

Grandeurs molaires partielles – Potentiel chimique

T1 – Thermochimie – Chapitre 1

I. Mélange

Mélange : ensemble d'espèces chimiques.

Homogène : 1 phase / **Hétérogène** : plusieurs phases.

II. Paramètres de composition

Paramètre de composition : grandeur intensive permettant de caractériser les proportions des différents constituants d'un mélange homogène.

Fraction molaire	Pression partielle	Fraction molaire	Concentration
$x_i = \frac{n_i}{n}$ phase condensée $y_i = \frac{n_i}{n}$ gaz	$P_i = y_i P$	$w_i = \frac{m_i}{m}$	$c_i = \frac{n_i}{V}$

III. Grandeurs molaires partielles

$$X_m = \frac{X}{n} \text{ pour un corps pur à } T, P$$

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$X = \sum n_i \bar{X}_i$$

Remarque : Pour un mélange idéal (GP ou constituants proches), on a $\bar{H}_i, \bar{U}_i, \bar{V}_i = X_m$

IV. Potentiel chimique

1. Potentiel et énergie de Gibbs

$$\boxed{\mu_i = \bar{G}_i} \quad G = \sum n_i \mu_i \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) = -\frac{H}{T^2} \quad SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0$$

Gibbs-Helmholtz Gibbs-Duhem

2. Influence de T et P

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} \quad \text{et} \quad \bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_{j \neq i}} \Rightarrow \begin{array}{ll} \text{corps cond. :} & T, P \text{ peu influents} \\ \text{gaz :} & T, P \text{ très influents} \end{array}$$

$$V_{m,cd} \ll V_{m,gaz} \quad \bar{S}_{i,s} < \bar{S}_{i,l} \ll \bar{S}_{i,gaz}$$

3. Potentiels chimiques

GP pur	GP en mélange	Soluté	Solide ou liquide en mélange	Solide ou liquide pur
$a_i = \frac{P}{P^0}$	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$ ou $\gamma_i \frac{c_i}{c^0}$	$a_i = x_i$ ou $\gamma_i x_i$	$a_i = 1$
$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$		$\mu_i^0(T) = \mu_i(T, P^0)$		$\mu_i = \mu_i^0 + V_m(P - P^0)$

4. Intérêt

A l'équilibre, on a $G = \sum n_i \mu_i$ minimal si $P_{ext} = cst.$

V. Variance

1. Définitions

Facteur d'équilibre : paramètres intensif dont la modification entraine un déplacement ou une rupture de l'équilibre du système.

Variance : Nombre de facteurs d'équilibre qu'il est nécessaire et suffisant de fixer pour déterminer entièrement l'état d'équilibre du système.

2. Calcul direct

$$v = \text{nbr facteur d'eq} - \text{nbr relations les liants}$$

3. Règle de Gibbs

$$v = N + 2^* - Re - \varphi - q$$

N : nombre de constituants à l'équilibre

2^* : nombre de fact. d'eq. parmi T et P

Re : nombre de réactions

φ : nombre de phases à l'équilibre.

q : nombre de relations entre fractions molaires liés aux c.i.