

Potentiel Chimique:

* Quand on étudie un système physico-chimique de composition variables, il faut des grandeurs pour le décrire

↳ On a la qcm qui change: n_i est une variable d'état

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

↳ On introduit le potentiel chimique:

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

- μ est intensif
- c'est une enthalpie libre molaire: $\mu_i = G_{mi}$

* Variation de μ avec T et p

$$d\mu = \frac{\partial \mu}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu}{\partial p} dp = dG_m = -S_m dT + V_m dp$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S_m < 0 \right] \quad \left[\frac{\partial \mu}{\partial p} = V_m > 0 \right]$$

↳ La variations sont beaucoup plus importantes pour des gaz que pour des phases condensées

↳ = variation μ avec T " = variation μ avec p "

• Il est parfois plus facile d'utiliser Gibbs Helmholtz

$$\left[\frac{\partial \mu/T}{\partial T} = - \frac{H_m}{T^2} \right]$$

* Mais quel est l'intérêt du potentiel chimique μ ?

↳ On a directement $G = \sum_{n_i} n_i \mu_i$

↳ Et $\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$ De donner

• Si on se place à T et p fixe pour un équilibre entre deux phases

↳ à l'éq $dG = 0$

$\Rightarrow \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$

$\Leftrightarrow \mu_1 dn_1 + \mu_2 (-dn_1) = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2$ à l'éq

\Rightarrow À l'équilibre thermodynamique on a équilibre des potentiels.

* Pour chaque phase le potentiel s'exprime:

• $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$

avec μ_i° le potentiel standard

↳ "États standards"

↳ cf "expression potentiels"

\Rightarrow avec les relations ci-dessus on peut retrouver les conditions d'équilibre de Goldberg et Waage cf "Équilibre thermo"

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i))$$

$$= \sum \nu_i \mu_i^\circ + RT \ln(\prod a_i^{\nu_i})$$

$$= \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) = RT \ln(Q/K^\circ)$$

↳ on retrouve bien la condition d'équilibre $\Delta_r G = 0$: $K = Q$

↳ cf fiche "Équilibre thermo"