

LC4-fiche-potentiel chimique, propriétés colligatives

Contents

1	Potentiel Chimique	1
1.1	Définition	1
1.2	Relation de Gibbs-Duhem	2
1.3	Variation du potentiel chimique avec la pression et la température	2
2	Expression du potentiel chimique des gaz	3
2.1	Gaz parfait pur	3
2.2	Mélange idéal de gaz parfait	3
2.3	Gaz réel pur ou en mélange	3
3	Expression du potentiel chimique en phase condensée	3
3.1	Conventions de mélange	3
3.2	Mélange idéal	4
3.3	Mélange non idéal	4
4	Propriétés colligatives	4
4.1	Ebulloscopie	4
4.2	Cryoscopie	5
4.3	Pression osmotique	5

1 Potentiel Chimique

Brénon-audat p45

1.1 Définition

La composition d'un système physico-chimique peut varier par suite de transformations chimiques ou par suite de transfert de matière avec l'extérieur.

Pour un système monophasé ouvert comprenant plusieurs constituants, les quantités n_i des constituants sont aussi des variables d'état. On a alors $U(S, V, n_i)$ ou $G(T, p, n_i)$.

Les fonctions d'états s'expriment alors :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i$$

On identifie alors l'expression avec celle d'un système fermé donc avec les n_i constants pour lequel la transformation est à travail nul :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV = TdS - PdV$$

On pose par définition :

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

Ce qui nous donne :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

En faisant de même avec H et G, on obtient trois définitions du potentiel chimique :

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

1.2 Relation de Gibbs-Duhem

Dans le cas de la définition avec l'énergie libre, on remarque que μ_i est l'enthalpie libre molaire partielle :

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

On peut alors appliquer la relation d'Euler p50 :

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

Si on différencie cette expression, on obtient :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

En égalant cette différentielle avec celle d'une transformation élémentaire d'un système ouvert, on obtient :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Donc

$$VdP - SdT = \sum_i n_i d\mu_i$$

La **relation de Gibbs-Duhem**. Elle traduit le fait que dans un système monophasique les potentiels chimiques ne sont pas indépendants. Dans le cas où T, P sont constantes, elle donne :

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

1.3 Variation du potentiel chimique avec la pression et la température

p52

Influence de P

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

Par Schwarz et par la différentielle exacte de G.

La variation du potentiel chimique du constituant i en fonction de la pression dépend alors du volume molaire de ce constituant.

Le volume molaire d'un gaz est 1000 fois plus grand que celui d'une phase condensée donc on néglige l'effet dans les phases condensées et on la prend en compte pour les gaz.

Influence de T On trouve de même

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

avec s_i l'entropie molaire partielle du constituant.

On peut également étendre la relation de **Gibbs-Helmoltz** au potentiel chimique :

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

Ce qui donne : $\mu_i = h_i - Ts_i$ L'influence de la température est considérée pour les phases condensées et les gaz car les entropies molaires partielles sont du même ordre de grandeur pour ces phases.

2 Expression du potentiel chimique des gaz

2.1 Gaz parfait pur

Pour une mole de gaz parfait, $Pv^* = RT$ donc $\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_{T,n} = v^* = \frac{RT}{P}$

Ce qui donne alors :

$$\mu^*(T, P) - \mu^*(T, P^0) = RT \ln P/P^0$$

On définit alors la pression de référence appelée **pression standard** : $P^0 = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

On pose $\mu^*(T, P^0) = \mu^0(T)$ le potentiel du gaz dans l'état standard.

On obtient finalement :

$$\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln P/P^0$$

2.2 Mélange idéal de gaz parfait

Le gaz parfait de fraction molaire x_i dans le mélange sous la pression totale P se comporte comme s'il était seul sous la pression $P_i = x_i P$ donc :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i/P^0 = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

2.3 Gaz réel pur ou en mélange

Dans le cas où l'équation d'état permet d'exprimer le volume molaire partiel en fonction de la pression et de la température, on peut intégrer l'expression entre p et P^0 à la manière du GP *Brénon-Audat exo chap 3*

On introduit la **fugacité** $f_i(T, p, x_i)$ du gaz pour décrire l'écart à l'idéalité du gaz. La fugacité représente **la pression à laquelle le gaz réel devrait-être s'il était parfait pour avoir le même potentiel chimique qu'à la pression p_i .**

On a alors

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i/P^0$$

Ce qui nous permet de définir un **coefficient de fugacité** qui traduit l'écart à l'idéalité du mélange ou l'écart au comportement d'un gaz parfait. $\Phi_i(T, p, x_i) = \frac{f_i(T, p, x_i)}{P_i}$

Lorsque p tend vers 0, les gaz ont un comportement de gaz parfait donc Φ_i tend vers 1 : c'est le **Comportement limite parfait**

3 Expression du potentiel chimique en phase condensée

3.1 Conventions de mélange

On a deux possibilités pour le mélange : (*l'indispensable thermo applications p29*)

- **convention mélange** : La phase condensée est constituée de plusieurs espèces traitées de la même manière. Les expressions des potentiels des constituants fait alors référence au corps pur.
- **convention solution** : Un des constituants, le **solvant**, qui peut être un mélange, est traité différemment des autres constituants : les **solutés**. Le soluté a une concentration plus petite que le solvant, une solution est diluée lorsque les solutés sont en très faible concentration. Les expressions du potentiel chimique font référence au comportement infiniment dilué du soluté.

La composition du mélange peut être exprimée par plusieurs grandeurs (Table 1).

On négligera l'influence de la pression dans les expressions.

Grandeur	Définition	unité
fraction molaire	$x_c = \frac{n_c}{n_{tot}}$	sans dimension
fraction massique	$w_c = \frac{m_c}{m_{tot}}$	sans dimension
molarité (concentration volumique)	$C_c = \frac{n_c}{V_{tot}}$	mol L ⁻¹
molalité	$m_c = \frac{n_c}{m_{solvant}}$	mol kg ⁻¹
concentration massique	$\tau_c = \frac{m_c}{V_{tot}}$	kg m ⁻³

Table 1: Composition de mélanges

3.2 Mélange idéal

Définition : une solution idéale est une solution dans laquelle les interactions propres et mutuelles entre particules des divers constituants ont même intensité.

Par analogie avec le mélange idéal de gaz parfait, une solution est idéale si on peut écrire :

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i$$

3.3 Mélange non idéal

On introduit de la même manière que pour le gaz une **activité** a_i reliée à la fraction molaire par le **Coefficient d'activité** $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$

Expressions avec la molalité et la concentration dans le brénon p60

4 Propriétés colligatives

McQuarrie p569, indispensable application p53

Les **propriétés colligatives** dépendent du nombre de moles en présence et non de leur nature.

On étudie une solution liquide en équilibre avec une phase vapeur et une phase solide. Le soluté est considéré peu volatil, sa pression de vapeur dans la phase gaz est alors négligée et il est peu soluble dans le solvant solide, qu'on considère cristalliser pur.

La présence d'un soluté B dans un solvant A liquide modifie les températures d'ébullition (**ébulloscopie**), de congélation (**cryoscopie**) et augmente la pression de solvant (**osmose**).

4.1 Ebulloscopie

On étudie l'équilibre entre A solution liquide et A gaz pur.

Si la solution est idéale :

$$\mu_A^g(T) = \mu_A^l = \mu_A^{l,pur}(T) + RT \ln x_A$$

A T* la température d'ébullition de A pur, on a : $\mu_A^g(T^*) = \mu_A^{l,pur}(T^*)$

En soustrayant ces équations, on obtien :

$$\mu_A^g(T) - \mu_A^g(T^*) = \Delta\mu_A^g = \mu_A^{l,pur}(T) - \mu_A^{l,pur}(T^*) + RT \ln x_A$$

D'après la relation de Gibbs-Duhem, on a :

$$d\mu = -sdT + vdp$$

L'entropie molaire varie peu avec la température car T et T* sont proches. On est à pression constante donc :

$$\Delta\mu_A^g \simeq s_A^g \Delta T$$

et

$$\Delta\mu_A^l \simeq s_A^l \Delta T$$

Ce qui donne :

$$RT \ln x_A = (s_A^g - s_A^l) \Delta T = \Delta s \Delta T$$

avec Δs l'entropie molaire de vaporisation du liquide A pur. Elle est associée à la **chaleur latente molaire de vaporisation l** par : $l = \Delta s T^*$.

On a alors :

$$RT \ln x_A = \frac{l}{T^*} \Delta T = \frac{l(T^* - T)}{T^*}$$

Comme $x_B \ll 1$, on a $RT \ln x_A = RT \ln 1 - x_B \simeq -RT x_B$

Donc

$$T - T^* = \left(\frac{RT^*}{l} \right) x_B$$

Comme l'élévation de température est faible, on obtient finalement :

$$T - T^* = \left(\frac{RT^{*2}}{l} \right) x_B$$

La mesure de la variation de la température d'ébullition permet alors de calculer la fraction molaire du soluté.

4.2 Cryoscopie

On raisonne de la même façon pour relier la diminution de la température de congélation quand on rajoute un soluté. On pose l' l'enthalpie de chaleur latente de congélation et T^* la température de congélation du solvant pur.

$$T - T^* = \left(\frac{RT^{*2}}{l'} \right) x_B < 0$$

Utilisation : verglas sur la route.

4.3 Pression osmotique

Dans un osmomètre comportant dans un des compartiments A pur, de pression p_2 et dans l'autre la solution A + B, de pression p_1 , on observe une différence de pression $\Pi = p_1 - p_2 > 0$ entre les deux compartiments. C'est la **pression osmotique**.

La condition d'équilibre est l'égalité des potentiels des deux côtés de la membrane

$$\mu_A^{pur}(T, p_1) + RT \ln x_A = \mu_A^{pur}(T, p_2)$$

Pour une solution diluée,

$$\mu_A^{pur}(T, p_1) - \mu_A^{pur}(T, p_2) = RT \ln x_A \simeq RT x_B$$

On intègre Gibbs-Duhem à température fixée :

$$\int_1^2 d\mu_A = \mu_A^{pur}(T, p_2) - \mu_A^{pur}(T, p_1) = \int_1^2 v_A dp$$

En phase condensée, v_A varie peu avec la pression :

$$\int_1^2 v_A dp = v_A \int_1^2 dp = v_A \Pi$$

Or, en solution diluée, $x_B \simeq \frac{n_B}{n_A}$ donc on a $RT \left(\frac{n_B}{n_A} \right) \simeq v_A \Pi$.

En solution diluée on a $V = n_A v_A + n_B v_B \simeq n_A v_A$

$$\Pi V = n_B RT$$

Ce qui est l'**équation de van t'Hoff**.

On notera la similitude avec l'équation d'état du gaz parfait.

Osmose : en physiologie et biologie : *mcquarrie p156, Atkins p586* Osmose inverse : Désalement de l'eau de mer : *TI W5700 V1*, pour ça utilisation de membranes semi-perméables : *TI K360 V1*.