

# LG n°19 : Définition du potentiel chimique ; expression de l'enthalpie libre en fonction des potentiels chimiques, relation de GibbsDuhem ; variation du potentiel chimique avec la pression et la température. (PC2)..

## Prérequis :

- Potentiel thermodynamique pour un système fermé (vu en physique)
- Relation de Gibbs-Helmoltz
- Fonctions d'état
- Identités thermodynamiques

## Bibliographie :

- HP PC/PC\*
- Brénon-Audat
- Tout en 1
- Bottin-Mallet

**Introduction :** Vous avez vu en physique les systèmes fermés, mais en chimie, la plupart du temps, les systèmes sont ouverts : il y a échange de matière. On va donc s'intéresser aux grandeurs associées. But de la leçon : avoir de la vodka.

**I Définition du potentiel chimique**  $G$  était fonction de  $T$  et  $P$ , maintenant, il est fonction de  $T, P$  et  $n$  ou  $n_i$

### 1 Corps pur

Tout ce qui est lié au corps pur est noté avec une  $*$ .  $G$  extensif, donc proportionnel à la quantité de matière. on appelle  $\mu^*$  la grandeur telle que  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \mu^*(T, P)$ ,  $\mu^*(T, P)$  est une grandeur intensive.

Du coup, par intégration,  $G = n \mu^*(T, P)$ . On peut aussi le définir à partir de  $H, U, G, F$  Brénon-Audat p 47. En général, on utilise  $G$ .

○ rare d'avoir un corps pur, en général, on a un mélange.

### 2 Mélange

Lorsque l'on a plusieurs constituants, on a alors un potentiel chimique défini par :  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \mu_i^*(T, P)$ .

○ Pour de la vodka, en général, on a part d'un alcool concentré et lorsqu'on dilue, variation de volume? Les grandeurs dépendent donc des quantités de matière en eau et en alcool introduites.

### 3 Grandeurs molaires (partielles)

Définition générale, Brénon-Audat p 50 On revient sur ce qu'on a dit au § précédent. Pour des mélanges, il y a une différence entre le corps pur et le mélange : importance d'une valeur partielle ou non!! La grandeur partielle tend vers la valeur pour le corps pur quand le mélange est une solution. Exemple eau-éthanol. HP p63, Bottin Mallet p23 pour montrer l'écart : on arnaque les gens sur le titre en alcool!!

○ comment savoir comment évoluent les grandeurs molaires de l'eau et de l'éthanol en fonction du mélange?

### 4 Relation de Gibbs-Duhem

Bottin-Mallet p 27 On a un lien entre les deux potentiels chimiques, mais le potentiel chimique, c'est pas le volume.

○ Lien entre volume molaire, potentiel chimique, pression, température?

## II Applications

### 1 Influence de la température et la pression

Définition du volume molaire à partir de  $\mu$  Bottin Mallet p 28 HP p39 pression : négligeable pour les phases condensées : Donner l'expression de  $\mu = \mu^\circ$  Parler du cas de l'équilibre graphite/diamant. Température HP p40. Importance de l'état standard en tant que référence pour exprimer  $\mu$  en fonction de  $\mu^\circ$  de  $T$  et de  $P$ . Tt en 1 p 45

○ On a maintenant une grandeur facilement tabulable avec la température et la pression, cool pour la thermo, mais maintenant, comment avoir accès à  $\mu$  en fonction de grandeurs directement calculables?

### 2 Expressions du potentiel chimique

#### a Cas du gaz parfait

Avantage on connaît l'équation d'état donc quasiment tout sur lui. Cas du gaz parfait pur. Puis du mélange idéal. Intérêt de l'état standard pour l'intégration HP p 50. Introduction à la notion d'idéalité.

○ Cas du gaz réel?

#### b Cas du gaz réel

Notion de fugacité HP p42 dimension de la fugacité. Lié au fait que pour un gaz réel, on peut pas donner  $v=f(p)$  Comportement limite.

○ En phase condensée pour l'alcool?

*c Mélange idéal*

Par analogie avec le gaz parfait. condition d'idéalité.

○ : Mélange eau méthanol : non idéal.

*d Mélange non idéal*

Introduction de l'activité, de l'écart à l'idéalité. Pour l'éthanol/eau , il faut prendre en compte ces valeurs.

**Conclusion :** On a vu l'intérêt du potentiel chimique : Connaître les valeurs partielles d'un corps pur ou d'un mélange. Mais très rapidement, on a des écarts à l'idéalité que vous verrez lors de la prochaine leçon : loi de Raoult, loi de Henry.