

Potentiel Chimique.

P. Ribière

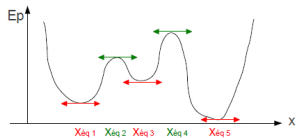
Collège Stanislas

Année Scolaire 2016/2017

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
 - Énergie potentielle comme potentiel thermodynamique de la mécanique.
 - Enthalpie libre comme potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.



Eq instable
(2 et 4)
Eq stable (5)
Eq métastable
(1 et 3)

FIGURE – Energie potentielle (de pesanteur) comme potentiel mécanique.

Un système mécanique évolue spontanément pour se placer dans un état d'équilibre stable : minimum d'énergie potentielle.

L'énergie potentielle décroît donc lors de l'évolution spontanée du système mécanique et est minimum à l'équilibre.

L'énergie potentielle est alors appelé potentiel mécanique du système.

A l'équilibre :

$$\frac{dE_p}{dx}(x_{eq}) = 0 \text{ et } \frac{d^2E_p}{dx^2}(x_{eq}) = K > 0$$

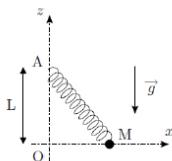
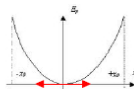
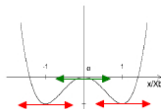
si $L < l_0$ si $L > l_0$ 

FIGURE – Energie potentielle (du ressort) comme potentiel mécanique.

La résolution de cet exercice (n')est rapide (qu')en terme de potentiel mécanique.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
 - Énergie potentielle comme potentiel thermodynamique de la mécanique.
 - Enthalpie libre comme potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

Définition de l'enthalpie libre G

$$G = H - T.S$$

La fonction G est appelée enthalpie libre ou énergie de Gibbs, (en Joule).

G est une fonction d'état.

G est une fonction extensive.

Enthalpie libre comme potentiel thermodynamique

L'enthalpie libre G diminue lors d'une évolution spontanée isotherme isobare sans travail utile.

L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique lors d'une évolution isotherme, isobare sans travail utile (autre que les forces de pression.)

Définition de l'enthalpie libre G

$$G = H - T.S$$

La fonction G est appelée enthalpie libre ou énergie de Gibbs, (en Joule).

G est une fonction d'état.

G est une fonction extensive.

Enthalpie libre comme potentiel thermodynamique

L'enthalpie libre G diminue lors d'une évolution spontanée isotherme isobare sans travail utile.

L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique lors d'une évolution isotherme, isobare sans travail utile (autre que les forces de pression.)

Démonstration :

Premier principe : $\Delta U = W + Q = -p\Delta V + 0 + Q$

Second principe : $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{créée}} = \frac{Q}{T} + S_{\text{créée}}$

d'où

$$\Delta G = -T.S_{\text{créée}} \leq 0$$

Définition de l'enthalpie libre G

$$G = H - T.S$$

La fonction G est appelée enthalpie libre ou énergie de Gibbs, (en Joule).

G est une fonction d'état.

G est une fonction extensive.

Identité thermodynamique de l'enthalpie libre.

$$dG = VdP - SdT$$

Démonstration :

$$dU = TdS - pdV \text{ et}$$

$$G = H - T.S = U + pV - TS$$

Application :

$$V = \frac{\partial G}{\partial P}$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}$$

$$H = G - T \frac{\partial G}{\partial T} = -T^2 \cdot \frac{\partial(G/T)}{\partial T}$$

Cette dernière relation est appelée relation de Gibbs Helmholtz.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 **Le potentiel chimique d'un corps pur.**
 - **Potentiel chimique d'un corps pur.**
 - Potentiel chimique d'un gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - Potentiel chimique en phase solide.
 - Application au changement d'état du corps pur.
 - Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

L'étude se limite ici à un corps pur décrit par ces variables de Gibbs (T,P,n).

(Noter que cette fois ci, contrairement au paragraphe précédent, n est considéré comme une variable et non comme une constante.)

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\{n\}} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,\{n\}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} dn$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu^* dn$$

avec $\mu^*(T, P)$ le potentiel chimique (intensif)

$$\mu^*(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

L'extensivité de l'enthalpie libre G et le théorème d'Euler assure :

$$G(T, P, n) = n.\mu^*(T, P)$$

L'étude se limite ici à un corps pur décrit par ces variables de Gibbs (T, P, n).
(Noter que cette fois ci, contrairement au paragraphe précédent, n est considéré comme une variable et non comme une constante.)

$$d\mu^* = -S_m^* \cdot dT + V_m^* \cdot dP$$

Démonstration :

$$d\mu^* = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T} \right)_{P, \{n\}} dT + \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_{T, \{n\}} dP$$

Puis avec le théorème des dérivées croisées : $\frac{\partial \mu^*}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial n}$

Expression du potentiel chimique.

$$\mu^*(T, P) = \mu^{*0}(T) + RT \ln a$$

avec a l'activité du constituant.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 **Le potentiel chimique d'un corps pur.**
 - Potentiel chimique d'un corps pur.
 - **Potentiel chimique d'un gaz parfait.**
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - Potentiel chimique en phase solide.
 - Application au changement d'état du corps pur.
 - Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

L'état standard d'un gaz à la température T correspond à ce gaz pur, sous pression standard P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

Activité d'un gaz parfait.

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

$$a_{\text{gaz}} = \frac{p}{p^0}$$

avec p la pression du gaz en bar et p^0 une pression de référence égale à 1 bar.

L'état standard d'un gaz à la température T correspond à ce gaz pur, sous pression standard P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

Activité d'un gaz parfait.

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

$$a_{\text{gaz}} = \frac{P}{P^0}$$

avec p la pression du gaz en bar et p^0 une pression de référence égale à 1 bar.

Démonstration.

$$\frac{\partial \mu^*}{\partial P} = V_{m^*} = \frac{RT}{P}$$

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 **Le potentiel chimique d'un corps pur.**
 - Potentiel chimique d'un corps pur.
 - Potentiel chimique d'un gaz parfait.
 - **Potentiel chimique en phase liquide.**
 - Potentiel chimique en phase solide.
 - Application au changement d'état du corps pur.
 - Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

Activité d'un liquide pur.

$$\mu^*(T, P) = \mu^{*0}(T)$$

$$a_{liq} = 1$$

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 **Le potentiel chimique d'un corps pur.**
 - Potentiel chimique d'un corps pur.
 - Potentiel chimique d'un gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - **Potentiel chimique en phase solide.**
 - Application au changement d'état du corps pur.
 - Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

Activité d'un solide pur.

$$\mu^*(T, P) = \mu^{*0}(T)$$

$$a_{liq} = 1$$

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 **Le potentiel chimique d'un corps pur.**
 - Potentiel chimique d'un corps pur.
 - Potentiel chimique d'un gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - Potentiel chimique en phase solide.
 - **Application au changement d'état du corps pur.**
 - Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

L'objectif de cette sous section est d'appliquer la notion de potentiel thermodynamique au changement d'état.

Exemple de changement d'état :

à 0°C , sous $P_{atm} \simeq P^0$, $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$

que nous prendrons comme exemple générique dans la suite.

à 100°C , sous $P_{atm} \simeq P^0$,

$\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(s)$

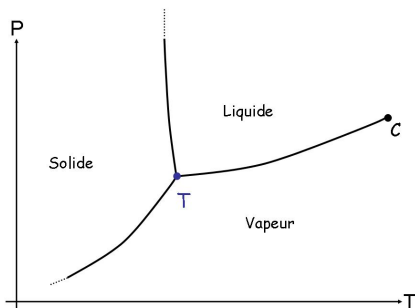
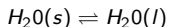


FIGURE – Diagramme $P=f(T)$ des phases de l'eau.

Changement d'états solides (diverses mailles cristallines, diverses variétés allotropiques).

$\text{Fe}_{\alpha} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\gamma}$

Etudions par exemple l'équilibre à 0°C , sous $P_{atm} \simeq P^0$,



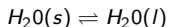
L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique pour la transformation à T et P fixée.

$dG = dG_s + dG_l$ par extensivité.

$$dG = \mu_s^*(T, P)dn_s + \mu_l^*(T, P)dn_l$$

$$dG = (\mu_l^*(T, P) - \mu_s^*(T, P))dn_l \text{ car } dn_l = -dn_s$$

Etudions par exemple l'équilibre à 0°C , sous $P_{atm} \simeq P^0$,



L'enthalpie libre G est le potentiel thermodynamique pour la transformation à T et P fixée.

$dG = dG_s + dG_l$ par extensivité.

$$dG = \mu_s^*(T, P)dn_s + \mu_l^*(T, P)dn_l$$

$$dG = (\mu_l^*(T, P) - \mu_s^*(T, P))dn_l \text{ car } dn_l = -dn_s$$

Conclusion.

Si $\mu_l^*(T, P) \neq \mu_s^*(T, P)$, le changement d'état s'effectue dans le sens des potentiels chimiques décroissants et conduit à la disparition d'une phase.

A l'équilibre entre les deux phases, $dG = 0$ et donc $\mu_l^*(T, P) = \mu_s^*(T, P)$.

L'équilibre est indifférent à la quantité de matière dans chaque phase et l'équilibre se caractérise par une relation entre P et T , visible sur le diagramme P - T précédent.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 **Le potentiel chimique d'un corps pur.**
 - Potentiel chimique d'un corps pur.
 - Potentiel chimique d'un gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - Potentiel chimique en phase solide.
 - Application au changement d'état du corps pur.
 - Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.

Définition de la variance.

La variance ν est le nombre de paramètres intensifs nécessaire et suffisant à fixer indépendamment pour déterminer complètement l'état d'équilibre d'un système.

Exemple de calcul de variance :

- Corps pur sous une phase, $\varphi = 1 : \nu = 2$
L'état d'un corps pur est donné par T et P.
- Corps pur sous deux phases, $\varphi = 2 : \nu = 1$
A l'équilibre entre deux phases, T et P sont liés.
- Corps pur sous trois phases, $\varphi = 3 : \nu = 0$
Le point triple est un point du diagramme P-T.

Exemple de calcul de variance :

- Corps pur sous une phase, $\varphi = 1 : \nu = 2$
L'état d'un corps pur est donné par T et P.
- Corps pur sous deux phases, $\varphi = 2 : \nu = 1$
A l'équilibre entre deux phases, T et P sont liés.
- Corps pur sous trois phases, $\varphi = 3 : \nu = 0$
Le point triple est un point du diagramme P-T.

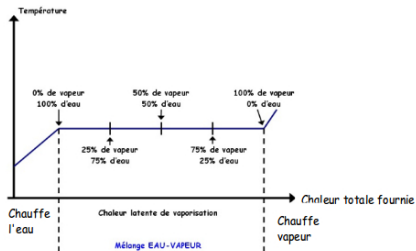


FIGURE – Evolution de la température lors d'une évolution isobare avec changement d'état.

Exemple de calcul de variance :

- Corps pur sous une phase, $\varphi = 1 : \nu = 2$
L'état d'un corps pur est donné par T et P.
- Corps pur sous deux phases, $\varphi = 2 : \nu = 1$
A l'équilibre entre deux phases, T et P sont liés.
- Corps pur sous trois phases, $\varphi = 3 : \nu = 0$
Le point triple est un point du diagramme P-T.

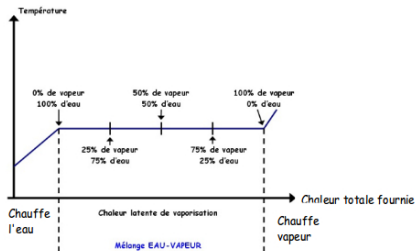


FIGURE – Evolution de la température lors d'une évolution isobare avec changement d'état.

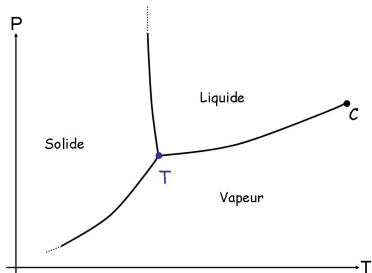


FIGURE – Diagramme $P=f(T)$ des phases de l'eau.

Présence d'un palier à P. fixée, donc T.

Calcul général de la variance :

$$v = N + 2 - R - \varphi$$

- N nombre de constituants physico-chimiques.
- 2 pour deux paramètres intensifs T et P
- R nombre de relation physico-chimiques indépendantes. (équilibre de phases et équilibre chimique)
- φ le nombre de phases.

Démonstration :

Nombres de paramètres intensifs : T , P , $x_i^{\varphi_j}$, soit $2 + N$.

R équilibres et dans chaque phase φ_j $\sum_i x_i^{\varphi_j} = 1$ soient φ relations.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 **Le potentiel chimique d'un mélange.**
 - **Etude de l'enthalpie libre d'un mélange.**
 - Potentiel chimique dans un mélange idéal de gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - Potentiel chimique en phase solide.

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

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

avec $\mu^*(T, P)$ le potentiel chimique (intensif)

$$\mu^*(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P}$$

L'extensivité de l'enthalpie libre G et le théorème d'Euler assure :

$$G(T, P, n) = \sum_i n_i \cdot \mu_i^*(T, P)$$

Expression générale du potentiel chimique.

$$\mu_i(T, P, x_j) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 **Le potentiel chimique d'un mélange.**
 - Etude de l'enthalpie libre d'un mélange.
 - **Potentiel chimique dans un mélange idéal de gaz parfait.**
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - Potentiel chimique en phase solide.

L'état standard d'un gaz à la température T correspond à ce gaz pur, sous pression standard P^0 , à la même température T , et se comportant comme un gaz parfait.

Activité dans un mélange idéal de gaz parfait.

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln a_i$$

$$a_{(A_i)} = \frac{p_i}{p^0}$$

avec p_i est sa pression partielle en bar et p^0 une pression de référence égale à 1 bar.

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.**
 - Etude de l'enthalpie libre d'un mélange.
 - Potentiel chimique dans un mélange idéal de gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.**
 - Potentiel chimique en phase solide.

L'état standard d'un constituant en phase condensée correspond à ce constituant pur sous pression standard, à la même température T , et dans le même état physique (solide ou liquide).

Liquide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

L'état standard d'un constituant en phase condensée correspond à ce constituant pur sous pression standard, à la même température T , et dans le même état physique (solide ou liquide).

Liquide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

L'état standard d'un soluté correspond à ce constituant pur sous pression standard et à la concentration $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, en l'absence de toutes interaction entre les particules ("cas limite d'une dilution infinie").

Soluté (faible concentration) $a_{(A_i)} = \frac{[A_i]}{C^0}$ où $[A_i]$ est en mol.L^{-1} et C^0 une concentration de référence égale à 1 mol.L^{-1} .

Solvant (eau) $a_{(A_i)} = 1$

Plan

- 1 Notion de potentiel thermodynamique.
- 2 Le potentiel chimique d'un corps pur.
- 3 Le potentiel chimique d'un mélange.**
 - Etude de l'enthalpie libre d'un mélange.
 - Potentiel chimique dans un mélange idéal de gaz parfait.
 - Potentiel chimique en phase liquide.
 - **Potentiel chimique en phase solide.**

L'état standard d'un constituant en phase condensée correspond à ce constituant pur sous pression standard, à la même température T , et dans le même état physique (solide ou liquide).

Solide seul dans sa phase $a_{(A_i)} = 1$

1 Notion de potentiel thermodynamique.

- Énergie potentielle comme potentiel thermodynamique de la mécanique.
- Enthalpie libre comme potentiel thermodynamique.

2 Le potentiel chimique d'un corps pur.

- Potentiel chimique d'un corps pur.
- Potentiel chimique d'un gaz parfait.
- Potentiel chimique en phase liquide.
- Potentiel chimique en phase solide.
- Application au changement d'état du corps pur.
- Première notion de variance pour un corps pur sous φ phases.

3 Le potentiel chimique d'un mélange.

- Etude de l'enthalpie libre d'un mélange.
- Potentiel chimique dans un mélange idéal de gaz parfait.
- Potentiel chimique en phase liquide.
- Potentiel chimique en phase solide.