

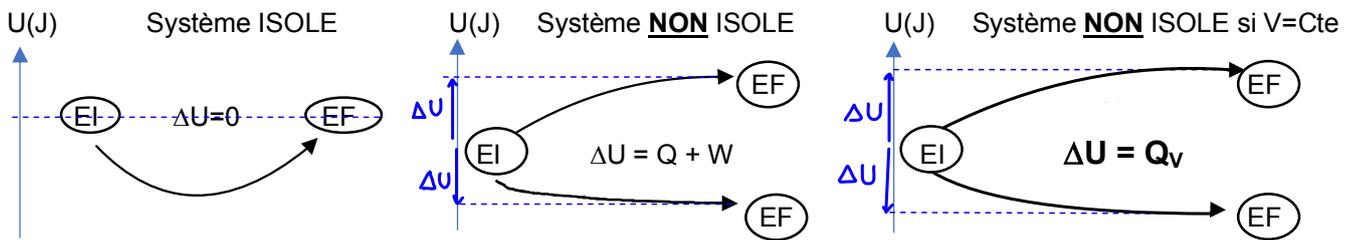
# Table des matières

LES OUTILS THERMODYNAMIQUES DE L'EVOLUTION .....	2
I- RAPPEL 1° PRINCIPE : FONCTIONS U ET H.....	2
1- Energie interne $U$ .....	2
2- Enthalpie : $H = U + PV$ .....	2
3- Propriétés des fonctions d'état : rappel.....	3
II- SECOND PRINCIPE : FONCTIONS S ET G .....	4
1- Entropie $S$ .....	4
1-a Conception statistique de la fonction entropie :.....	4
1-b Conception thermique de la fonction entropie : .....	4
2- Enthalpie libre $G = H - TS$ et enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ .....	5
III- CALCULS DE $DG$ , $\Delta G$ ET $\Delta_r G$ : LA NECESSITE DU POTENTIEL CHIMIQUE .....	6
1- Identités remarquables en physique ( nombre de moles constants ).....	6
2- Variation d'enthalpie libre en chimie (évolution avec avancement).....	6
3- Expressions du potentiel chimique $\mu$ : références et activités .....	7
3-a La dépendance du potentiel chimique selon P .....	7
3-b Le potentiel chimique d'un gaz parfait.....	7
> Gaz parfait PUR.....	7
> Mélange de gaz parfaits .....	8
3-c Les expressions des potentiels chimiques dans les états condensés.....	8
3-d Le formulaire résumé des expressions du potentiel chimique .....	9
EXERCICES .....	11

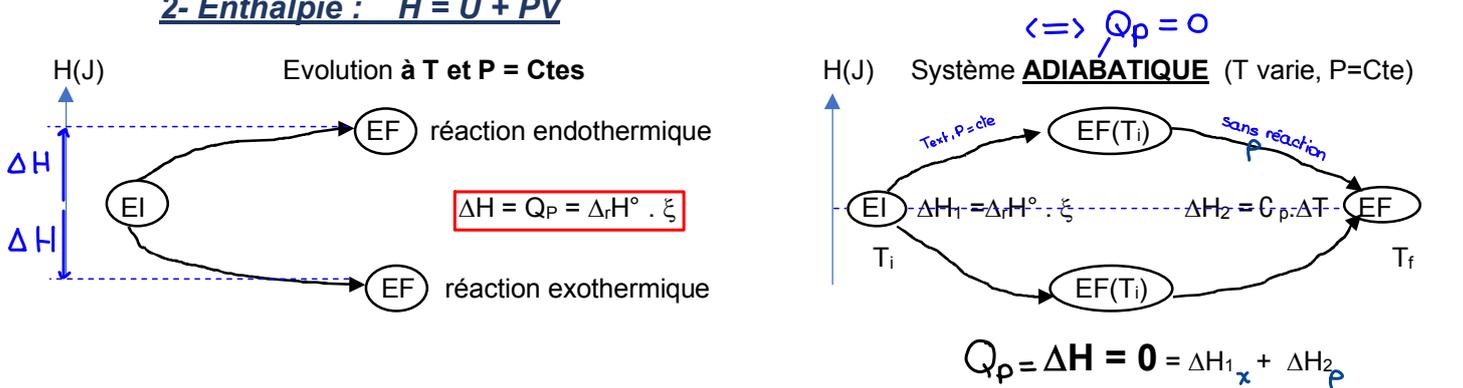
# LES OUTILS THERMODYNAMIQUES DE L'EVOLUTION

## I- RAPPEL 1° PRINCIPE : FONCTIONS U ET H

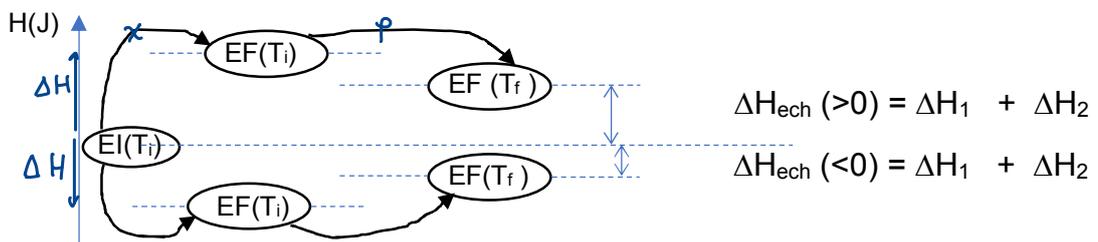
### 1- Energie interne U



### 2- Enthalpie : $H = U + PV$



Système **NON** adiabatique, qui échange de la chaleur avec l'extérieur ( T varie , P = Cte )



$\Delta_r H^\circ$  est une caractéristique mathématique de la réaction, de sa capacité à libérer / consommer de la CHALEUR, pour une unité d'AVANCEMENT de la réaction : unité =  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( mole d'avancement )

$\Delta_r H^\circ < 0$  pour une réaction exothermique ,  $\Delta_r H^\circ > 0$  pour une réaction endothermique

Hypothèse d'Ellingham :  $\Delta_r H^\circ$  est une constante selon T.

Calcul de  $\Delta_r H^\circ$  : **Loi de Hess** :  $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H^\circ_i$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\nu_i$  étant le coefficient stœchiométrique algébrique (>0 si i produit ou <0 si i réactif)

Calcul de  $C_p$  :  $C_p = \sum_i n_i \cdot C_{pi} + C_{p \text{ matériel}}$   $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$   $n_i$  étant le nbre de moles (>0) de l'espèce présente  
 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  « matériel » regroupant l'enceinte, le thermomètre, le système d'agitation etc...

Le premier principe permet de travailler sur les chaleurs échangées lors des réactions, et de calculer :

- Si l'enthalpie standard de réaction est connue , la température finale du système
- Si la température finale du système est mesurée, l'enthalpie standard de la réaction
- Les besoins en échanges d'énergie ( apport, refroidissement ) pour maintenir la température finale à une valeur raisonnable, compte tenu de la cinétique par exemple, ou des risques d'explosions.

MAIS ne permet pas de savoir si une réaction se produit, ou pas. En particulier, pourquoi une réaction qui consomme de la chaleur peut-elle se produire spontanément, alors que parfois, une réaction qui produit de la chaleur ne se produit pas, même hors soucis de cinétique.

Cela signifie que l'enthalpie ne traduit pas l'état réel, complet, d'énergie du système, puisque toute évolution se produit a priori vers un état d'énergie plus bas.

### 3- Propriétés des fonctions d'état : rappel

U et H sont des fonctions d'état. Rappelons les propriétés des fonctions d'état X ( généralement parlant ) :

$$\heartsuit 1 \quad \Delta X = X_{final} - X_{initial}$$

c'est-à-dire que la variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi.

$$\heartsuit 2 \quad dX = \sum_{\varepsilon_i} \left( \frac{\partial X}{\partial \varepsilon_i} \right)_{\varepsilon_j} \cdot d\varepsilon_i$$

c'est-à-dire que toute variation d'une fonction d'état est une CL des variations de tous les paramètres dont elle dépend. Les coefficients sont les dérivées partielles de la fonction par rapport au paramètre variable.

$$\heartsuit 3 \quad X = \sum_{n_i} n_i \cdot x_i \quad \text{où} \quad x_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{n_j} \quad \text{est la grandeur molaire partielle de X par rapport à } i$$

c'est à dire que toute fonction d'état peut s'exprimer comme une CL de ses grandeurs molaires, les coefficients étant les nombres de moles  $n_i$ .

**Exercices 1 à 6** : savoir calculer les outils du 1<sup>o</sup> principe (  $\Delta_r H^\circ$  et  $C_p$  ) et utiliser ces outils pour évaluer  $T_f$  . Savoir travailler en conditions adiabatiques, ou NON adiabatiques.

## II- SECOND PRINCIPE : FONCTIONS S ET G

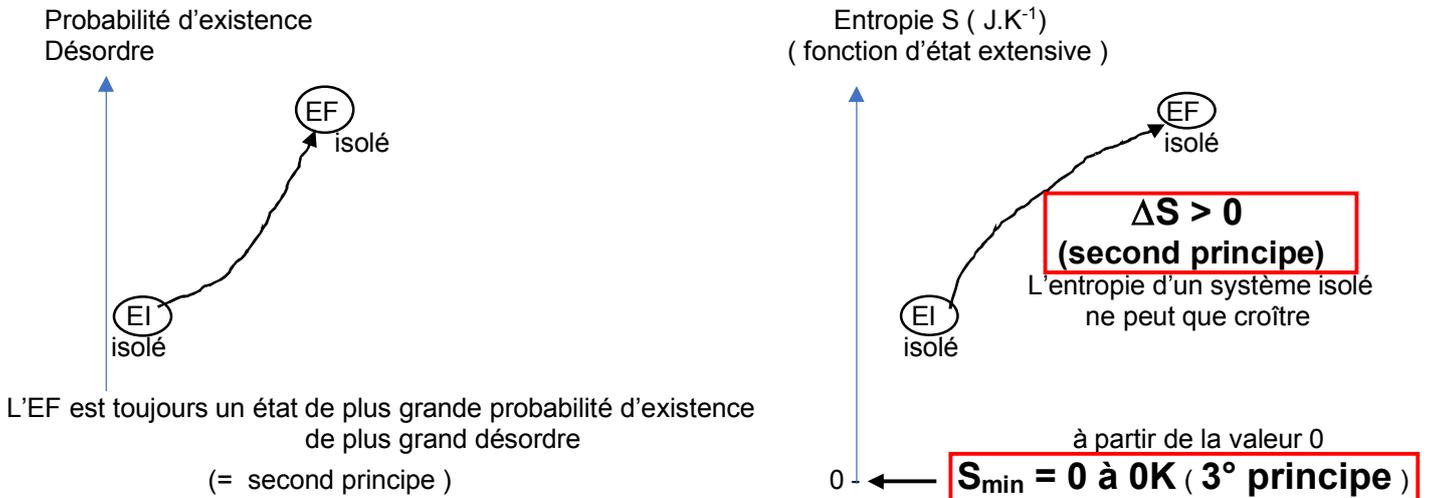
### 1- Entropie S

#### Système ISOLE

##### Résultat d'expériences

=&gt;

##### Modélisation mathématique



#### 1-A CONCEPTION STATISTIQUE DE LA FONCTION ENTROPIE :

On veut créer une fonction d'état (appelée S, nommée entropie) caractéristique de l'évolution spontanée d'un système qui soit une fonction extensive : Or si on part de deux états de probabilité  $\omega_1$  et  $\omega_2$  alors la probabilité d'obtenir les deux états en même temps sera :  $\omega_1 \cdot \omega_2$ . On souhaite  $S = S_1 + S_2$  d'où l'utilisation de la fonction Logarithme :

$$S = k \cdot \ln(\omega) \quad \text{entropie du système dans un état de probabilité d'obtention } \omega$$

On démontre que plus un état est désordonné, plus grande est sa probabilité d'obtention, ainsi  $\Delta S > 0$  (2<sup>nd</sup> principe) L'ordre parfait c'est-à-dire chaque atome dans une position unique attribuée, sans le moindre mouvement ne sera obtenu qu'à 0K (définition de la température 0K). Cet ordre parfait à 0K constitue un état UNIQUE pour chaque corps pur. Donc à 0K la probabilité d'obtenir cet état vaut 1 => S(corps pur) à 0K = 0 ( 3° principe )

#### 1-B CONCEPTION THERMIQUE DE LA FONCTION ENTROPIE :

On pose arbitrairement qu'il existe une fonction d'état S, extensive, non conservative, telle que :

$$\Delta S = \Delta_e S + \Delta_i S \quad \text{somme d'une entropie de transfert, résultant de transfert de chaleur, échange avec l'extérieur (e) et d'une entropie créée au sein du système à la suite de phénomènes irréversibles internes (i)}$$

Variation élémentaire:  $dS = \delta_e S + \delta_i S$

On pose que le transfert de chaleur  $\delta Q$  avec l'extérieur produit une entropie de transfert

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad (T \text{ température uniforme du système fermé}) \Rightarrow \text{unité} = \text{J.K}^{-1}$$

On pose que  $\delta_i S \geq 0$   $> 0$  pour une transformation spontanée irréversible (second principe)  
 $= 0$  pour une transformation fictive réversible c'est-à-dire l'équilibre

#### Conséquences :

Pour un système monotherme non isolé, ces définitions permettent d'affirmer que pour toute transformation élémentaire

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{inégalité de Clausius})$$

Pour un système isolé,  $\delta Q = 0$  donc dS se réduit à  $\delta_i S$  et donc

$$dS \geq 0$$

L'entropie d'un système isolé ne peut que croître pour une transformation réelle, donc irréversible  
 $dS = 0$  traduit l'équilibre.

Seules les transformations réversibles, se produisant de façon infiniment lente, se produisent à  $dS = 0$

Donc pour une réaction qui serait réversible infiniment lente ( NON REELLE, hypothétique ) :

$$dS_{\text{rév. } \infty \text{ lente}} = \frac{\delta Q}{T}$$

## 2- Enthalpie libre $G = H - TS$ et enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$

On crée la fonction  $G = H - TS$ , pour l'étude de **l'évolution à T et P fixes, de systèmes NON ISOLES**.

$$\boxed{G = H - TS}$$

( en J )

$$\Rightarrow dG = dH - T dS - SdT \Rightarrow dG_P = dH_P - T dS - SdT \Rightarrow dG_{T,P} = dH_P - T dS$$

Or, d'une part le second principe énonce que :  $dS - \frac{\delta Q_P}{T} \geq 0$  ( inégalité de Clausius ) pour un système non isolé

Or d'autre part le 1<sup>o</sup> principe énonce que pour un système quelconque (**non isolé**) en équilibre thermique avec le milieu extérieur à T et P c<sup>te</sup>, sans autre travail extérieur que celui de P:

$$\begin{aligned} \delta Q_P &= dH_P \\ \Downarrow \\ dS - \frac{\delta Q_P}{T} &\geq 0 & \Rightarrow & dS - \frac{dH_P}{T} \geq 0 & \Leftrightarrow & TdS - dH_P \geq 0 \\ &\text{pour une évolution spontanée} & & & \Leftrightarrow & dH_P - TdS \leq 0 \end{aligned}$$

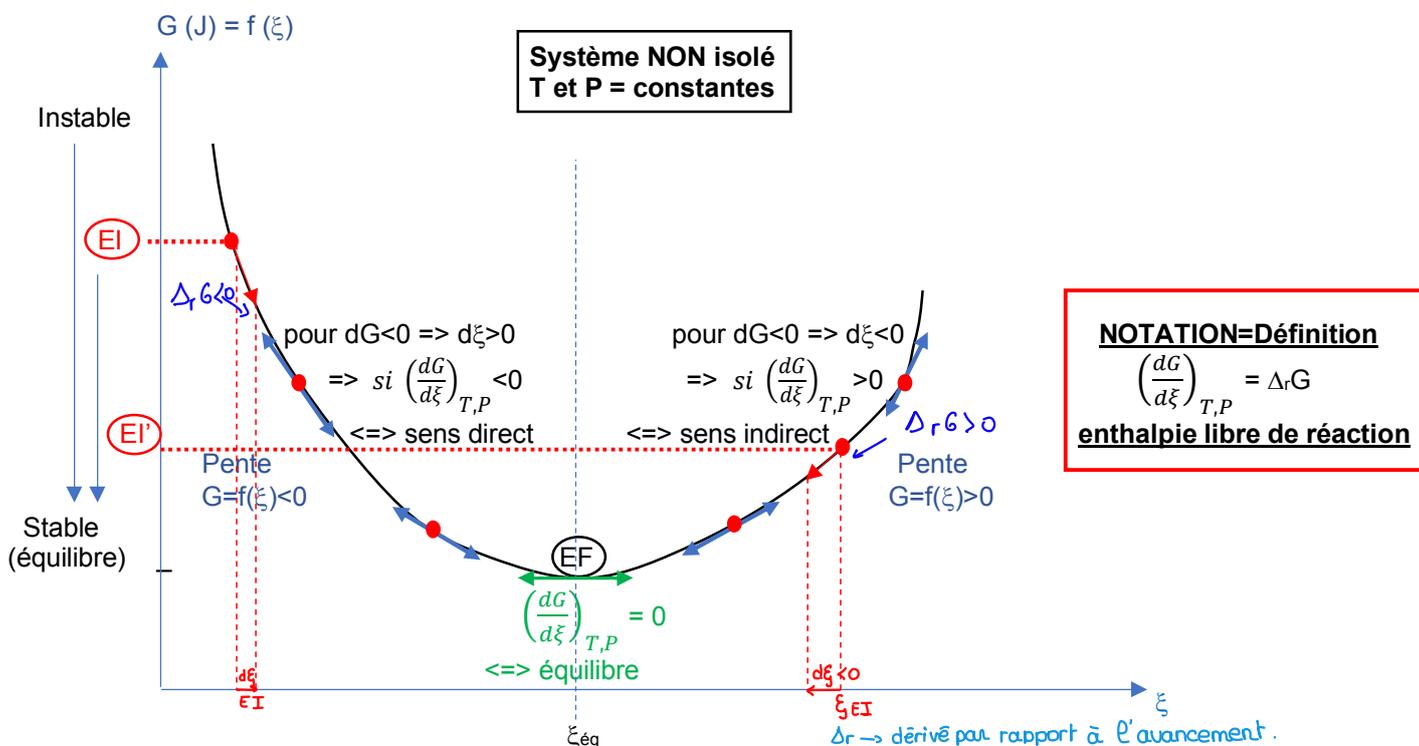
**critère d'évolution**  $\Leftrightarrow \boxed{dG_{T,P} \leq 0}$  2<sup>nd</sup> principe à T et P c<sup>st</sup> pour un syst NON ISOLE

Nous avons donc créé une fonction d'état caractéristique de l'évolution d'un système non isolé, à T et P c<sup>ts</sup>:  
l'**enthalpie libre** ou **énergie de Gibbs**.

$dG = 0$  ne peut être vérifiée que pour une transformation **réversible**  $\Leftrightarrow$  **fictive**. En conséquence cette égalité traduit la non évolution du système, soit l'**équilibre** à T et P c<sup>tes</sup>.  $\boxed{dG = 0 \Leftrightarrow \text{équilibre à T et P constants}}$

G s'avère donc être LA fonction d'état qui sera utile pour travailler dans les conditions ordinaires en chimie, dans le cadre de l'étude de l'évolution et l'équilibre des systèmes, à T et P constants. En effet **G donne une image réelle de l'énergie du système au sens intuitif du terme**: énergie G élevée veut dire système instable, énergie G plus faible veut dire système plus stable. **Energie G minimale veut dire état d'équilibre**.

Graphiquement, pour un système en évolution chimique, selon l'état d'avancement  $\xi$  variable :



Le second principe peut donc aussi d'exprimer de la façon suivante :

Un système non isolé, à T et P constants, évolue spontanément dans le **sens direct** si  $\Delta_r G < 0$ .

Un système non isolé, à T et P constants, évolue spontanément dans le **sens indirect** si  $\Delta_r G > 0$ .

L'**équilibre** d'un système à T et P fixes est **caractérisé** par  $\Delta_r G = 0$

Il est donc crucial de pouvoir calculer  $\Delta_r G$  l'enthalpie libre de réaction pour prévoir l'évolution d'un EI selon une réaction.

### III- CALCULS DE $dG$ , $\Delta G$ ET $\Delta_r G$ : LA NECESSITE DU POTENTIEL CHIMIQUE

#### 1- Identités remarquables en physique ( nombre de moles constants )

Toutes les fonctions U, H, S et G sont des fonctions d'état, de sorte que leur variation ne dépend pas du chemin suivi. Or **pour toute transformation, on peut imaginer trouver un chemin réversible** qui permet de passer de l'état initial

à l'état final, donc pour lequel  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  soit pour lequel  $\delta Q = T.dS$

Si nous reprenons les définitions de  $dU$  (1<sup>er</sup> principe), H et G :

(Travail = forces de pression)

$$1 \quad dU = \delta Q + \delta W \quad \Rightarrow \quad dU = \delta Q - PdV \quad \Rightarrow \quad \boxed{dU = -P.dV + T.dS}$$

$$3 \quad H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP \Rightarrow dH = -PdV + TdS + PdV + VdP \Rightarrow \boxed{dH = V.dP + T.dS}$$

$$4 \quad G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \Rightarrow dG = VdP + TdS - TdS - SdT \Rightarrow \boxed{dG = -SdT + VdP}$$

Ce qui signifie en particulier que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et que} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

or G fonction d'état  
 $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$

#### 2- Variation d'enthalpie libre en chimie (évolution avec avancement)

Tenons compte que G est aussi fonction de  $n_i$ , nbe de moles du constituant i lorsqu'on travaille en chimie et exprimons G en fonction des paramètres T, P, et en plus, donc,  $n_i$  :

$$\Leftrightarrow G = G(T, P, n_i) \quad \text{Remarque : } G = \sum (n_i \cdot g_i(T, P)) \quad \text{où } g_i \text{ est l'enthalpie libre molaire}$$

Comme G est une fonction d'état : explicitons cette propriété

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} dn_i \quad (\text{propriété fonction d'état})$$

$$= -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} dn_i \equiv \sum_i g_i \cdot dn_i \equiv \sum_i \mu_i \cdot dn_i$$

$$\text{Or } \frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} = g_i(T, P) = \text{enthalpie libre molaire} \quad \text{noté } \mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P} = \text{potentiel chimique}$$

$\mu_i$  est le **potentiel chimique du constituant i**. Unité :  $J \cdot mol^{-1}$

C'est une autre notation et dénomination de l'**enthalpie libre molaire**  $g_i$ . de sorte que  $\boxed{G = \sum (n_i \cdot \mu_i(T, P))}$

Ainsi, entre 2 états disjoints, final et initial :  $\boxed{\Delta G = G_f - G_i = \sum_{\text{final}} (n_{i,EF} \cdot \mu_i(T, P)) - \sum_{\text{initial}} (n_{i,EI} \cdot \mu_i(T, P))}$  (1)

En travaillant en variation infinitésimale, entre 2 états très proches :

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum \mu_i(T, P) dn_i \quad \Rightarrow \text{à P et T constants} \quad \boxed{dG_{T, P} = \sum (\mu_i(T, P) \cdot dn_i)} \quad (2)$$

**Chimiquement** : Le potentiel chimique véhicule l'information sur la façon dont G varie lorsque la quantité d'espèce i varie dans le système, à P et T constants.  $\mu_i$  est l'énergie de l'espèce i, en mélange dans le système, ramenée à 1 mole.

Reprenons :

$$dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \sum \mu_i(T, P) dn_i \quad dn_i = \bar{v}_i \cdot d\xi \quad \Rightarrow \quad dG(T, P, n_i) = -SdT + VdP + \left[ \sum (\bar{v}_i \cdot \mu_i(T, P)) \right] \cdot d\xi$$

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

$$\Rightarrow \boxed{dG_{T, P} = \Delta_r G \cdot d\xi} \quad (3) \quad \text{Donc à T et P constants avec} \quad \boxed{\Delta_r G = \sum (\bar{v}_i \cdot \mu_i(T, P))} \quad (4)$$

Savoir calculer les potentiels chimiques  $\mu_i$ , ce sera donc savoir calculer  $dG$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta_r G$ , via les expressions (1) à (4).

### 3- Expressions du potentiel chimique $\mu$ : références et activités

#### 3-A LA DEPENDANCE DU POTENTIEL CHIMIQUE SELON P

Soit i une espèce gazeuse, pure dans sa phase, sous la pression P, à la température T

De la définition du potentiel chimique :

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

ET de la variation de l'enthalpie libre G en fonction de P :

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

Nous pouvons déduire que  $\left( \frac{\partial \mu_i(T,P)}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}}{\partial P} \right)_T \stackrel{\text{maths}}{=} \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n_i}}{\partial n_i} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_T = V_{m_i}(T)$

Ou en résumé :

$$\left( \frac{\partial \mu_i(T,P)}{\partial P} \right)_T = V_{m_i}(T)$$

Où  $V_{m_i}(T)$  est le volume molaire de i à la température T

**Remarque** : cette expression est valide, que l'espèce soit pure ou en mélange, gazeuse ou condensée.

#### 3-B LE POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ PARFAIT

##### ➤ Gaz parfait PUR

La loi des gaz parfaits est donc vérifiée :  $PV = nRT$  : elle traduit l'absence totale d'interaction entre les molécules du gaz quelle que soit la pression. Un gaz parfait est un gaz AVEUGLE.

Notre but ici est d'exprimer le potentiel chimique  $\mu^*$  d'un gaz parfait PUR\* en fonction des paramètres du système, en l'occurrence P et T. ( on enlève l'indice i, car gaz pur unique )

Nous avons montré :  $\left( \frac{\partial \mu^*(T,P)}{\partial P} \right)_T = V_m$  or  $RT = PV_m$  (eq des gaz parfaits appliquée à une mole de gaz)

$$\Leftrightarrow V_m = \frac{RT}{P}$$

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

à T = c<sup>te</sup> :

$$\Leftrightarrow \left( \frac{d\mu^*_T(P)}{dP} \right) = \frac{RT}{P} \Leftrightarrow d\mu^*_T(P) = \frac{RT}{P} \cdot dP \Leftrightarrow \mu^*_T(P) - \mu^*_T(P^\circ) = RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$\Leftrightarrow \mu^*_T(P) = \mu^*_T(P^\circ) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad \begin{array}{l} \text{intégration entre} \\ P \text{ et } P^\circ \end{array}$$

Or  $P^\circ$  est choisie égale à 1 Bar, il s'agit donc de la pression standard : Si  $P=P^\circ$ ,  $\mu^*_T(P) = \mu^*_T(P^\circ)$  alors que le gaz est pur, c'est-à-dire dans son état standard.

$\mu^*_T(P^\circ)$  est alors appelé potentiel standard à T noté  $\mu^\circ(T)$ .

Le potentiel chimique s'exprime donc par rapport au potentiel standard, qui devient la **référence** de l'échelle des potentiels :

$$\mu^\circ(T) \text{ est appelé potentiel standard de référence à T}$$

$$\mu^*(T,P) = \mu^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \quad \text{où } P^\circ = 1 \text{ Bar}$$

$\frac{P}{P^\circ}$  est l'**ACTIVITE** du gaz étudié notée **a**.

à partir des corps simples qui le compose

➤ **Mélange de gaz parfaits**

Dans l'hypothèse gaz parfait cette relation est autant valable avec le gaz pur qu'avec un mélange de gaz parfaits : dans ce cas P doit être prise égale à  $P_i$  pression partielle du gaz dans le mélange. L'activité d'un gaz parfait dans un mélange est donc

$$a_i = \frac{P_i}{P^o}$$

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^o(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^o}$$

### 3-C LES EXPRESSIONS DES POTENTIELS CHIMIQUES DANS LES ETATS CONDENSES

On appelle états condensés des états LIQUIDES ou SOLIDES.

Ces états condensés peuvent être des états où les espèces sont PURES (solides ou liquides), ou alors en MELANGE (solides ou liquides).

Dans le cas des MELANGES, on considèrera deux types de mélanges : les mélanges solides ou liquides IDEAUX et les mélanges liquides SOLUTE / SOLVANT, où le soluté est « infiniment » dilué, dans l'eau, en général.

Pour tous les états condensés, le potentiel chimique d'un constituant d'un système condensé est :

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

où  $a_i$  est l'activité de l'espèce i dans le système condensé

où  $\mu_i^{\text{réf}}(T, P)$  est le potentiel chimique de référence de l'espèce i.

Le potentiel chimique de référence est le potentiel chimique de l'espèce lorsque son activité vaut 1. Cela signifie que l'on exprime le potentiel chimique, par comparaison / modification par rapport à un état de référence arbitraire, pour lequel, son activité vaut 1.

#### Définition des activités selon les états :

Pour un mélange condensé idéal quelconque :  $a_i = X_i$  = fraction molaire de i dans le mélange condensé

☞ Quand le composé est PUR (liquide\* ou solide\*),  $a_i = X_i = 1 \Rightarrow \mu_i^*(T, P) = \mu_i^{\text{réf}}(T, P)$

☞ On dit alors que l'état de référence est le **corps PUR**.

Pour un soluté « infiniment » dilué :  $a_i = \frac{C_i}{C^o}$  où  $C_i$  est la concentration du soluté en solution

☞ Quand la concentration du soluté vaut  $C_i = C^o = 1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \mu_i(T, P)[1 \text{ mol.L}^{-1}] = \mu_i^{\text{réf}}(T, P)$

☞ On dit que l'état de référence du soluté est le soluté dans une solution molaire, dans un environnement identique à celui qu'il aurait à **dilution infinie** (ie un soluté « aveugle ») .... Cet état de référence n'a pas d'existence réelle, c'est un état de référence hypothétique... peu importe ! On résume en parlant de référence « à dilution infinie ».

Pour un solvant d'une solution « infiniment » diluée :  $a_i = 1$

☞ Cela revient à considérer le solvant comme s'il était pur, malgré la présence du soluté. Pour le solvant, l'état de référence est le corps pur\*.

Pour les mélanges à l'état liquide, on peut jongler entre les 2 références pour l'espèce « dissoute » : soit référence « à dilution infinie », en considérant l'autre composé comme un solvant, soit référence « au corps pur » pour tous les constituants du mélange.

☞ Selon la référence choisie, la valeur numérique du potentiel de référence est DIFFERENTE. On pourra noter le potentiel de référence  $\mu_i^{\text{réf } \infty}(T, P)$  ou  $\mu_i^{\text{réf } *}(T, P)$  selon le choix effectué pour réf « à dilution infinie » pour réf « au corps pur »

dans certains exercices pointus la distinction est nécessaire... rare !

➤ Expression du potentiel de référence  $\mu_i^{\text{réf}}(T, P)$  selon la pression :

On rappelle que  $\left(\frac{\partial \mu_i(T, P)}{\partial P}\right)_T = V_{m_i}(T)$

En conséquence, à une **température fixée T** :  $\left(\frac{d\mu_{i,T}^{\text{réf}}(P)}{dP}\right) = V_{m_i}(T) \Rightarrow d\mu_{i,T}^{\text{réf}}(P) = V_{m_i}(T) \cdot dP$

Or, pour un corps CONDENSE, le volume molaire  $V_{m_i}(T)$  est très peu dépendant de la pression, donc peut être considéré comme une constante, contrairement au cas des gaz (voir démo précédente du pot chimique d'un gaz)

Donc en intégrant entre  $P^\circ$ , pression standard = 1 bar et  $P$ , pression constante, avec  $V_{m_i}(T) = \text{Cte}$  :

$$\mu_{i,T}^{\text{réf}}(P) - \mu_{i,T}^{\text{réf}}(P^\circ) = V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ) \Leftrightarrow \mu_{i,T}^{\text{réf}}(P) = \mu_{i,T}^{\text{réf}}(P^\circ) + V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$$

Or l'état standard d'un corps condensé est défini comme l'état de ce corps, pris PUR, sous un bar.

Ainsi  $\mu_{i,T}^{\text{réf}}(P^\circ) = \mu_i^\circ(T) = \text{potentiel chimique standard de } i \text{ à la température } T$

De sorte que :  $\mu_{i,T}^{\text{réf}}(P) = \mu_i^\circ(T) + V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$

Or  $V_{m_i}$  est TRES faible en USI (de l'ordre du  $\text{cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$ ), de sorte que pour des pressions « ordinaires », proches de la pression standard, le terme  $V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$  est négligeable par rapport à  $\mu_i^\circ(T)$ .

Ainsi, dans de très nombreux cas :  $\mu_{i,T}^{\text{réf}}(P) = \mu_i^\circ(T) + V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ) \approx \mu_i^\circ(T)$

Et alors :  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ) + RT \ln(a_i)$

Devient  $\mu_i(T, P) \approx \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$

En référence « à dilution infinie » la notion de volume molaire à dilution infini n'ayant que peu de sens, on considèrera toujours que  $\mu_i^{\text{réf} \infty}(T, P) = \mu_i^{\circ \infty}(T)$

En référence « au corps pur » se rappeler que  $\mu_i^{\text{réf}^*}(T, P) \approx \mu_i^{\circ^*}(T)$ ... il faudra parfois se méfier et s'adapter aux conditions de l'étude faite : Si l'étude considère justement une influence de la pression, NE PAS négliger le terme  $V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$

3-D LE FORMULAIRE RESUME DES EXPRESSIONS DU POTENTIEL CHIMIQUE

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

	$\mu_i^{\text{réf}}(T, P)$	Activité $a_i$
GAZ	$\mu_i^\circ(T)$	$\frac{P_i}{P^\circ}$ $\Delta$ pas $V_m(P - P^\circ)$ !
Mélange condensé (réf corps pur $^*$ )	$\mu_i^{\circ^*}(T) + V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$ $\approx \mu_i^{\circ^*}(T)$	$X_i$
Solvant (réf corps pur $^*$ )	$\mu_i^{\circ^*}(T)$	1
Soluté (réf dilution infinie $^\infty$ )	$\mu_i^{\circ \infty}(T)$	$\frac{c_i}{c^\circ}$

Ou  $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$  sauf pour influence de  $P$  en condensé  $\Rightarrow$  rajouter  $V_{m_i}(T) \cdot (P - P^\circ)$

**ATTENTION** : la valeur de  $\mu^\circ$  dépend de l'état physique de l'espèce :  $\mu^{\circ\text{solide}} \neq \mu^{\circ\text{liquide}} \neq \mu^{\circ\text{dissous}}$  .

On rappelle que le potentiel chimique est une énergie, pour un constituant  $i \Rightarrow$

**Si un constituant a un potentiel chimique plus faible qu'un autre, cela veut dire qu'il est plus stable.**

Comparer des potentiels chimiques, c'est comparer la stabilité intrinsèque de chaque espèce. Cette comparaison peut se faire pour des espèces pures, ou pour des espèces en mélange.

Grâce à ces expressions, nous avons dorénavant tous les outils pour étudier évolution et équilibre des différents types de systèmes, études menées dans les 2 chapitres suivants.

**Exercices 7 à 9** : maîtriser le second principe, les identités remarquables, les expressions de  $G$ ,  $dG$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta_r G$ ,  $\mu$ . Exploiter la condition d'équilibre à l'aide des expressions développées par les potentiels chimiques.