

◆ Définition du potentiel chimique

● Grandeurs molaires partielles

Les grandeurs molaires partielles (z_i) associées à la grandeur extensive Z vérifient les relations :

$$\Delta_r Z = \sum_i \nu_i z_i \quad \text{et} \quad Z = \sum_i n_i z_i$$

● Enthalpie libre molaire partielle

Le potentiel chimique est la grandeur intensive reliée à la quantité de matière.

Le potentiel chimique d'un constituant i est défini comme l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant :

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

On a, de plus :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \text{et} \quad G = \sum_i n_i \mu_i$$

Ainsi, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = V dP - S dT + \sum_i \mu_i dn_i = V dP - S dT + \Delta_r G d\xi$$

◆ Variations du potentiel chimique d'un corps pur

● Variations de μ avec la pression

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v_m \quad v_m = \text{volume molaire du corps pur}$$

● Variations de μ avec la température

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s_m \quad s_m = \text{entropie molaire du corps pur}$$

◆ Expressions du potentiel chimique

Quel que soit le constituant considéré, on peut toujours se ramener à une expression du type :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\text{ref}}(T) + RT \ln a_i \quad \text{avec } a_i = \text{activité du constituant } i$$

- Si i est un gaz pur ou un gaz appartenant à un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad \text{soit} \quad a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$$

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i gazeux pur.
 P_i est la pression partielle du constituant i dans le mélange gazeux.
 P° est la pression standard (1 bar).
 $P_i = P$ si le gaz est pur.

- Si i est un gaz appartenant à un mélange de gaz réels :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln \frac{\phi_i P_i}{P^\circ} \quad \text{soit} \quad a_i = \frac{f_i}{P^\circ} = \frac{\phi_i P_i}{P^\circ}$$

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i gazeux pur.
 f_i est appelé fugacité du gaz.
 ϕ_i est le coefficient de fugacité du gaz.

- Si i est un constituant en phase condensée pure :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ*}(T) + \int_{P^\circ}^P v \, dP$$

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i pur dans la phase condensée considérée (solide ou liquide).
 v est le volume molaire du constituant i pur

En général, le terme $\int_{P^\circ}^P v \, dP$ est négligeable devant les autres (sauf si on travaille à des pressions très élevées).

$$\Rightarrow \mu_i(T,P) \approx \mu_i^{\circ*}(T) \quad \text{pour un constituant solide ou liquide pur} \quad \text{et} \quad a_i = 1$$

- Si i est un constituant en phase condensée dans un mélange idéal :

Un mélange idéal est un mélange dans lequel il n'y a qu'un seul type d'interactions (les interactions de type A-A sont les mêmes que les interactions de type A-B ou B-B).

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i \approx \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln x_i$$

soit $a_i = x_i$ = fraction molaire du constituant i dans la solution.

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i pur dans la phase condensée considérée.

- Si i est un constituant en phase condensée dans un mélange réel :

On peut alors prendre deux références pour le potentiel chimique :

– *Référence corps pur*

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^*(T) + RT \ln a_i \approx \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln a_i \quad \text{soit} \quad a_i = \gamma_i x_i = \gamma_{i,c} \frac{c_i}{c^\circ}$$

$\mu_i^{\circ*}$ représente le potentiel chimique standard du constituant i pur dans la phase condensée considérée.

γ_i représente le coefficient d'activité du constituant i en référence corps pur.

– *Référence solution infiniment diluée*

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\infty(T) + RT \ln a_i^\infty \approx \mu_i^{\circ\infty}(T) + RT \ln a_i^\infty \quad \text{soit} \quad a_i^\infty = \gamma_i^\infty x_i = \gamma_{i,c}^\infty \frac{c_i}{c^\circ}$$

μ_i^∞ représente le potentiel chimique standard du constituant i dans la phase condensée en solution infiniment diluée.

γ_i^∞ représente le coefficient d'activité du constituant i en référence solution infiniment diluée.

- Si i est un soluté, en général, on utilise la référence solution infiniment diluée :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ\infty}(T) + RT \ln \frac{c_i}{c^\circ} \quad \text{soit} \quad a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$$

- Si i est un solvant, en général, on utilise la référence corps pur :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^{\circ*}(T) + RT \ln x_i \quad \text{soit} \quad a_i = x_i \approx 1$$

◆ Loi de Raoult et loi de Henry

- **Loi de Raoult**

Un constituant i présent dans un mélange liquide en équilibre avec un mélange gazeux suit la loi de Raoult si : $P_i = x_{i \text{ liq}} P_i^*$.

P_i^* = pression de vapeur saturante du constituant i .

P_i = pression partielle du constituant i dans la phase gazeuse.

$x_{i \text{ liq}}$ = fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.

Pour un mélange idéal : la loi de Raoult est vérifiée quelle que soit $x_{i \text{ liq}}$.

Pour un mélange réel :

- La **loi de Raoult** est vérifiée lorsque $x_{i \text{ liq}} \rightarrow 1$.
- On peut toujours écrire $P_i = a_i P_i^*$ où a_i représente l'activité du constituant i dans le mélange en référence corps pur.

- **Loi de Henry**

Un constituant i présent dans un mélange liquide en équilibre avec un mélange gazeux suit la loi de Henry si :

$$P_i = k_i x_{i \text{ liq}} \quad k_i = \text{constante de Henry du constituant } i.$$

Pour un mélange idéal : la loi de Henry est vérifiée quelle que soit $x_{i \text{ liq}}$.

Pour un mélange réel :

- La **loi de Henry** est vérifiée lorsque $x_{i \text{ liq}} \rightarrow 0$.
- On peut toujours écrire $P_i = a_i^\infty k_i$ où a_i^∞ représente l'activité du constituant i dans le mélange en référence solution infiniment diluée.

◆ Relation de Gibbs–Duhem

A T et P constantes,
$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$



Quelques conseils pour résoudre les exercices

- Si on vous demande d'établir l'expression du potentiel chimique d'un corps pur à une température donnée, il faut partir de la loi de variation du potentiel chimique avec la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v_m$$

- Le calcul du coefficient d'activité, ou de l'activité d'un constituant dans un mélange liquide, fait en général intervenir les lois analogues aux lois de Raoult et de Henry :

$$P_i = a_i P_i^* \quad \text{et} \quad P_i = a_i^\infty k_i$$

- Pour déterminer la constante de Henry d'un constituant connaissant les variations de la pression partielle de ce constituant avec sa fraction molaire dans le liquide, il suffit de tracer la tangente à l'origine de la courbe : la constante de Henry correspond à la pente de la droite.

Attention : Dans la loi de Raoult et Henry, il ne faut pas confondre la fraction molaire du constituant i dans la phase liquide avec celle du constituant i dans la phase gazeuse. $P_i = y_{i \text{ gaz}} \times P_{\text{tot}}$ dans la phase gazeuse et $P_i = x_{i \text{ liq}} \times P_i^*$ (si la loi de Raoult est vérifiée).

- La relation de Gibbs–Duhem permet de relier l'expression du potentiel chimique μ_1 (ou l'activité a_1) d'un constituant 1 à celle du potentiel chimique μ_2 (ou à l'activité $a_2 = \gamma_2 x_2$) d'un constituant 2 dans un mélange binaire. Pour cela, il faut séparer les variables (μ_1 et μ_2 par exemple) et intégrer entre des bornes bien choisies (il faut choisir des bornes compatibles et qui correspondent à des valeurs connues des activités : par exemple, $a_1 = 1$ lorsque $x_2 = 0$).
- Enfin, on vous demandera dans la plupart des cas d'établir des relations entre des grandeurs (activités, potentiels standard, ...) faisant intervenir un même constituant dans deux états physiques différents. Ce type de relation est obtenu en écrivant qu'à l'équilibre, deux potentiels chimiques d'un même constituant dans deux phases différentes sont égaux.

EXERCICES

Exercice 1.1

La pression de vapeur saturante de l'éthane à 298 K est de 42,0 bars. Celle du benzène vaut 0,126 bar à cette même température.

Calculer le nombre de moles d'éthane que l'on peut dissoudre dans 1 kg de benzène à 298 K sous $P = 1$ bar, sachant que le benzène et l'éthane donnent en phase liquide une solution idéale.

Données : Masse molaire du benzène : $M = 78 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 1.2

(d'après X, PC, 2001)

Un système contient une mole de matière répartie suivant $(1 - x)$ mol de **A** et x mol de **B**, **A** et **B** étant dans le même état physique à la température T considérée.

- 1) Exprimer l'enthalpie libre molaire $G_{m,1}$ du mélange en fonction de μ^*_A , μ^*_B et de la fraction molaire x du composé **B** dans le mélange, dans le cas où **A** et **B** sont non miscibles dans leur état physique commun.
- 2) Exprimer l'enthalpie libre molaire $G_{m,2}$ du mélange en fonction de μ^*_A , μ^*_B et de x dans le cas où **A** et **B** sont miscibles dans leur état physique commun et forment une solution idéale.
- 3) Tracer les graphes des deux fonctions $G_{m,1}(x)$ et $G_{m,2}(x)$ sur la même figure. Quelles sont les valeurs de la dérivée de la fonction $G_{m,2}(x)$ lorsque $x \rightarrow 0$ et lorsque $x \rightarrow 1$?

Exercice 1.3

(d'après E3a, MP, 2001)

Le système réactionnel envisagé dans ce problème est un système fermé en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298$ K et un réservoir de pression $P_0 = 1$ bar. Dans toutes les transformations considérées, les états initiaux et finaux sont des états d'équilibre physique où le système est à la température T_0 et à la pression P_0 .

Le système est initialement constitué d'un mélange homogène de 1 mol de H_2 (g) et de 1 mol de Cl_2 (g).

Ces deux gaz réagissent selon la réaction : H_2 (g) + Cl_2 (g) = 2 HCl (g)

pour laquelle on donne : $\Delta_r H^\circ = -185 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ = 20 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On suppose que l'équilibre est quantitatif vers la droite.

- 1) Quelle est la variation d'enthalpie ΔH du système réactionnel entre l'état initial et l'état d'équilibre ? Commenter son signe.
- 2) Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel chimique μ_i d'un gaz parfait i dans un mélange idéal de gaz parfaits, à température T , à pression (totale) P , en fonction de son potentiel chimique standard $\mu_i^\circ(T)$, de sa fraction molaire x_i en phase gazeuse, de la température et de la pression.
- 3) Calculer la variation d'enthalpie libre ΔG du système réactionnel en fonction de $\Delta_r G^\circ$, R , et T_0 .

Exercice 1.4

On dispose d'alcool commercial (éthanol de formule C_2H_5OH) dont la masse contient 96 % d'éthanol pur et 4 % d'eau. On veut fabriquer une eau de vie de composition massique 55 % d'éthanol pur et 45 % d'eau.

Sachant que l'on part de 2 litres de solution commerciale, quel volume d'eau faut-il ajouter pour obtenir l'eau de vie souhaitée et quel volume d'eau de vie obtient-on ?

Données : à 298 K, sous 1 bar :

* Masse volumique de l'eau : $\rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$

* Volume massique partiel de l'eau : $0,88 \text{ L.kg}^{-1}$ dans la solution d'éthanol commerciale et $0,96 \text{ L.kg}^{-1}$ dans l'eau de vie obtenue.

* Volume massique partiel de l'éthanol : $1,27 \text{ L.kg}^{-1}$ dans la solution d'éthanol commerciale et $1,24 \text{ L.kg}^{-1}$ dans l'eau de vie obtenue.

Exercice 1.5

On considère la réaction $Z \rightarrow E$ qui a lieu entre gaz parfaits à $T = 298 \text{ K}$ sous 1 bar. A $t = 0$, on a $n_E^\circ = 0 \text{ mol}$ et $n_Z^\circ = 1 \text{ mol}$.

- 1) Soient n_Z , n_E et ξ respectivement le nombre de moles de Z, le nombre de moles de E, et l'avancement de la réaction. Ecrire l'expression de G (enthalpie libre) en fonction de μ_E° , μ_Z° (potentiels chimiques standard), ξ et T.
- 2) Exprimer $\Delta_r G$ en fonction de μ_Z° , μ_E° , ξ et T.

Exercice 1.6

On considère l'équilibre liquide – vapeur pour le mélange chloroforme – acétone à 25°C . Le tableau suivant donne les pressions partielles de chaque composant au-dessus du mélange liquide, en fonction de la fraction molaire de chloroforme dans la phase liquide :

$x_{\text{CHCl}_3} (\text{liq})$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$P_{\text{CHCl}_3} (\text{en mmHg})$	0	35	82	142	219	293
$P_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} (\text{en mmHg})$	347	270	185	102	37	0

- 1) Le mélange est-il idéal ?
- 2) Déterminer les constantes de Henry pour chaque constituant.
- 3) Calculer, pour $x_{\text{CHCl}_3} = 0,4$, l'activité du chloroforme dans l'acétone par rapport à la référence corps pur et par rapport à la référence solution infiniment diluée.
- 4) Calculer, pour $x_{\text{CHCl}_3} = 0,4$, le coefficient d'activité du chloroforme dans l'acétone par rapport aux deux références (corps pur et solution infiniment diluée).

Exercice 1.7

(d'après X, PC, 2001)

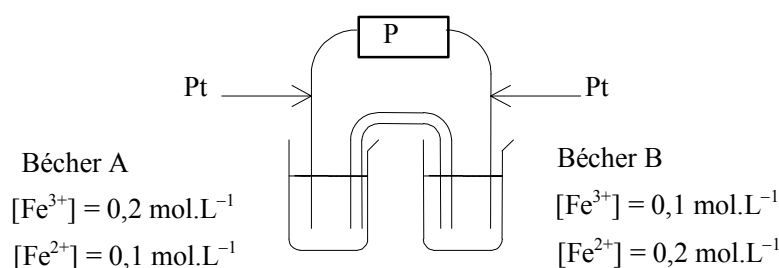
- 1) Quelles sont les influences respectives de la température et de la pression sur le potentiel chimique $\mu_i^*(T, p)$ d'un corps pur i ?

- 2) En déduire l'expression de la différence $\mu^*_i(T, p) - \mu^*_i(T, p^\circ)$ dans le cas d'un constituant en phase condensée et dans le cas d'un gaz parfait pur.
- 3) Tracer sur un schéma la variation approchée de $\mu^*_i(T)$ en fonction de la température T à pression constante, en considérant que, dans chaque domaine de température étudié, la variation est linéaire.
Préciser la nature de la phase (solide, liquide, gaz) la plus stable du corps pur selon la température.
Quel niveau d'approximation a été utilisé pour assimiler les variations de $\mu^*_i(T)$ à des variations linéaires ?

Exercice 1.8

(d'après E3a, MP, PC, 2001)

On considère une pile électrochimique utilisant le couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, schématisée sur la *figure 1*, en contact avec un thermostat de température $T_0 = 298 \text{ K}$ et un réservoir de pression $P_0 = 1 \text{ bar}$.



Dans le *bécher A*, on a initialement 50 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux et $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique (totalement dissous).

Dans le *bécher B*, on a mis au départ 50 mL d'une solution à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfate ferreux et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure ferrique (totalement dissous).

On utilise des électrodes de platine et un pont salin au KCl.

P est une très grande résistance.

Les créations éventuelles d'entropie dues au pont salin ou à la résistance P sont négligées.

Dans la relation de Nernst, on prendra $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$. A titre indicatif, le potentiel d'électrode standard du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ est $E^\circ = 0,77 \text{ V}$.

- 1) Déterminer la différence de potentiel $V_A - V_B$ initiale dans cette pile.
Dans quel sens les électrons circulent-ils ?
- 2) En notant avec un indice A ou B les espèces physiquement situées dans le bécher correspondant (par exemple Fe_A^{3+} pour les ions Fe^{3+} du *bécher A*), écrire l'équation bilan traduisant le fonctionnement de la pile.
Quelle est sa constante d'équilibre ?
- 3) Déterminer les concentrations finales en Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'équilibre.