

# 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 $G$ .

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

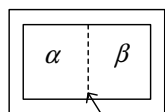
$$\text{Donc } dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i .$$

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

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 :

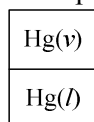
$$\text{Pour une fluctuation, } dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha + \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha}, \quad dU_\beta = T_\beta dS_\beta + \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta} .$$

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

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

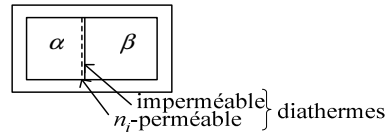
$$\text{Donc } T_\alpha = T_\beta \text{ et } \mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} .$$

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 :

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

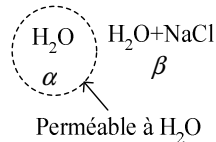
$$dU_\beta = TdS_\beta + \mu_{i,\beta}dn_{i,\beta}$$

On a :

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

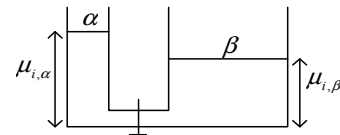
Donc  $dn_{i,\alpha} < 0$ .

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 chimique 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  $\beta$  contient plus d'eau que l'eau de  $\beta$  va partir !!)

## C) Propriétés du potentiel chimique

(1)  $\mu_i$  est un intensif, conjugué de  $n_i$  :

- Dans un mélange,  $\mu_i$  dépend de  $T$ ,  $P$  et de la composition
- Dans un corps pur,  $\mu_i$  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 :

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

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

(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  $n_i$  :

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

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  $\lambda^2$  au lieu de  $\lambda$ , on dirait que c'est une fonction homogène du 2<sup>ème</sup> 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  $\mu_i$  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<sup>ème</sup> 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  $\mu_1^*$  le potentiel du constituant 1 s'il était seul), et on veut  $\mu_2$  :

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  $\mu$  :

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

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

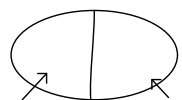
### C) Discussion

- 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  $f(T) = \mu^0(T)$ .

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

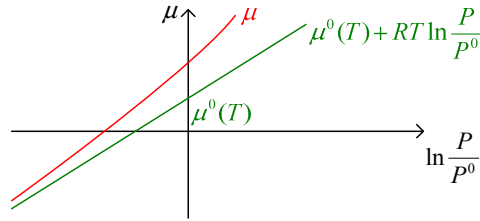
$$\text{Ou } \mu = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P e^{\frac{bP}{RT}}}{P^0}$$



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 :  $v_m = \frac{RT}{P} + b - \frac{a}{Pv_m}$ .

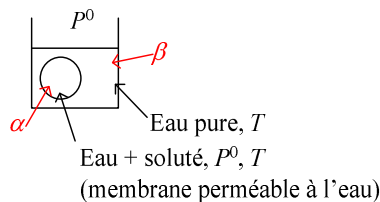
On a  $Pv_m = RT \times (1 + \varepsilon)$ . Donc  $\frac{a}{RT \times (1 + \varepsilon)} = \frac{a}{RT} (1 - \varepsilon)$

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  $\mu$  que

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

## B) Pression osmotique



Compartiment  $\alpha$  : intérieur ; compartiment  $\beta$  : 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  $C_{\text{graphite}}$  ( $\alpha$ ) et le carbone diamant  $C_{\text{diamant}}$  ( $\beta$ ) 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  $25^\circ\text{C}$  sous  $P^0 = 1 \text{ bar}$  :

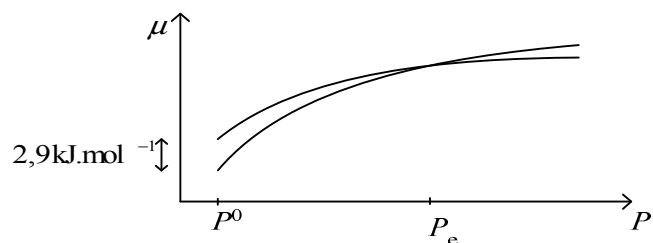
Si on a du carbone sous forme diamant, la réaction  $C_{\text{diamant}} \rightarrow C_{\text{graphite}}$  se fera spontanément (mais la réaction est très lente, d'où l'existence du diamant sous ces conditions)

- A  $25^\circ\text{C}$  sous  $1 \text{ bar}$ ,  $\rho_\alpha = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_\beta = 3,5 \text{ g.cm}^{-3}$  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  $\mu$  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  $V_m \approx \text{cte}$

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

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