

Chapitre 2 : Potentiel chimique et enthalpie libre de réaction

I- G (et F) : rappels de thermophysique

L'**énergie libre** d'un système de température absolue T , d'énergie interne U et de d'entropie S , est : **$F = U - TS$**

Son **enthalpie libre** est : **$G = U + PV - TS = H - TS$**

—————> Fonctions d'état extensives

Pourquoi énergie et enthalpie « libres » ?

Syst. subissant une transformation $A \rightarrow B$ **isotherme** tq $T = \text{cste} = T_{\text{ext}}$ et **isobare** tq $P = \text{cste} = P_{\text{ext}}$

1^{er} principe : $\Delta U = U_B - U_A = Q + W_{\text{tot}}$ avec $W_{\text{tot}} = W_P + W_{\text{utile}} = -P(V_B - V_A) + W_{\text{utile}}$

W_{utile} : travail récupérable par l'utilisateur (< 0)

2^{ème} principe : $\Delta S = S_B - S_{A_{\text{rév.}}} \geq Q/T$ ^{irrév.} $\Leftrightarrow TS_B - TS_A \geq U_B - U_A + PV_B - PV_A - W_{\text{utile}}$

$$\Leftrightarrow W_{\text{utile}} \geq (U_B + PV_B - TS_B) - (U_A + PV_A - TS_A)$$

$$\Leftrightarrow 0 \geq W_{\text{utile}} \geq G_B - G_A = \Delta G$$

ΔG représente l'**énergie max. disponible** \rightarrow enthalpie « libre »

$\Delta G \leq 0$: le syst. évolue vers une minimisation de $G \rightarrow$ potentiel thermodynamique

I- G (et F) - rappels de thermophysique

Ecriture différentielle

Système fermé et de composition fixe + pas d'autre W que celui des forces de pression

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV \quad U(S,V)$$

$$H = U + PV \rightarrow dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP \quad H(S,P)$$

$$F = U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV \quad F(T,V)$$

$$G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP \quad G(T,P)$$

Conséquences

- $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ (relations de Maxwell)
- $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ et $H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad \text{relation de Gibbs-Helmholtz}$$

II- Application aux réactions chimiques

II.1- Enthalpie libre de réaction

Système chimique : $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$

$G = G(T, P, \xi)$: enthalpie libre du système

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \Delta_r G$$

Enthalpie libre de réaction

Et, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \xi}$ et $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \xi}$ (relations de Maxwell)



$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

II.1- Enthalpie libre de réaction

Conséquences

- $G = H - TS$ donc $dG = dH - TdS - SdT$

A T et P fixées cela donne : $dG_{T,P} = dH_{T,P} - TdS_{T,P}$

$$\longrightarrow \boxed{\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S}$$

Si conditions standard : $\boxed{\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ} \longrightarrow \Delta_r G^\circ(T)$

- $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\xi} \Rightarrow \boxed{\Delta_r S = - \left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi}} \text{ (Maxwell)}$

- $\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{P,\xi} = - \frac{H}{T^2} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial (\Delta_r G/T)}{\partial T} \right)_{P,\xi} = - \frac{\Delta_r H}{T^2}}$

relation de Gibbs-Helmholtz

II.2- Potentiel chimique

Système chimique : $v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots$

On a aussi $G = G(T, P, n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots)$: enthalpie libre du système

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

$$G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i$$

Potentiel chimique du constituant A_i
(= enthalpie libre molaire partielle de A_i)

Et, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}$ et $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i}$ (relations de Maxwell)

$$\longrightarrow dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

$$\longrightarrow \Delta_r G \cdot d\xi = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

II.2- Potentiel chimique

- $dn_i = \nu_i d\xi \longrightarrow \Delta_r G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

(cette relation entre grandeur molaire de réaction et grandeurs molaires partielles est valable pour toute fonction d'état X)

- Ecritures différentielles :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dU = dG - PdV - VdP + TdS + SdT$$

$$\Rightarrow dU = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i - PdV - VdP + TdS + SdT$$

$$\Rightarrow dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i = TdS - PdV + \Delta_r G \cdot d\xi$$

De manière analogue :

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i = TdS + VdP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i = -SdT - PdV + \Delta_r G \cdot d\xi$$

→ μ_i n'est pas une grandeur molaire partielle pour H, F et U

II.3 Identité d'Euler

G est une fonction homogène de degré 1 des variables n_i :

$$G(T, P, \lambda n_i) = \lambda \cdot G(T, P, n_i)$$

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

et

$$\left(\frac{\partial G(T, P, \lambda n_i)}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_i} = \sum_i \left(\frac{\partial G(T, P, \lambda n_i)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \cdot \left(\frac{\partial \lambda n_i}{\partial \lambda} \right)_{T, P, n_i}$$

Ainsi

$$G(T, P, n_i) = \sum_i \left(\frac{\partial G(T, P, \lambda n_i)}{\partial \lambda n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \cdot n_i$$

La relation précédente est vraie pour tout λ et en particulier pour $\lambda = 1$, ce qui donne :

$$G(T, P, n_i) = \sum_i \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \cdot n_i$$

Identité d'Euler

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

Valable pour d'autres fonctions : H, U, V, F, S...

$$\text{Exp : } V = \sum_i v_i \cdot n_i$$

II.4- Relation de Gibbs-Duhem

$$G(T, P, n_i) = \sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (\text{Euler}) \Rightarrow dG = \sum_i n_i \cdot d\mu_i + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$
$$\text{or } dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

Par conséquent, $\sum_i n_i \cdot d\mu_i = -S \cdot dT + V \cdot dP$

Pour une transformation à T et P constantes, on aura donc :

$$\sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0$$

Avec $x_i = \frac{n_i}{n}$ fraction molaire de l'espèce A_i , cela donne : $\sum_i x_i \cdot d\mu_i = 0$

(Relation qui sera particulièrement utile pour les mélanges binaires)

II.5- Variation de μ avec P et T

$dG = -S.dT + V.dP + \sum_i \mu_i.dn_i$ et G est une fonction d'état (dG est une différentielle exacte), cela implique que les dérivées croisées sont égales. Ce qui donne :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = v_i$$

volume molaire partiel de A_i
de potentiel chimique μ_i

→ L'influence de P sur μ_i est bien plus importante pour les gaz, et sera en comparaison, négligeable pour les phases condensées.

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = \left(- \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = -s_i$$

entropie molaire partiel de A_i de
potentiel chimique μ_i

→ μ_i diminue lorsque T augmente et la pente de $\mu_i(T)$ est en valeur absolue plus grande pour les gaz que pour les liquides et les solides

La relation de Gibbs-Helmholtz $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{H}{T^2}$ donne :

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -\frac{h_i}{T^2}$$

III- Expressions du potentiel chimique

Point de départ : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,ni} = v_i$: volume molaire partiel du constituant A_i considéré

1- Cas des gaz

- **Un seul gaz supposé parfait**

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = v^* = \frac{RT}{P}$$

On intègre à T fixe : $\int_{\mu^0}^{\mu^*} d\mu = \int_{P^0}^P \frac{RT}{P} dP = RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$ et on obtient :

$$\mu^*(T, P, GP, pur) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \mu^0(T, GP) + RT \ln(a)$$

$\mu^0(T)$: potentiel chimique standard du gaz parfait pur, pris à la température T et sous la pression standard P^0 .

a : activité du gaz parfait $a = \frac{P}{P^0}$

III- Expressions du potentiel chimique

- Gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits

Pour un gaz A_i du mélange sous la pression globale P : $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = v_i = \frac{RT}{P}$

ou encore, $d\mu_i = RT \frac{dP}{P} = RT \frac{dP_i}{P_i}$ car $P_i = \frac{n_i}{n} P = x_i P$

En considérant le composant A_i , à T et n_i fixes, on obtient donc après intégration :

$$\mu_i(T, P_i, GP, x_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^o} \right) = \mu_i^o(T) + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^o(T)$: potentiel chimique standard du gaz parfait pris pur à la température T et sous la pression standard P^o

a_i : activité du gaz parfait A_i dans le mélange idéal $a_i = \frac{P_i}{P^o}$

III- Expressions du potentiel chimique

- Gaz réel pur ou en mélange

Si le gaz n'est pas parfait, on conserve la même forme pour μ_i , l'activité a_i devenant :

$$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P^0} = \frac{f_i}{P^0}$$

f_i : **fugacité** du gaz réel

γ_i : **coefficient d'activité** du gaz réel \rightarrow exprime un écart à l'idéalité, il est d'autant plus différent de 1 que le comportement du gaz s'éloigne de celui du gaz parfait.

$$\mu_i(T, P_i, \text{gaz réel}, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right)$$
$$\mu_i(T, P_i, \text{gaz réel}, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) + RT \ln \gamma_i$$

$\mu_i^0(T)$: **potentiel chimique standard du gaz pris parfait et pur à la température T et sous la pression standard P^0**

Remarque : Pour un gaz parfait : $\gamma_i = 1$ et $f_i = P_i$

$\lim_{P_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \rightarrow$ tout gaz réel devient parfait lorsque la pression tend vers 0.

III- Expressions du potentiel chimique

2- Cas des phases condensées

a. un seul corps condensé pur

$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = v^*$ volume molaire du constituant condensé pur, en général faible et pouvant être négligé devant celui des gaz.

On intègre à T fixe et on obtient :

$$\mu^*(T, P, cd, pur) = \mu^0(T) + v^*(P - P^0) \approx \mu^0(T)$$

$\mu^0(T)$: potentiel chimique standard du corps condensé pur, pris à la température T et sous la pression standard P^0 .

b. constituant condensé dans un mélange idéal

Un mélange est idéal si, pour tout constituant A_i , on a :

$$\mu_i^{idéal}(T, P, cd, x_i) = \mu_i^*(T, P, cd, pur) + RT \ln(x_i) = \mu_i^*(T, P, cd, pur) + RT \ln(a_i)$$

x_i : fraction molaire du constituant A_i

a_i : activité du constituant condensé A_i dans le mélange idéal **$a_i = x_i$**

$$\rightarrow \mu_i^{idéal}(T, P, cd, x_i) \approx \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i) \approx \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^0(T)$: potentiel chimique standard du constituant condensé pris pur, à la température T et sous la pression standard P^0 .

III- Expressions du potentiel chimique

c. corps condensé pur dans un mélange non idéal

La relation : $\mu_i(T, P, cd, x_i) = \mu_i^*(T, P, cd, pur) + RT \ln(a_i)$ est de la même forme que pour le mélange idéal sauf qu'ici : $a_i = \gamma_i x_i$

γ_i : coefficient d'activité du corps condensé A_i dans le mélange non idéal.

Le coefficient d'activité γ_i doit vérifier : $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$.

$$\rightarrow \mu_i(T, P, cd, x_i) \approx \mu_i^o(T) + RT \ln(a_i)$$

$\mu_i^o(T)$: potentiel chimique standard du constituant condensé pris pur, à la température T et sous la pression standard P^o .

III- Expressions du potentiel chimique

d. cas d'une solution diluée

A_2 : solvant, espèce majoritaire, quantité n_2

A_1 : soluté, espèce minoritaire, quantité n_1

i. le solvant

La très faible quantité de soluté ne modifie pratiquement pas l'entourage d'une molécule de solvant. Il en résulte que le comportement du solvant A_2 est peu affecté par la présence du soluté A_1 (et des autres solutés s'il y en a) → le solvant a un comportement idéal. (Cette propriété est d'autant mieux vérifiée que la quantité de soluté est plus faible.)

$$\mu_2(T, P, \text{solvant}) = \mu_2^o(T) + RT \ln(x_2) \approx \mu_2^o(T)$$

$\mu_2^o(T)$: potentiel chimique standard du solvant pris pur, à la température T et sous la pression standard P^o .

III- Expressions du potentiel chimique

ii. le soluté

Pour le soluté A_1 , on postule que :

$$\mu_1(T, P, \text{soluté}) = \mu_1^\infty(T, P) + RT \ln(a_1) \approx \mu_1^o(T) + RT \ln(a_1)$$

a_1 : l'activité du soluté,

$\mu_1^\infty(T, P)$: le potentiel chimique de référence du soluté, défini comme étant celui du soluté dilué à la concentration molaire $c^o=1 \text{ mol/l}$, se comportant comme en solution infiniment diluée, à la température T et sous la pression P ,

$\mu_1^o(T)$: le potentiel chimique standard du soluté, défini comme étant celui du soluté dilué à la concentration molaire $c^o=1 \text{ mol/l}$, se comportant comme en solution infiniment diluée, à la température T et sous la pression standard P^o

$$\rightarrow \mu_1^\infty(T, P) \approx \mu_1^o(T)$$

La situation du soluté est tout à fait différente de celle du solvant. L'entourage d'une molécule A_1 est constitué presque exclusivement de molécules A_2 (car $n_1 \ll n_2$), donc ici $\mu_1 \neq \mu_1^o$.

III- Expressions du potentiel chimique

T et P constantes, on applique la relation de Gibbs-Duhem au mélange solvant-soluté :

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

$$\text{Or, } d\mu_2 = d(\mu_2^o + RT \ln(x_2)) = d(\mu_2^o + RT \ln(1 - x_1))$$

$$\ln(1 - x_1) \sim -x_1 \text{ (DL d'ordre 1 car } x_1 \text{ est très faible)}$$

$$\text{Donc, } d\mu_2 = d(\mu_2^o - RT x_1) = -RT dx_1$$

$$\text{Par ailleurs, } d\mu_1 = d(\mu_1^o + RT \ln(a_1)) = RT d\ln(a_1)$$

$$\rightarrow x_1 RT d\ln(a_1) - x_2 RT dx_1 = 0 ; \text{ comme } x_2 \sim 1 \text{ alors } d\ln(a_1) = \frac{dx_1}{x_1} \rightarrow a_1 = \alpha \cdot x_1$$

$$c_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{n_1}{n_1 v_1 + n_2 v_2} \quad \text{avec } c_1, \text{ concentration molaire du soluté, } V_1 \text{ volume molaire partiel du soluté, } V_2, \text{ volume molaire partiel du solvant.}$$

$$c_1 \sim \frac{n_1}{n_2 v_2} \sim \frac{x_1}{v_2} \rightarrow a_1 = \alpha \cdot v_2 \cdot c_1$$

Si l'on considère le soluté dans son état standard, alors dans ce cas : $a_1 = 1$ et $c_1 = c^o$

$$\text{Ce qui donne dans ce cas : } 1 = \alpha \cdot v_2 \cdot c^o \rightarrow \alpha \cdot v_2 = \frac{1}{c^o}$$

$$\rightarrow \text{L'activité } a_1 \text{ du soluté est donc : } a_1 = \frac{c_1}{c^o} \text{ et } \mu_1(T, P, \text{soluté}) = \mu_1^o(T) + RT \ln\left(\frac{c_1}{c^o}\right)$$

III- Expressions du potentiel chimique

Expression générale pour un soluté A_i :

$$\mu_i(T, P, \text{soluté}, c_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln(a_i)$$

$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^o}$: activité du soluté

γ_i : facteur d'activité du soluté

$\mu_i^o(T)$: potentiel chimique standard du soluté A_i pris dilué à la concentration molaire $c^o=1 \text{ mol/l}$, à la température T et sous la pression standard P^o .

La solution est **diluée idéale** si pour tous les solutés, les facteurs d'activité γ_i sont égaux à 1, ce qui correspond au cas où $c_i \rightarrow 0$, **solution infiniment diluée**. Dans ce cas, **$a_i = \frac{c_i}{c^o}$**

IV- Critère d'évolution d'une réaction

On considère un système subissant une transformation physico-chimique telle que $T = \text{cste} = T_{\text{ext}}$ et $P = \text{cste} = P_{\text{ext}}$ à tout moment.

(\Rightarrow transf quasi-statique mais pas forcément réversible où l'on néglige d'office l'irréversibilité d'origine « physique »)

1^{er} principe : $dU = \delta Q + \delta W$ avec $\delta W = -PdV$ (on suppose que pas d'autre W que W_P)

2^{ème} principe : $dS \underset{\text{rév.}}{\geq} \delta Q / T \underset{\text{irrév.}}{\Leftrightarrow} \delta Q \leq T dS$
 $\Leftrightarrow dU + PdV - TdS \underset{\text{rév.}}{\leq} 0 \underset{\text{irrév.}}{\quad}$

or $dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i \cdot dn_i$ (tjs valable !)

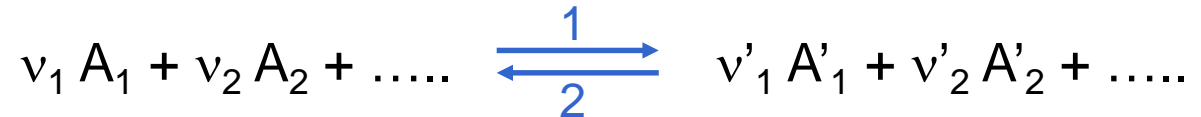
$$\Leftrightarrow \sum_i \mu_i \cdot dn_i \underset{\text{rév.}}{\overset{\text{irrév.}}{\leq}} 0 \quad \text{Critère d'évolution du système}$$

Il y a équilibre si $\sum_i \mu_i \cdot dn_i = 0 \Rightarrow$ dans ce cas, transformation réversible

Autrement, le syst. évolue spontanément de façon à ce que $\sum_i \mu_i \cdot dn_i < 0$ et cette évolution est irréversible.

IV- Critère d'évolution d'une réaction

Si réaction chimique



Dans ce cas, on a : $\sum_i \mu_i \cdot dn_i = \Delta_r G \cdot d\xi$

Et le critère d'évolution peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\boxed{\Delta_r G \cdot d\xi \overset{\text{irrév.}}{\leq} 0} \quad \text{Critère d'évolution du système}$$

rév.

- Si $\Delta_r G < 0$, alors $d\xi > 0 \Rightarrow$ évolution irréversible dans le sens 1 (formations des « produits »)
- Si $\Delta_r G > 0$, alors $d\xi < 0 \Rightarrow$ évolution irréversible dans le sens 2 (formations des « réactifs »)
- Si $\Delta_r G = 0 \Rightarrow$ équilibre réversible

Remarques :

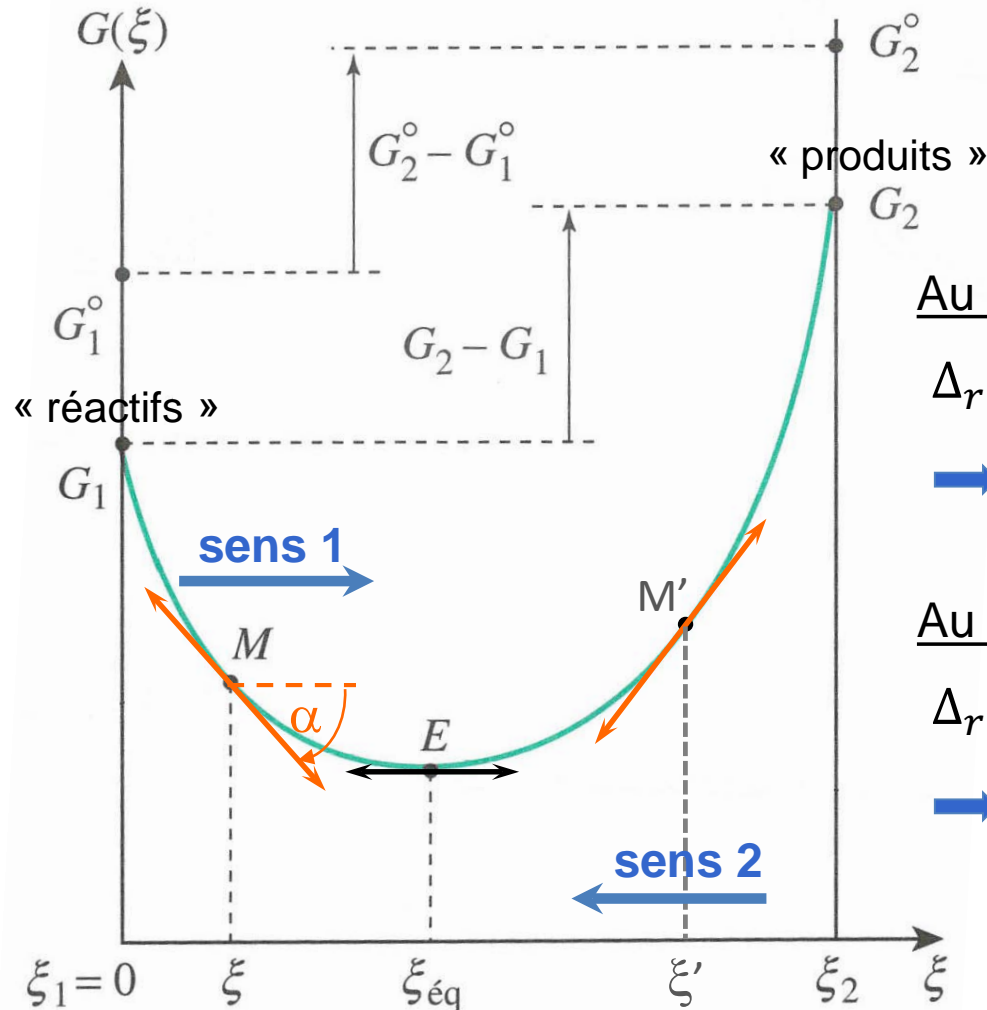
➤ Affinité chimique $\mathcal{A} \cdot d\xi = -\Delta_r G \cdot d\xi = -\sum_i \mu_i \cdot dn_i$

IV- Critère d'évolution d'une réaction

➤ Si T et P constantes : $dG = \Delta_r G \cdot d\xi = \sum_i \mu_i \cdot dn_i$

La condition d'évolution se traduit alors par $dG \leq 0 \rightarrow$ étude de $G(\xi)$ à T et P fixées

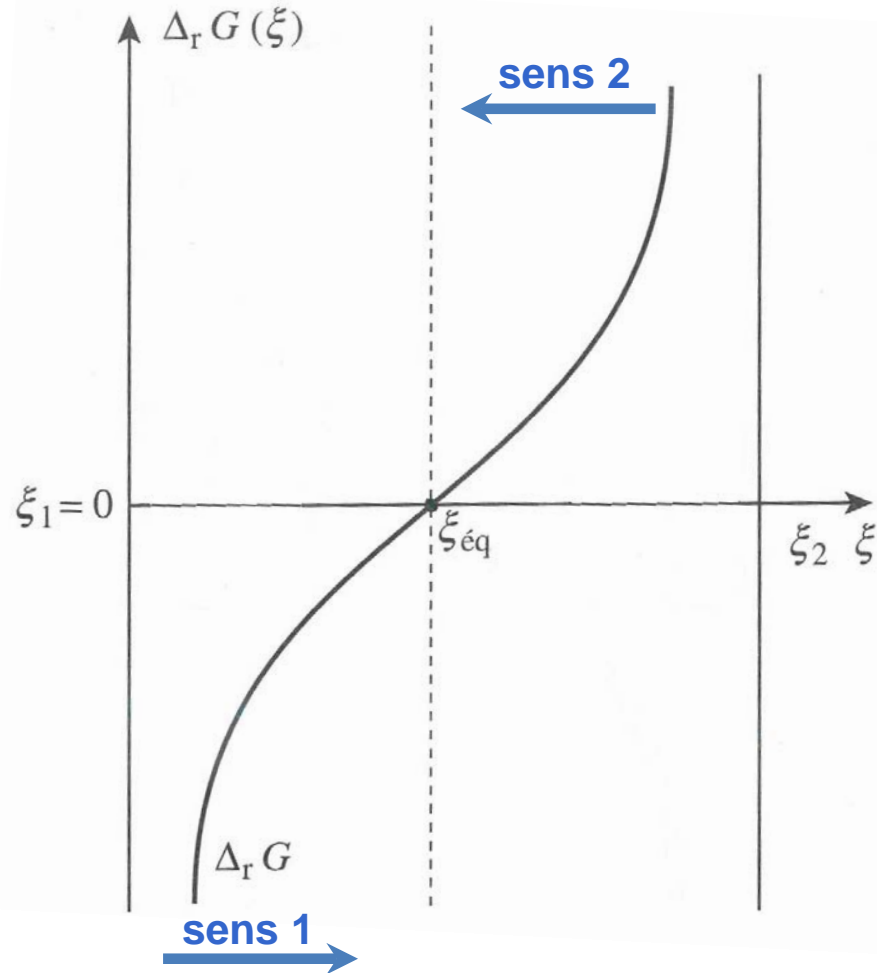
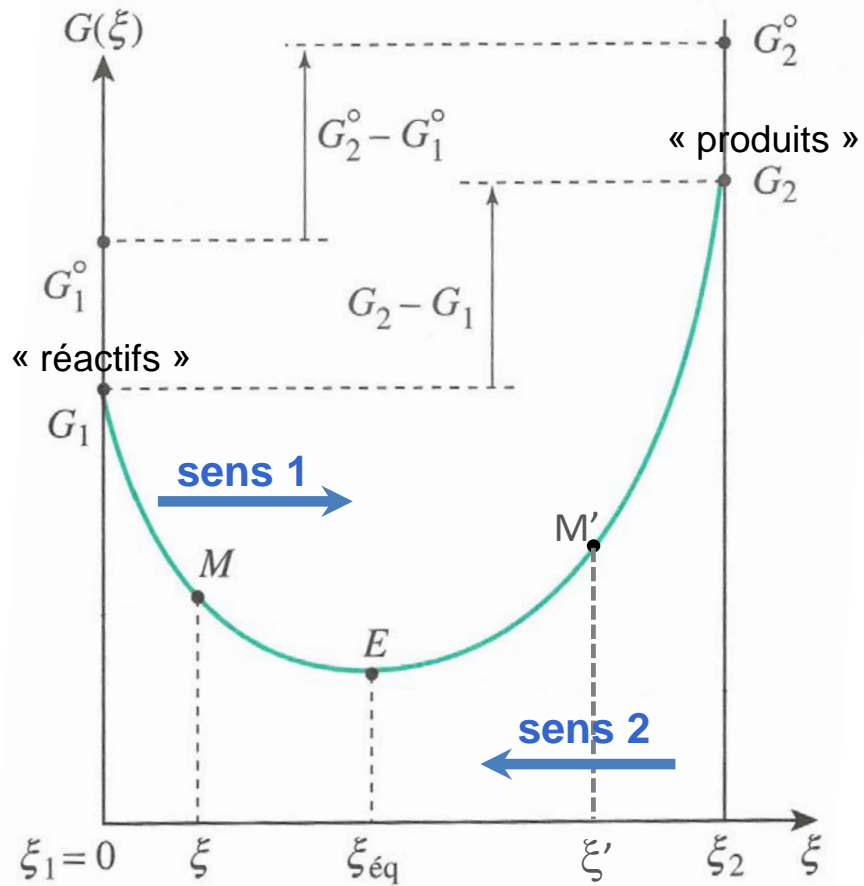
Au point M :
 $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$
 $= \tan \alpha < 0$
 ➡ sens 1



Au point M' :
 $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} > 0$
 ➡ sens 2

Au point E :
 $\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = 0$
 ➡ équilibre

IV- Critère d'évolution d'une réaction



V- Equilibre de phases

V.1- Equilibre physique entre différentes phases d'un corps pur

Système composé d'un corps pur initialement sous 2 phases :
phase 1 (n_1) et phase 2 (n_2).

Le système est fermé, donc la quantité de matière totale est constante :

$$n = n_1 + n_2 = \text{cte.}$$

(Approximation : on suppose négligeables les interactions entre phases à l'interface 1-2).

Hypothèse :

Système initialement hors équilibre, donc, à T_0 fixé et $P \neq P_{\text{éq}}(T_0)$ fixée aussi.

Le système va évoluer spontanément par transfert de matière d'une phase vers l'autre = changement d'état

→ dans quel sens va se faire le changement d'état ?

Critère d'évolution : $\sum_i \mu_i dn_i \leq 0$

L'évolution du système impose donc que : $\mu_1(T_0, P).dn_1 + \mu_2(T_0, P).dn_2 \leq 0$

Pas d'échange de matière avec l'extérieur donc $n = \text{cte}$ et $dn = dn_1 + dn_2 = 0$

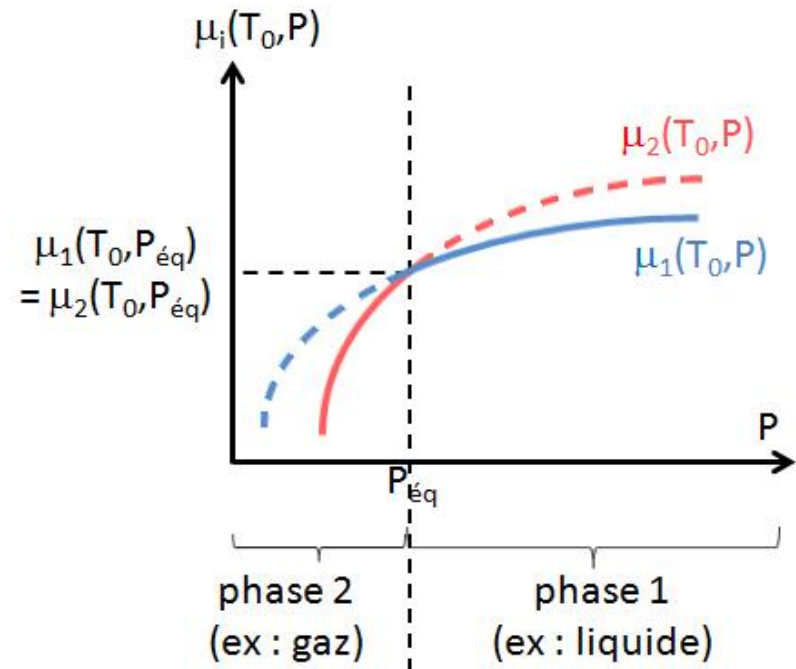
→ condition d'évolution : $[\mu_2(T_0, P) - \mu_1(T_0, P)].dn_2 \leq 0$

V.1- Equilibre de phases du corps pur

→ condition d'évolution : $[\mu_2(T_0, P) - \mu_1(T_0, P)].dn_2 \leq 0$

- 2 se transforme en 1 $\Leftrightarrow dn_2 < 0 \Leftrightarrow \mu_2(T_0, P) > \mu_1(T_0, P)$
- 1 se transforme en 2 $\Leftrightarrow dn_2 > 0 \Leftrightarrow \mu_2(T_0, P) < \mu_1(T_0, P)$
- Condition d'équilibre réversible : $\mu_2(T_0, P) = \mu_1(T_0, P)$
→ système à l'équilibre à T_0 et $P_0 = P_{\text{eq}}(T_0)$

Un système fermé constitué d'un corps pur sous deux phases hors équilibre, évolue à T et P constants dans le sens de l'appauvrissement de la phase dont le potentiel chimique est le plus grand. Un système fermé constitué d'un corps pur sous deux phases est à l'équilibre à T et sous la pression d'équilibre $P_{\text{eq}}(T)$, si les potentiels chimiques des deux phases sont égaux.



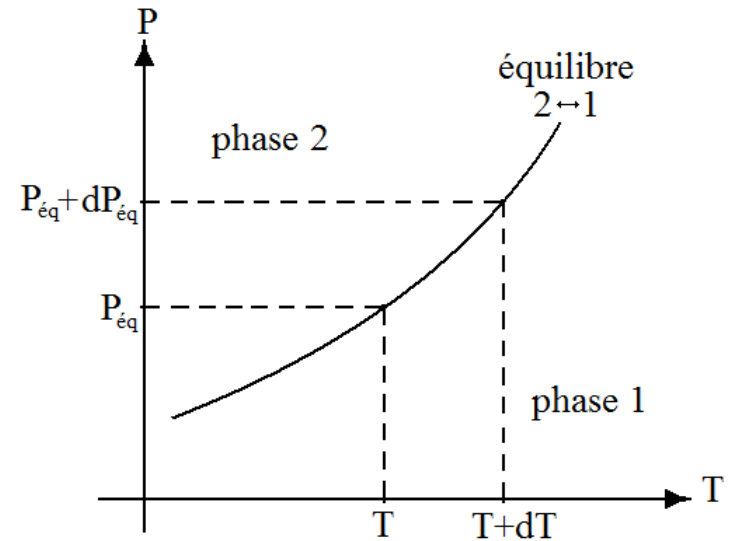
Relations de Clausius-Clapeyron

2 états d'équilibre voisins d'un corps pur sous deux phases 1 et 2 :

- en $(T, P_{\text{éq}})$: $\mu^*_2(T, P_{\text{éq}}) = \mu^*_1(T, P_{\text{éq}})$ (1)

- en $(T+dT, P_{\text{éq}}+dP_{\text{éq}})$:

$$\mu^*_2(T+dT, P_{\text{éq}}+dP_{\text{éq}}) = \mu^*_1(T+dT, P_{\text{éq}}+dP_{\text{éq}}) \quad (2)$$



$$(2)-(1) : \mu^*_2(T+dT, P_{\text{éq}}+dP_{\text{éq}}) - \mu^*_2(T, P_{\text{éq}}) = \mu^*_1(T+dT, P_{\text{éq}}+dP_{\text{éq}}) - \mu^*_1(T, P_{\text{éq}})$$

$$\rightarrow d\mu^*_2(T, P_{\text{éq}}) = d\mu^*_1(T, P_{\text{éq}}) \quad \text{or, } d\mu^*_i = -s^*_i dT + v^*_i dP$$

$$\rightarrow -s^*_2(T, P_{\text{éq}}).dT + v^*_2(T, P_{\text{éq}}).dP_{\text{éq}} = -s^*_1(T, P_{\text{éq}}).dT + v^*_1(T, P_{\text{éq}}).dP_{\text{éq}}$$

$$\rightarrow (v^*_2(T, P_{\text{éq}}) - v^*_1(T, P_{\text{éq}})).dP_{\text{éq}} = (s^*_2(T, P_{\text{éq}}) - s^*_1(T, P_{\text{éq}})).dT$$

$$\rightarrow \left(\frac{dP}{dT} \right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{s^*_2 - s^*_1}{v^*_2 - v^*_1} = \frac{1}{T} \times \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{v^*_2 - v^*_1}$$

Relations de Clausius-Clapeyron

En notant v_1^* et v_2^* les volumes molaires du corps pur sous les phases 1 et 2, l'enthalpie molaire de changement de phase est liée à la pente de la courbe d'équilibre $P(T)$, par la relation :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{T} \times \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{v_2^* - v_1^*}$$

- liquide-vapeur : $v_{\text{liq}} \lll v_{\text{vap}}$ (tant qu'on est loin du point C)

$$\longrightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{liq} \rightarrow \text{gaz}} \approx \frac{1}{T} \times \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{v_g^*(T, P_{\text{eq}})} > 0 \quad \text{pente positive et faible}$$

- solide-vapeur : $v_{\text{sd}} \lll v_{\text{vap}}$

$$\longrightarrow \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sd} \rightarrow \text{gaz}} \approx \frac{1}{T} \times \frac{\Delta_{\text{sub}} H}{v_g^*(T, P_{\text{eq}})} > 0 \quad \text{pente positive et faible}$$

- solide-liquide : $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sd} \rightarrow \text{liq}} = \frac{1}{T} \times \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{v_{\text{liq}}^* - v_{\text{sd}}^*}$ pente grande en valeur absolue et en général > 0

Cas particuliers : **eau**, Sb, Bi, Ga \rightarrow **pente < 0**

V.2- Equilibre binaire isotherme liquide-vapeur

Système étudié

Equilibre isotherme (T est fixe) entre deux phases liquide et vapeur. Chacune de ces deux phases comprend les deux mêmes constituants chimiques B_1 et B_2 . La phase liquide est supposée correspondre à une solution très diluée où B_1 joue le rôle de soluté et B_2 celui de solvant.



x_1 et x_2 : fractions molaires de B_1 et B_2 dans le liquide.

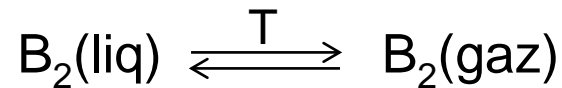
y_1 et y_2 : fractions molaires de B_1 et B_2 dans le gaz.

P_1 et P_2 : pressions partielles de B_1 et B_2 .

Autrement dit : $P_1 = y_1 * P_{\text{tot}}$ et $P_2 = y_2 * P_{\text{tot}}$

V.2- Equilibre binaire isotherme liquide-vapeur

Etude du solvant



Dans la **phase liquide**, le solvant B_2 se comporte comme dans un mélange idéal. Son potentiel chimique s'écrit donc : $\mu_2(T, \text{liq}, x_2) = \mu_2^\circ(T, \text{liq}) + RT \ln(x_2)$

Et dans le **gaz**, $\mu_2(T, \text{gaz}, P_2) = \mu_2^\circ(T, \text{gaz}) + RT \ln(P_2/P^\circ)$

L'équilibre se traduit par $\mu_2(T, \text{liq}, x_2) = \mu_2(T, \text{gaz}, P_2)$

Ainsi, $\mu_2^\circ(T, \text{liq}) + RT \ln(x_2) = \mu_2^\circ(T, \text{gaz}) + RT \ln(P_2/P^\circ)$

Ce qui donne : $\frac{P_2}{x_2 P^\circ} = \exp\left(\frac{\mu_2^\circ(T, \text{liq}) - \mu_2^\circ(T, \text{gaz})}{RT}\right) = K_2^\circ(T)$

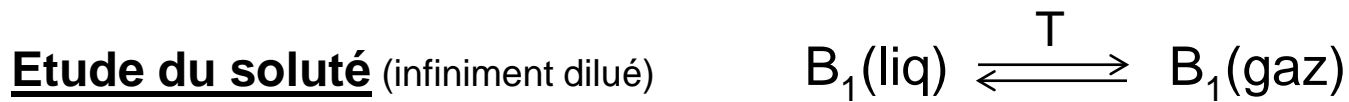
Formule valable pour tout x_2 , et K_2° constante qui ne dépend que de T fixée.

En particulier, pour la valeur limite $x_2=1$ qui correspond au solvant B_2 pur, $P_2=P_2^*$
(P_2^* : pression de vapeur saturante de B_2 pur à T)

et on obtient donc : $K_2^\circ = P_2^*/P^\circ$.

Ainsi, à T fixée, $\frac{P_2}{x_2 P^\circ} = \frac{P_2^*}{P^\circ}$, ce qui donne : $P_2 = x_2 \cdot P_2^*$ **Loi de Raoult**

V.2- Equilibre binaire isotherme liquide-vapeur



Les potentiels chimiques de B_1 dans le **gaz** et dans le **liquide**, s'écrivent :

$$\mu_1(T, \text{gaz}, P_1) = \mu_1^\circ(T, \text{gaz}) + RT \ln(P_1/P^\circ),$$

$$\text{ou encore : } d\mu_1(\text{gaz}) = RT \frac{dP_1}{P_1}$$

$$\mu_1(T, \text{soluté}, c_1) = \mu_1^\circ(T, \text{soluté}, c^\circ) + RT \ln(c_1/c^\circ),$$

$$\text{ou encore : } d\mu_1(\text{liq}) = RT \frac{dc_1}{c_1}$$

Etant donné que $c_1 \sim \frac{x_1}{V}$ (avec V volume molaire du solvant), on peut aussi écrire :

$$d\mu_1(\text{liq}) = RT \frac{dx_1}{x_1}$$

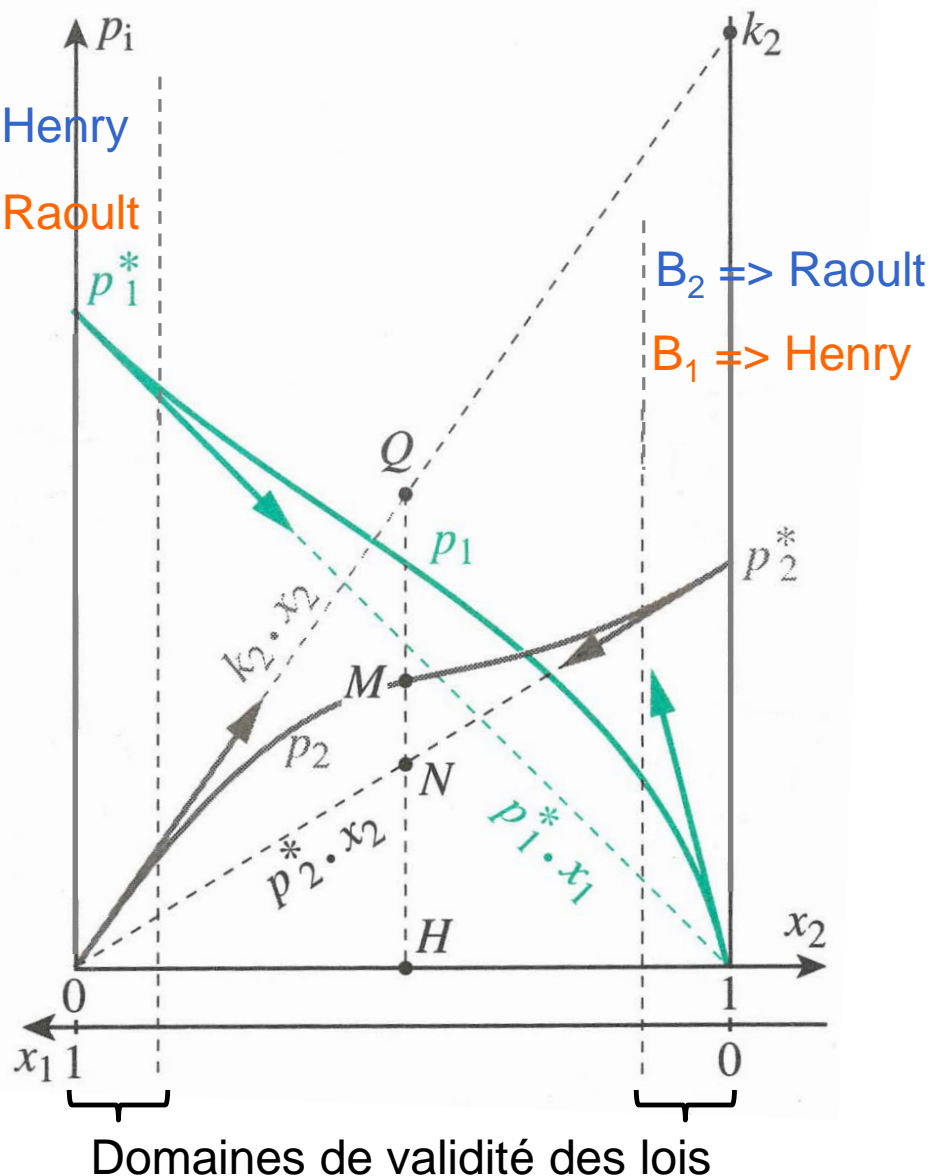
L'équilibre se traduit par $\mu_1(T, \text{liq}, x_2) = \mu_1(T, \text{gaz}, P_2)$ et $d\mu_1(\text{liq}) = d\mu_1(\text{gaz})$

Cela donne alors : $RT \frac{dx_1}{x_1} = RT \frac{dP_1}{P_1}$ et donc, après intégration :

$$P_1 = x_1 \cdot k_1 \quad \textbf{Loi de Henry}$$

(k_1 , constante de Henry, dépend de T fixée)

V.2- Equilibre binaire isotherme liquide-vapeur



$$\frac{HM}{HN} = \frac{P_2}{P_2^* \cdot x_2} = \gamma_2^R(x_2)$$

γ_2^R : coefficient d'activité traduisant l'écart de B_2 en solution à la loi de Raoult (\rightarrow réf. solvant pur)

$$\frac{HM}{HQ} = \frac{P_2}{k_2 \cdot x_2} = \gamma_2^H(x_2)$$

γ_2^H : coefficient d'activité traduisant l'écart de B_2 en solution à la loi de Henry (\rightarrow réf. soluté infiniment dilué)