{GP}(P,T) - \mu_j^{0,GP}(P_0,T) = RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\mu_j^{GP}(P,T) = \mu_j^{0,GP}(P_0,T) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{B})$$

Lorsque le système chimique se trouve initialement dans les conditions standards, la pression P_0 est égale à la pression de l'état standard P^0 .

Le terme $\mu_j^0(P^0, T)$ représente le potentiel chimique μ^0 standard du gaz considéré à $P_0=1\text{Bar}$

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

V.9.2. Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits

Dans un mélange idéal de gaz parfaits, pour chaque gaz j de ce mélange, la loi de Mariotte conduit à: $P_j V = n_j RT$, P_j étant la pression partielle du gaz j . L'équation (B) devient alors pour chaque constituant du mélange:

$$\mu_j^{GP}(P, T) - \mu_j^{0,GP}(P_0, T) = RT \ln \frac{P_j}{P^0} \quad (\text{C})$$

Avec : P_j pression partielle du constituant j .

Si l'on note y_j la fraction molaire du constituant (j) dans le **mélange de gaz parfaits**, et comme $P_j = y_j p$, on peut écrire :

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

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

$$\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{*,GP}(P^0, T) + RT \ln y_j \quad (\text{D})$$

Avec $\mu_j^{*,GP}(P, T)$ le potentiel chimique du gaz pur j ($y_j = 1$) à T et P :

$$\mu_j^{*,GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P^0, T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

On peut donc écrire :

$$\mu_j^{gaz}(T, P) = \mu_j^{*,gaz}(T, P, y_j = 1) + RT \ln y_j \quad (\text{E})$$

$$\mu_j^{*,gaz}(T, P, y_j = 1) = \mu_j^{\circ}(T, P^0 = 1\text{bar}, y_j = 1) + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

est le potentiel chimique du gaz pur j ($y_j = 1$) à T et P .

V.10. Potentiel chimique d'un constituant condensé pur (liquide ou solide)

Dans ce cas, le volume est indépendant de la pression. Soit la transformation isotherme de n moles d'un corps pur dans une phase condensée (liquide ou solide) à composition constante :

$$\int_{\mu_j^0(P_0, T)}^{\mu_j(P, T)} d\mu_j = \int_{P_0}^P \bar{V}_j dP$$
$$\mu_j^{cd}(P, T) = \mu_j^{0, cd}(P_0, T) + \bar{V}_j (P - P_0)$$

$\bar{V}_j = V_j^*$ est le volume molaire d'un corps pur dans la phase condensée.

Le potentiel chimique du corps pur dans la phase condensée est donné par :

$$\mu_{corps\ pur}^{cd}(P, T) = \mu_{corps\ pur}^{0, cd}(P_0, T) + V_{corps\ pur}^* (P - P_0) \quad (F)$$

Le volume molaire d'une phase condensée pure $V_{corps\ pur}^*$ reste pratiquement constant si la variation de la pression envisagée n'est pas trop forte. On fait souvent l'approximation :

$$\mu_{corps\ pur}^{cd}(P, T) = \mu_{corps\ pur}^{0, cd}(P_0, T) \quad (G)$$

Exemple

Prenons l'eau liquide et l'eau gaz à 25 °C, lorsque la pression passe de ($P_0 = 1\text{bar} = 10^5\text{Pa}$) à ($P = 10\text{ bar} = 10^6\text{Pa}$)

La variation de potentiel chimique d'une phase liquide par rapport à celle d'un gaz parfait.

-Pour l'eau dans la phase vapeur :

$$\mu_{eau\ pure}(P, T) - \mu_{eau\ pure}^0(P_0, T) = RT \ln \frac{P}{P_0} = 8,31 \times 298,15 \times \ln \frac{10^6}{10^5} = 5705 \text{ J. mol}^{-1}$$

-pour le l'eau liquide, $V_{liq}^* = 18 \text{ cm}^3$ à 25 °C

$$\mu_{liq, pur}(P, T) - \mu_{liq, pur}^0(P_0, T) = V_{liq, pur}^* (P - P_0) = 18 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^5 = 16,2 \text{ J. mol}^{-1}$$

Nous constatons que la variation du potentiel chimique d'une phase condensée avec la pression est en général négligeable devant celle d'une phase gaz.