

Potentiel chimique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 16 avril 2020

Merci à Arthur Lasbleiz, Solène Legrand et Vincent Krakoviack pour leur précieuse aide.

Mots-clé : potentiel chimique, relation de Gibbs-Duhem, mélange idéal, mélange réel, cryoscopie, ébullioscopie.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Grandeurs molaires partielles : théorème d'Euler [L2]
- Définitions de H , S et G , relation de Gibbs-Helmoltz [L2]
- Condition d'équilibre en thermochimie : $dG = 0$ [L2]
- Etats standards et grandeurs associés [L2]
- Développements limités [L1]

Biblio :

- Durupthy, *Thermodynamique chimique PC*, éd. HPrépa [Niveau : **]
- Brénon-Audat, *Thermodynamique chimique* [Niveau : ***]
- Mesplède, *Thermodynamique Matériaux PC*, éd. Bréal [Niveau : **]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC* [Niveau : *]

Plan proposé

I - Présentation du potentiel chimique	1
A/ Définition et relation de Gibbs-Duhem	1
B/ Influences de la température et de la pression sur le potentiel chimique	2
C/ Equilibre entre deux phases	3
II - Expressions du potentiel chimique	3
A/ Potentiel chimique d'un gaz parfait	3
B/ Potentiel chimique d'une phase condensée	4
C/ Notion d'idéalité	4
III - Propriétés colligatives	5
A/ Cryoscopie	5
B/ Ebullioscopie	6

Introduction pédagogique

Ce cours fait partie d'une séquence sur la thermodynamique chimique. Il est placé juste après celui sur le premier principe.

On ne traitera pas des réactions chimiques dans la suite.

Difficultés :

— Dans les exercices autour du potentiel chimique, il est fondamental de bien déterminer quels sont les constituants en présence et dans quelle(s) phase(s) ils se trouvent ;

— Il faut être très rigoureux dans les développements mathématiques car les erreurs de signes sont fréquentes.

Exemples de TD : étude d'équilibres de changement d'état, pression osmotiques, ...

Introduction

Pour étudier des systèmes chimiques à composition variable ou contenant plusieurs phases, il est nécessaire d'introduire une nouvelle fonction d'état, qui est en réalité la grandeur molaire partielle de l'enthalpie libre.

Objectifs – Connaître les expressions du potentiel chimique.

Savoir les utiliser dans le cadre d'exercices simples, par exemple autour des propriétés colligatives.

I - Présentation du potentiel chimique

A/ Définition et relation de Gibbs-Duhem

Rappel : L'enthalpie libre G est la fonction d'état à privilégier quand le système dépend des variables p , T et n_i .

A n_i fixé, $G = H - TS$ donc $dG = VdP - SdT$.

Si n_i est variable,

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_j} dn_i \quad (1)$$

Définition – Potentiel chimique : qualifie la contribution de l'espèce i à l'enthalpie libre : $\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{p,T,n_j}$.

D'après le **théorème d'Euler**, comme μ_i est la grandeur molaire partielle associée à G ,

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (2)$$

On peut réécrire la différentielle de G à partir de cette identité d'Euler :

$$dG = \sum_i (dn_i \mu_i + n_i d\mu_i) \quad (3)$$

On combine cette équation et l'équation 1 pour obtenir la **relation de Gibbs-Duhem** :

$$\sum_i \mu_i dn_i = VdP - SdT \quad (4)$$

B/ Influences de la température et de la pression sur le potentiel chimique

Influence de la pression A température constante,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = \frac{\partial V}{\partial n_i}$$

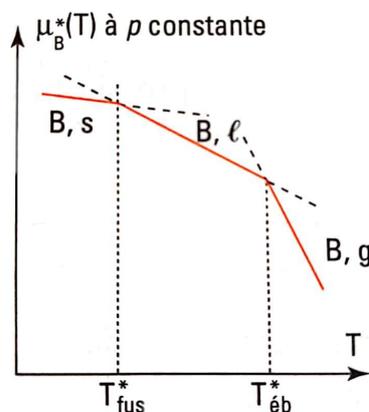
$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j} = v_{m,i} \quad (5)$$

Influence de la température A pression constante,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial n_i}$$

$$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{P, n_j} = -s_{m,i} \quad (6)$$

Puisque à température constante, $s_{m,i}^s < s_{m,i}^l < s_{m,i}^g$ (l'entropie augmente du solide au liquide puis du liquide au gaz), on peut dire que le potentiel chimique est une fonction décroissante de la température :



C/ Equilibre entre deux phases

On se place à l'équilibre entre deux phases α et β : $A_{i(\alpha)} = A_{i(\beta)}$.
L'enthalpie libre totale est : $G_{tot} = G^\alpha + G^\beta$.

On utilise la relation de Gibbs-Duhem à l'équilibre isotherme isobare :

$$dG_{tot} = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (7)$$

Or, un même constituant i se trouve forcément dans l'une des deux phases donc $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta = dn_i$. On en déduit la condition d'équilibre pour un constituant réparti entre deux phases :

$$dG_{tot} = 0 \Leftrightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (8)$$

- Si $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$, l'évolution spontanée est telle que $dn_i < 0$: l'espèce i quitte la phase α ;
- Si $\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$, l'évolution spontanée est telle que l'espèce i quitte la phase β .

II - Expressions du potentiel chimique

| **Source** – Durupthy (p. 38).

A/ Potentiel chimique d'un gaz parfait

Gaz parfait pur On utilise l'expression du volume molaire établie à l'équation (5), que l'on intègre entre la pression standard et la pression d'étude, à température constante :

$$\mu^*(P, T) - \mu^*(P^\circ, T) = \int_{p=P^\circ}^P v_m^*(p, T)$$

Remarque – Les grandeurs associées à un composé pur sont notées avec une étoile * en exposant. Parfois, les grandeurs associées à des gaz parfaits sont notées avec un point ° en exposant, mais ce n'est pas systématique.

La loi des gaz parfaits donne une expression du volume molaire :

$$v_m(P, T) = \frac{RT}{P} \quad (9)$$

On en déduit l'expression du potentiel chimique du gaz parfait pur :

$$\mu^*(P, T) = \mu^*(P^\circ, T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) \quad (10)$$

La grandeur $\mu^*(P^\circ, T)$ est le potentiel chimique standard du gaz parfait pur à la température T . Il est noté $\mu^{*\circ}(T)$.

Mélange de gaz parfaits La loi de Dalton nous donne l'expression de la pression totale du mélange en fonction des pressions partielles :

$$P = \sum_i p_i \quad (11)$$

Alors, pour un composé du mélange i , on a :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right|_{T, p_j \neq i} &= \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right|_{T, n_j \neq i} \times \left. \frac{\partial P}{\partial p_i} \right|_{T, p_j \neq i} = \frac{v_{m,i}}{x_i} = \frac{RT}{x_i P} \\ \Leftrightarrow \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right|_{T, p_j \neq i} &= \frac{RT}{p_i} \end{aligned} \quad (12)$$

Il suffit ainsi d'intégrer cette expression comme ce qui a été fait dans le paragraphe précédent pour trouver l'expression du potentiel chimique d'un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i(P^\circ, T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{P^\circ} \right) = \mu_i(P^\circ, T) + RT \ln \left(\frac{x_i P}{P^\circ} \right) \quad (13)$$

On pose de même $\mu_i(P^\circ, T) = \mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard de l'espèce i dans le mélange de gaz parfaits.

B/ Potentiel chimique d'une phase condensée

| **Remarque** – Voir le développement mathématique dans le Durupthy (p. 40).

C/ Notion d'idéalité

| **Définition** – **Mélange idéal** : mélange dans lequel les activités des composés sont égales à leurs pressions partielles pour des gaz, à leurs fractions molaires pour des liquides et à leurs concentrations pour des solutés.

Un mélange idéal pour des gaz correspond à un mélange de gaz parfaits.

Cette hypothèse d'idéalité suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les constituants du mélange. Ceci est rarement le cas en pratique, on parle alors de **mélange réel**.

- pour un mélange de gaz réel, l'activité est égale à la **fugacité** $\frac{f_i}{p^\circ} = \frac{p_i \phi_i}{p^\circ}$, où ϕ_i est le **coefficient de fugacité** ;
- pour un mélange de liquides réel, l'activité est égale à $\gamma_i x_i$, où γ_i est le **coefficient d'activité** ;
- pour un soluté en solution réelle, l'activité est égale à $\frac{\gamma_i c_i}{c^\circ}$, où γ_i est le **coefficient d'activité**.

On peut ainsi écrire l'expression générale du potentiel chimique :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i) \quad (14)$$

avec a_i l'activité de l'espèce i .

Phase	Expression de μ_i	
Phase gazeuse	Gaz parfait pur	$a_i = \frac{P}{P^\circ}$
	Mélange de gaz parfaits	$a_i = \frac{p_i}{P^\circ}$
	Mélange de gaz réels	$a_i = \frac{\phi_i p_i}{P^\circ} = \frac{f_i}{p^\circ}$
Phase condensée	Corps pur	$a_i = 1$
	Mélange idéal	$a_i = x_i$
	Mélange réel	$a_i = \gamma_i x_i$
	Solution idéale	$a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$
	Solution réelle	$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ}$

Tableau 1 – Tableau récapitulatif des différentes expressions du potentiel chimique.

III - Propriétés colligatives

A/ Cryoscopie

| **Source** – Fosset, *Chimie tout-en-un PC-PC** (p. 280).

⇒ Pourquoi sale-t-on les routes en hiver ?

Soient deux constituants s (le sel, minoritaire : $x_s \ll 1$) et E (l'eau, majoritaire : $x_E \simeq 1$).

Hypothèses

- Les deux phases sont supposées en équilibre : $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(s)}$, pour un même constituant i ;
- On suppose que l'eau et le sel sont miscibles à l'état liquide, mais immiscibles à l'état solide.

On écrit le potentiel chimique de l'eau dans la phase solide : $\mu_{E,s}^* = \mu_{E,s}^\circ$; et dans la phase liquide : $\mu_{E,l}^\circ = \mu_{E,l}^\circ + RT \ln(x_E)$, avec x_E la fraction molaire en eau dans la phase liquide. Ces deux potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu_{E,s}^\circ = \mu_{E,l}^\circ + RT \ln(x_E) \tag{15}$$

On utilise la relation de Gibbs-Helmoltz appliquée au potentiel chimique :

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^\circ}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{\frac{\partial G^\circ}{\partial n_i}}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{\frac{\partial H^\circ}{\partial n_i}}{T^2} = - \frac{h_{m,i}^\circ}{T^2} \tag{16}$$

Donc $\frac{\partial \left(\frac{\mu_{E,l}^\circ - \mu_{E,s}^\circ}{T} \right)}{\partial T} = R \frac{d \ln(x_E)}{dT} = - \frac{h_{m,E,s}^\circ - h_{m,E,l}^\circ}{T^2} = - \frac{L_{fus,E}^\circ}{T^2}$

On intègre entre T^* la température de fusion de l'eau et une température T :

$$\ln(x_E) = \frac{L_{fus,E}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

Or, $x_E = 1 - x_s$, avec $x_s \ll 1$. On peut faire un développement limité sur le logarithme de x_E :

$$\ln(x_E) = \ln(1 - x_s) \simeq -x_s$$

On peut de même faire un développement limité sur la température si elle est proche de T^* : $T = T^* - \Delta T$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} = \frac{1}{T^* - \Delta T} - \frac{1}{T^*} = \frac{1}{T^*} \left(\frac{1}{1 - \frac{\Delta T}{T^*}} - 1 \right) \simeq \frac{1}{T^*} \left(\left(1 + \frac{\Delta T}{T^*} \right) - 1 \right) = \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

On en déduit la **formule de cryoscopie** :

$$x_s = - \frac{\Delta L_{fus,E}^\circ}{RT^{*2}} \Delta T \quad (17)$$

Nécessairement, $\Delta T < 0$ donc $T < T^*$: l'ajout de sel dans l'eau diminue sa température de fusion (il y a coexistence des phases liquide et solide à une température T inférieure à la température de fusion de l'eau T^*). On sale ainsi les routes l'hiver, pour que l'eau sur la chaussée ne gèle pas, ce qui pourrait générer des accidents.

Remarque – Ce phénomène explique également pourquoi la température de fusion d'un composé impur sur le banc Koffler est inférieure à celle tabulée.

Cette formule est utilisée pour une technique de détermination de masses molaires à partir de l'apparition de cristaux de B pur lors du refroidissement du mélange. La mesure de ΔT permet de remonter à la valeur de x_A , et connaissant la quantité introduite de x_A , on peut remonter à sa masse molaire (voir le Fosset (p. 281)).

B/ Ebullioscopie

L'ajout de sel a aussi une influence sur la température d'ébullition de l'eau, c'est ce qu'on appelle l'ébullioscopie.

Soient deux constituants s (le sel, minoritaire : $x_s \ll 1$) et E (l'eau, majoritaire : $x_E \simeq 1$).

Hypothèses

- Les deux phases sont supposées en équilibre : $\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(g)}$, pour un même constituant i ;
- On se place à pression constante ;
- On suppose que le sel ne se vaporise pas. Il n'y a donc que de l'eau dans la phase gazeuse : $p_E = P$.

On reprend un raisonnement similaire à la sous-partie ???. On écrit le potentiel chimique de l'eau dans la phase gaz : $\mu_{E,g}^* = \mu_{E,g}^\circ + RT \ln \frac{p_E}{p^\circ} = \mu_{E,g}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$; et dans la phase liquide : $\mu_{E,l}^\circ = \mu_{E,l}^\circ + RT \ln(x_E)$, avec x_E la fraction molaire en eau dans la phase liquide. Ces deux potentiels chimiques sont égaux, donc si on se place à la pression standard :

$$\mu_{E,g}^\circ = \mu_{E,l}^\circ + RT \ln(x_E) \quad (18)$$

Le calcul nous conduit à la **formule d'ébulliométrie** :

$$x_s = \frac{\Delta L_{fus,E}^\circ}{RT^{*2}} \Delta T \quad (19)$$

Nécessairement, $\Delta T > 0$ donc $T > T^*$: l'ajout de sel dans l'eau augmente sa température d'ébullition. On peut donc cuire ses pâtes à une plus haute température que $T^* = 100^\circ \text{C}$. Elles cuisent ainsi plus vite, c'est pourquoi on ajoute du sel dans l'eau des pâtes.

Remarque – Par cette méthode, on peut également déterminer la masse molaire du composé ajouté (Durupthy (p. 223)).

Conclusion

Le potentiel chimique est une grandeur très utile pour étudier les équilibres entre plusieurs phases, ou pour modéliser la non-idéalité d'un mélange.

Toutes les propriétés colligatives n'ont pas été traitées dans ce cours. L'osmose fera l'objet d'un cours particulier, étant donné ses nombreuses applications.