

Le potentiel chimique.

1 Les concepts.

1.1 Définition.

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j}.$$

1.2 Signification physique.

- $\mu(\text{corps pur dans la phase } \varphi_1) = \mu(\text{corps pur dans la phase } \varphi_2)$.
- μ est uniforme à l'intérieur d'une phase donnée.
- S'il n'y a pas d'équilibre physique \implies transfert de matière dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

1.3 Propriétés.

- Variable d'état intensive.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m, \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m. \quad \implies \quad d\mu = -S_m \cdot dT + V_m \cdot dP.$$

1.4 Le potentiel chimique et l'enthalpie libre.

- Relation d'Euler : $G = \sum_i n_i \cdot \mu_i$.
- Relation de Gibbs-Duhem : $\sum_i n_i \cdot d\mu_i = -S \cdot dT + V \cdot dP$.

2 Le potentiel chimique des corps purs.

2.1 Le gaz.

2.1.1 Le gaz parfait.

- $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$.
- *Etat standard* : Gaz à T quelconque, et à $P = P^\circ = 1 \text{ bar}$.

2.1.2 Le gaz réel.

- $\lim_{P \rightarrow 0} \left(\mu(GR) - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \right) = \mu^\circ(T)$.
- $\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f}{P^\circ} \right)$, avec $f = \gamma \cdot P$ et $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$.
- *Etat standard* : Etat virtuel dans lequel le gaz réel serait parfait à P° .

2.2 Liquide ou solide.

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V_m(T, P') dP' \approx \mu^\circ(T) + V_m \cdot (P - P^\circ) \approx \mu^\circ(T).$$

3 Potentiels chimiques des constituants d'une phase.

3.1 Mélange gazeux.

- Mélange idéal de gaz parfait : $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$, avec $P_i = x_i \cdot P$, pression partielle..
- Mélange gazeux réels : $\mu(T, P) = \mu_i^\circ + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i}{P^\circ}\right)$, avec $\lim \frac{f_i}{P_i} = 1$.

3.2 Mélange liquide ou solide.

- Mélange idéal : $\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_i)$, avec $\mu_i^\circ(T) = \mu_i^*(T, P^\circ)$.
- Mélange réel : $\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_i \cdot x_i)$.

3.3 Les solutions.

3.3.1 Solution idéale.

- Solvant : $\mu_1(T, P) = \mu_1^*(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(x_1)$, avec $\mu_1^\circ(T) = \mu_1^*(T, P^\circ)$.
- Soluté : $\mu_i(T, P) = \mu_i^\infty(T, P) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$, avec $\mu_i^\circ(T) = \mu_i^\infty(T, P^\circ)$.

3.3.2 Solutions réelles.

- A dilution infinie, les solutions réelles tendent à se comporter comme des solutions idéales.
- Pour une solution ionique : idéale à partir de $c \approx 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
 - Pour une solution non-ionique : idéale à partir de $c \approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

4 Convention.

- On pose : $\mu^\circ(T_0) = 0$, à T_0 et P° , pour le corps simple X_m le plus stable sous sa forme la plus stable.
- Conséquences :
- $\mu(T_0) = 0 \implies \mu(T) \neq 0$.
 - $\mu_{X_m}(T_0) = 0 \implies \mu_{moinsstable}(T_0) > 0$.

5 Expressions simplifiées.

- On suppose que :
- l'influence de P en phase condensée est négligeable,
 - les systèmes peuvent être considérés comme idéaux,
 - le solvant est pratiquement pur

On a alors : $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + R \cdot T \cdot \ln(a_i)$ où a_i désigne l'activité.

$$a_i = \begin{cases} \frac{P_i}{P^\circ}, & \text{gaz} \\ x_i, & \text{mélange} \\ 1, & \text{solvant} \\ \frac{c_i}{c^\circ}, & \text{solute} \\ 1, & \text{solide/liquide pur} \end{cases} .$$