

Chapitre 8 : Le potentiel chimique

I Les concepts

A) Définition

1) A partir de U .

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i .$$

$$\text{Donc } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} .$$

2) A partir de G .

$$\text{On a } G = U + PV - TS$$

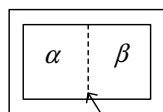
$$\text{Donc } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i .$$

$$\text{D'où } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} .$$

Il est plus facile de fixer la pression et la température que l'entropie et le volume du système, donc le calcul à partir de G est plus aisé.

B) Signification physique

1) Statique



n_i -perméable (et donc aussi diatherme)

A l'équilibre :

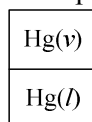
$$\text{Pour une fluctuation, } dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha + \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha}, \quad dU_\beta = T_\beta dS_\beta + \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta} .$$

Comme $dU_\alpha + dU_\beta = 0$, $dn_{i,\alpha} + dn_{i,\beta} = 0$ et $dS_\alpha + dS_\beta = 0$, on a :

$$0 = (T_\alpha - T_\beta) dS_\alpha + (\mu_{i,\alpha} - \mu_{i,\beta}) dn_{i,\alpha}, \text{ et ce pour tout } dS_\alpha, dn_{i,\alpha} .$$

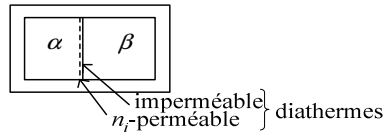
$$\text{Donc } T_\alpha = T_\beta \text{ et } \mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} .$$

Exemple :



A l'équilibre, $\mu(\text{Hg}(l)) = \mu(\text{Hg}(v))$.

2) Dynamique



On est à l'équilibre, et $\mu_{i,\alpha} > \mu_{i,\beta}$.

On retire la cloison imperméable ; on suppose l'évolution quasi-statique :

$$dU_\alpha = TdS_\alpha + \mu_{i,\alpha}dn_{i,\alpha}$$

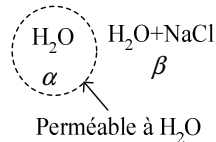
$$dU_\beta = TdS_\beta + \mu_{i,\beta}dn_{i,\beta}$$

On a :

$$\left. \begin{array}{l} dU_\alpha + dU_\beta = 0 \\ dn_{i,\alpha} + dn_{i,\beta} = 0 \\ dS_\alpha + dS_\beta > 0 \end{array} \right\} \text{Donc } 0 = \underbrace{TdS}_{>0} + \underbrace{(\mu_{i,\alpha} - \mu_{i,\beta})}_{>0} dn_{i,\alpha}.$$

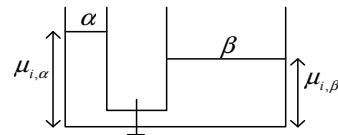
Donc $dn_{i,\alpha} < 0$.

C'est donc le compartiment ayant le plus grand potentiel chimique qui perd du n_i .



Quand on ajoute du sel dans l'eau, son potentiel diminue (vu plus tard), et l'eau va donc sortir de la paroi.

3) Analogie hydraulique



Quand on ouvre le robinet, $\mu_{i,\alpha}$ va diminuer.

(Attention : ce n'est pas parce que le compartiment β contient plus d'eau que l'eau de β va partir !!)

C) Propriétés du potentiel chimique

(1) μ_i est un intensif, conjugué de n_i :

- Dans un mélange, μ_i dépend de T , P et de la composition
- Dans un corps pur, μ_i dépend de T et P .

(2) Variation avec T :

- Pour un corps pur :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn.$$

$$\text{Donc } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{P,T}.$$

Comme $S(T, P, n) = n \times s_m(T, P)$ (car S est extensive), on a :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s_m(T, P).$$

- Dans le cas d'un mélange :

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

$$\text{Donc } \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = -S_i.$$

(3) Variation avec P :

- Pour un corps pur :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P}, \text{ et } V = nv_m(T, P).$$

$$\text{Donc } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v_m(T, P).$$

- Pour un mélange :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = V_i.$$

D) Le potentiel chimique et l'enthalpie libre

1) Relation « d'Euler »

- G est une fonction homogène du premier ordre des n_i :

$$\begin{array}{ccc} \boxed{} & \xleftrightarrow{T, P, n_i, n_j} & \boxed{} \\ \leftarrow & & \leftarrow \\ G(T, P, n_i, n_j) & & G(T, P, \lambda n_i, \lambda n_j) \end{array}$$

On a $G(T, P, \lambda n_i, \lambda n_j) = \lambda G(T, P, n_i, n_j)$ (car G est extensive)

(Si on avait λ^2 au lieu de λ , on dirait que c'est une fonction homogène du 2^{ème} ordre...)

- Théorème d'Euler :

$$\sum_i \frac{\partial G(T, P, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i} \times \frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} = G(T, P, n_i, \dots).$$

Ainsi, comme $\frac{\partial G(T, P, \lambda n_i, \dots)}{\partial \lambda n_i} = \mu_i$ et $\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} = n_i$:

$$G = \sum_i n_i \mu_i.$$

(La relation n'est pas d'Euler – qui n'a pas fait de physique –, mais elle découle de son théorème)

Remarques :

- Pour un corps pur, on a alors $G = n\mu$, soit $\mu = \frac{G}{n}$.
- Attention : les μ_i dépendent de la composition, on ne peut donc pas considérer que G est la somme des contributions des différents constituants.
- Pour un système de points matériels :

$$E_C = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2$$
. Donc $E_C(\lambda v_i) = \lambda^2 E_C(v_i)$ (2^{ème} ordre)
 Donc $\sum_i v_i \frac{\partial E_C}{\partial v_i} = 2E_C(v_i)$ (Théorème du Viriel)

2) Relation de Gibbs–Duhem

- Démonstration :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i, \text{ et } G = \sum_i \mu_i n_i \text{ soit } dG = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i.$$

$$\text{Donc } \boxed{\sum_i n_i d\mu_i = -SdT + VdP}.$$

- Application :

Pour un mélange contenant deux constituants 1 et 2 :

On a réussi à calculer $\mu_1 = \mu_1^*(T, P) + RT \ln x_1$ (où x_1 est la fraction molaire de 1 et μ_1^* le potentiel du constituant 1 s'il était seul), et on veut μ_2 :

A T, P fixés :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$\text{Donc } n_1 RT \frac{dx_1}{x_1} + n_2 d\mu_2 = 0$$

$$\text{Soit } x_1 RT \frac{dx_1}{x_1} + x_2 d\mu_2 = 0 \text{ (on multiplie la relation précédente par } \frac{1}{n_1 + n_2} \text{)}$$

$$\text{Donc } d\mu_2 = -RT \frac{dx_1}{x_2} = RT \frac{dx_2}{x_2}$$

$$\text{D'où } \mu_2 = RT \ln x_2 + f(T, P) = RT \ln x_2 + \mu_2^*(T, P).$$

II Le potentiel chimique des corps purs

A) Gaz

1) Gaz parfait

- Expression de μ :

$$\mu = \frac{G}{n}$$

On a $G = H - TS$,

$$H = H_0 + n \int_{T_0}^T c_p dT \text{ et } S = S_0 + n \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - nR \ln \frac{P}{P_0}.$$

$$\text{Donc } \mu = \underbrace{\frac{H_0 - TS_0}{n} + \int_{T_0}^T c_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT}_{\text{dépend de } T} + \underbrace{RT \ln \frac{P}{P_0}}_{\text{dépend de } P}.$$

$$\text{D'où } \mu(T, P) = \mu(T, P_0) + RT \ln \frac{P}{P_0}.$$

- Potentiel chimique standard :

Définition :

$P^0 = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$: pression standard.

$\mu(T, P^0) = \mu^0(T)$: potentiel chimique standard.

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

- Nouvelle définition du gaz parfait (en chimie) :

C'est un gaz pour lequel $\mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$.

On a bien l'équivalence avec la définition physique :

On a $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v_m$ (pour tout corps pur).

$$\text{Donc } \frac{RT}{P} = v_m = \frac{V}{n}.$$

2) Gaz réel

Lorsque $P \rightarrow 0$, le gaz réel tend à être un gaz parfait.

Donc $\lim_{P \rightarrow 0} (\mu - RT \ln \frac{P}{P^0}) = \mu^0(T)$ (le potentiel du gaz réel se rapproche de celui du gaz parfait). Ainsi :

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} + \text{correction} \\ &= \mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{P^0} \end{aligned}$$

f : fugacité du gaz réel ; on a $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$.

B) Liquide ou solide

1) Potentiel standard

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^0) + \int_{P^0}^P \frac{\partial \mu}{\partial P} dP = \mu^0(T) + \int_{P^0}^P v_m dP$$

2) Solide ou liquide incompressible

On a alors $v_m = \text{cte}$. Donc $\mu(T, P) = \mu^0(T) + v_m(P - P^0)$

III Potentiel chimique des constituants d'une phase idéale

A) Mélange idéal de gaz parfaits

1) Définition

Mélange idéal de gaz parfaits :

C'est un gaz pour lequel $\forall i, \mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln x_i$

2) Analyse

Si $x_i = 1$, on a $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0}$, qui est un gaz parfait.

On peut donc retrouver la définition physique de mélange idéal.

On pose $P_i = x_i P$.

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

B) Mélange solides ou liquides idéaux

1) Définition

C'est un mélange pour lequel $\forall i, \mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$.

2) Potentiel chimique standard

$$\mu_i = \underbrace{\mu_i^*(T, P^0)}_{\mu_i^0(T)} + \underbrace{\int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} dP}_{\text{correction de pression}} + \underbrace{RT \ln x_i}_{\text{correction de concentration}}$$

C) Solutions idéales

Une solution est un mélange pour lequel un des constituants (solvant) est en très grand excès par rapport aux autres (solutés).

En général, on note 1 pour le solvant, et 2, ... p pour les solutés.

On a $x_1 > x_i, i = 2..p$.

1) Définition

- $\mu_1 = \mu_1^*(T, P) + RT \ln x_1$
- $\mu_i = \underbrace{\mu_i^\infty(T, P)}_{\text{potentiel à la concentration } c_0} + RT \ln \frac{c_i}{c_0}$

2) Potentiel chimique standard

On définit $\mu_1^0(T) = \mu_1^*(T, P^0)$

Ainsi, $\mu_1 = \mu_1^0(T) + \int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} dP + RT \ln x_1$

On pose $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$: concentration standard.

On définit $\mu_i^0(T) = \mu_i(T, P^0, c_i = c^0)$

Ainsi, $\mu_i = \mu_i^\infty(T, P) + RT \ln \frac{c_i}{c^0} = \mu_i^0(T) + \int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_i^\infty}{\partial P} dP + RT \ln \frac{c_i}{c^0}$

IV Expressions simplifiées du potentiel chimique

A) Hypothèses simplificatrices

- Tous les systèmes considérés sont idéaux
- On néglige l'influence de P sur les phases condensées
- Solvant : $x_1 \approx 1$ pour les solutions.

B) Expression du potentiel chimique

- $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$ (mélange gazeux)
- $\mu_i = \mu_i^0(T) + \underbrace{\int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} dP}_{\approx 0} + RT \ln x_i$ (mélange de phases condensées)
- $\mu_1 = \mu_1^0(T) + \underbrace{\int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} dP}_{\approx 0} + \underbrace{RT \ln x_1}_{\approx 0}$ (solvant)
- $\mu_i = \mu_i^0(T) + \underbrace{\int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} dP}_{\approx 0} + RT \ln \frac{c_i}{c^0}$ (soluté)
- $\mu_i = \mu_i^0(T) + \underbrace{\int_{P^0}^P v_m dP}_{\approx 0}$ (solide/liquide pur)

Ainsi, $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité :

$$a_i = \begin{cases} P_i / P^0 & \text{mélange gazeux} \\ x_i & \text{mélange de phases condensées} \\ 1 & \text{solvant/ liquide, solide pur} \\ c_i / c^0 & \text{soluté} \end{cases}$$

V Conventions

A) Principe

U est défini à une constante additive près.

Donc G , et donc μ , sont aussi définis à une constante additive près.

B) Enoncé

- Pour un élément donné Z du tableau périodique :

Pour le corps pur le plus stable, formé avec Z , à $T_0 = 25^\circ\text{C}$ et $P^0 = 1\text{bar}$ sous sa phase la plus stable, on pose $\mu^0(25^\circ\text{C}) = 0$.

- Pour l'ion H^+ en solution aqueuse, $\mu^0(25^\circ\text{C}) = 0$

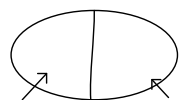
C) Discussion

- Pour la température :

$\mu^0(T) = \mu^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{d\mu^0}{dt} dt$, et $\frac{d\mu}{dt} = -s_m$, absolu (l'entropie est une grandeur absolue)

Donc $\mu^0(T)$ est connu de façon absolue en connaissant $\mu^0(T_0)$.

- Pour les formes moins stables :



Plus stable Moins stable

La paroi va « grignoter » sur la forme la moins stable.

On ne peut donc pas définir librement la constante additive du potentiel moins stable.

VI Compléments

A) Potentiel chimique d'un gaz réel

(1) Pour une équation d'état $P(v_m - b) = RT$:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v_m = \frac{RT}{P} + b.$$

$$\text{Donc } \mu = RT \ln \frac{P}{P^0} + bP + f(T).$$

Comme $\lim_{P \rightarrow 0} \mu - RT \ln \frac{P}{P^0} = \mu^0(T)$, on a $f(T) = \mu^0(T)$.

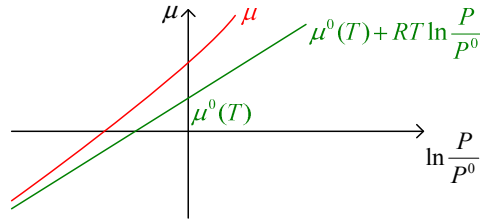
$$\text{Donc } \mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P^0} + bP$$

$$\text{Ou } \mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P e^{\frac{bP}{RT}}}{P^0}$$

Donc $\mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{P^0}$ où $f = P \exp\left(\frac{bP}{RT}\right)$.

f : fugacité du gaz réel.

A T fixé :



(2) Pour un gaz de Van des Waals : $\left(P + \frac{a}{v_m^2}\right)(v_m - b) = RT$

On a $Pv_m + \frac{a}{v_m} - bP - \frac{ab}{v_m^2} = RT$

Donc $Pv_m = RT + bP - \frac{a}{v_m} + \frac{ab}{v_m^2}$

Soit $v_m = \underbrace{\frac{RT}{P}}_{\text{ordre 0}} + b - \underbrace{\frac{a}{Pv_m}}_{\text{ordre 1}} + \underbrace{\frac{ab}{Pv_m^2}}_{\text{ordre 2}(ab)}$ (a et b sont des corrections, donc très petits)

On peut négliger les termes d'ordre 2 : $v_m = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{Pv_m}$.

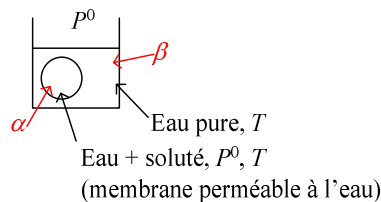
On a $Pv_m = RT \times (1 + \varepsilon)$. Donc $\frac{a}{RT \times (1 + \varepsilon)} = \frac{a}{RT} (1 - \varepsilon)$

On peut donc remplacer $\frac{a}{Pv_m}$ par $\frac{a}{RT}$ (puisque $a\varepsilon$ sera alors d'ordre 2)

Donc $v_m = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{RT} = \frac{RT}{P} + b'$. On obtient ainsi la même expression de μ que

pour le gaz précédent avec $f = P \exp\left(\frac{b'P}{RT}\right)$.

B) Pression osmotique



Compartiment α : intérieur ; compartiment β : extérieur ; 1 : eau ; 2 : soluté.

On cherche à calculer $\mu_{1,\alpha}$ et $\mu_{1,\beta}$.

$$\mu_{1,\beta} = \mu_1^*(T, P^0) = \mu_1^0(T)$$

$$\mu_{1,\alpha} = \mu_1^*(T, P^0) + RT \ln x_1. \text{ Comme } x_1 < 1, \mu_{1,\alpha} < \mu_{1,\beta}.$$

On a donc un transfert de l'intérieur vers l'extérieur.

Ainsi, l'eau entre, et la pression augmente. Si la membrane résiste, $\mu_{1,\alpha}$ augmente.

On cherche la surpression à l'équilibre (on suppose que la membrane résiste) :

On aura $\mu_{1,\alpha} = \mu_{1,\beta}$.

Soit $\mu_1^*(T, P) + RT \ln x_1 = \mu_1^*(T, P^0)$

Donc $\mu_1^*(T, P^0) + \int_{P^0}^P \frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} dP + RT \ln x_1 = \mu_1^*(T, P^0)$.

On a $\frac{\partial \mu_1^*}{\partial P} = v_{m,1}$. Donc $\int_{P^0}^P v_{m,1} dP + RT \ln x_1 = 0$

Soit $v_{m,1}(P - P^0) + RT \ln x_1 = 0$

On pose $\pi = (P - P^0)$: pression osmotique (c'est en fait une surpression)

On a $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2$ ($x_2 \ll 1$). Comme $x_2 = \frac{n_2}{n_1 + (n_2)}$, on a :

$$v_{m,1}\pi = RTx_2 = \frac{RTn_2}{n_1}$$

Donc $V_\alpha \pi = RTn_2$.

Application :

$$\pi = \frac{n_2}{V_\alpha} RT \approx \underbrace{10^1}_{\text{mol.m}^{-3}} \times 8,314 \times 300 = 25.10^3 \text{ Pa}$$

C'est donc une pression non négligeable.

C) Allotropie graphite-diamant

Le carbone graphite C_{graphite} (α) et le carbone diamant C_{diamant} (β) sont deux variétés allotropiques du carbone.

A la température $T = 25^\circ\text{C}$ sous $P = P^0$, on a $\mu_\alpha^* = 0$, $\mu_\beta^* = 2,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Forme stable du carbone à 25°C sous $P^0 = 1 \text{ bar}$:

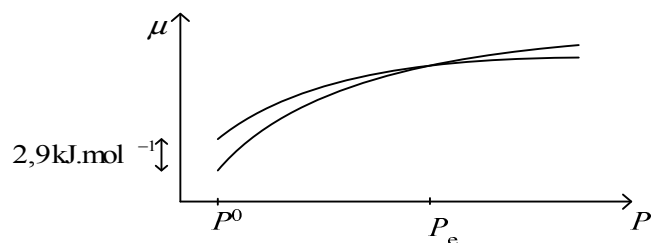
Si on a du carbone sous forme diamant, la réaction $C_{\text{diamant}} \rightarrow C_{\text{graphite}}$ se fera spontanément (mais la réaction est très lente, d'où l'existence du diamant sous ces conditions)

- A 25°C sous 1 bar , $\rho_\alpha = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_\beta = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ donc $V_{m,\alpha} > V_{m,\beta}$

On cherche la pression P_e à laquelle les deux composants sont aussi stables l'un que l'autre, c'est-à-dire $\mu_\alpha(T_0, P_e) = \mu_\beta(T_0, P_e)$

$$\text{On a } \frac{\partial \mu}{\partial P} = V_m, \text{ donc } \frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} = \frac{\partial V_m}{\partial P} < 0$$

La variation de μ en fonction de P est donc de la forme :



$$\text{On a } \mu_{\alpha}(T_0, P_e) = \mu_{\alpha}(T_0, P^0) + \int_{P^0}^{P_e} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial P} dP = 0 + \int_{P^0}^{P_e} V_{m,\alpha} dP$$

$$\text{Et } \mu_{\beta}(T_0, P_e) = \mu_{\beta}(T_0, P^0) + \int_{P^0}^{P_e} \frac{\partial \mu_{\beta}}{\partial P} dP = \mu_{\beta}^0(T_0) + \int_{P^0}^{P_e} V_{m,\beta} dP$$

On considère que $V_m \approx \text{cte}$

$$\text{Donc } V_{m,\alpha}(P_e - P^0) = \mu_{\beta}^0(T_0) + V_{m,\beta}(P_e - P^0)$$

$$\text{Et donc } P_e = P^0 + \frac{\mu_{\beta}^0(T_0)}{M \left(\frac{1}{\rho_{\alpha}} - \frac{1}{\rho_{\beta}} \right)} = 1,4 \cdot 10^9 \text{ Pa}$$