1. Thermodynamique chimique

1. Premier et second principes appliqués à la chimie

1.1. Description d'un système thermodynamique

Système et Univers

La thermodynamique a pour objectif l'étude de l'échange d'énergie et de matière entre certaines parties de l'Univers.

L'Univers est l'ensemble de l'espace et de la matière accessible à notre connaissance. Nous privilégions parfois l'étude d'une partie de l'Univers, que nous appellerons système. Le reste de l'Univers est l'extérieur du système.

Un système peut *a priori* échanger matière et énergie avec le reste de l'Univers :

- un **système isolé** n'échange ni matière ni énergie.
- un **système fermé** n'échange pas de matière mais peut échanger de l'énergie.
- un **système ouvert** peut échanger matière et énergie avec l'extérieur.

Il existe plusieurs façons d'échanger de l'énergie :

- par **transfert thermique** (flamme, résistance chauffante) ;
- par travail des forces de pression appelé **transfert mécanique** (le système est, par exemple, un gaz contenu dans un récipient de volume variable et un opérateur extérieur exerce une force qui se traduit par une diminution de volume) ;
- par travail des forces électriques appelé **transfert électrique** (charge d'un condensateur qui stocke sous forme d'énergie électrostatique l'énergie délivrée par un générateur) ;
- par **transfert électromagnétique** (tout ou partie d'un rayonnement électromagnétique incident est transféré à la matière).

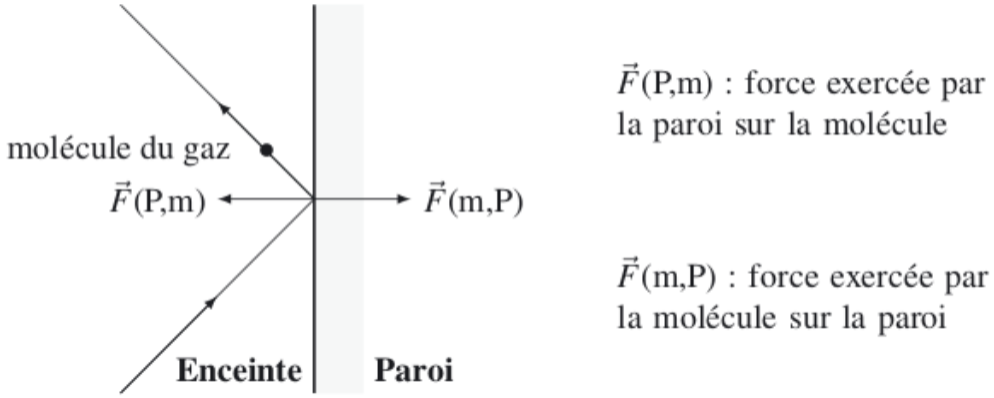
Variables d'état et fonctions d'état

La thermodynamique est une branche de la physique qui reconnaît que le comportement collectif d'un très grand nombre de particules (dont l'ordre de grandeur est celui de la constante d'*AVOGADRO* soit $10^{23}\ mol^{-1}$) est en partie décrit par un très faible nombre de variables (quelques unités) :

- le **volume**, c'est l'espace occupé par le système étudié ;
- La **quantité de matière**, c'est une mesure du nombre de particules contenues dans le système ;
- la **pression** ;
- la **température**.

Description microscopique de la pression

La description microscopique de l'existence de la grandeur pression s'explique par le fait que les particules de fluide n'occupent pas de position fixe dans l'espace. Ceci se traduit par une action mécanique de ces particules sur les parois. Les particules de fluide qui rebondissent sur la paroi subissent donc une force et, selon le principe de l'action et de la réaction, exercent une force sur celle-ci.



Échange de quantité de mouvement entre une molécule de gaz et la paroi

Dans le référentiel lié à la paroi, si le fluide n'a pas de mouvement macroscopique par rapport à la paroi, la contrainte exercée est normale à la paroi et, en l'absence de viscosité, la pression s'identifie à la force par unité de surface exercée sur la paroi.

La pression est une grandeur mesurable au moyen d'un manomètre.

La pression est une grandeur thermodynamique, c'est-à-dire liée au fait que le système est constitué d'un très grand nombre de particules et que la grandeur pression résulte d'une moyenne statistique des échanges de quantité de mouvement pour de très nombreux chocs. Cette description microscopique justifie le mot pression cinétique parfois rencontré pour décrire ce phénomène.

Fonctions d'état

L'étude thermodynamique des systèmes nécessite d'introduire des fonctions qui dépendent des paramètres d'état. Ces fonctions sont appelées **fonctions d'état**. Les variations de ces fonctions dépendent de la variation des variables d'état.

Extensivité et intensivité

Il est utile, en thermodynamique, de classer les grandeurs caractéristiques d'un système en deux catégories : les grandeurs **extensives** et les grandeurs **intensives**.

Une grandeur extensive est proportionnelle à la quantité de matière contenue dans le système (masse et volume par exemple).

Une grandeur intensive est indépendante de la quantité de matière du système (la température et la pression par exemple).

1.2. Rappels sur les fonctions à plusieurs variables

La plupart des systèmes thermodynamiques sont décrits par des grandeurs qui dépendent de plusieurs variables. Il est donc nécessaire d'avoir quelques connaissances sur les propriétés mathématiques des fonctions à plusieurs variables, en particulier sur leur comportement différentiel. Les deux notions à maîtriser sont celles de différentielle et de dérivée partielle.

Différentielle et dérivée partielle

Considérons une fonction $f(x, y, z)$ des variables x, y et z.

La différentielle df de cette fonction s'écrit :

$$df = f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Qualitativement, la différentielle df de la fonction $f(x, y, z)$ est la petite (infinitésimale) variation de la grandeur f quand on fait varier simultanément les variables x, y et z de façon infinitésimale de dx, dy et dz.

La grandeur $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ est appelée dérivée partielle de la fonction f par rapport à la variable x, les autres variables dont la fonction dépend sont bloquées. Ces variables sont indiquées en indice (ici y et z).

Exemple

Considérons la fonction qui, à un point M de l'espace affine, repéré par ses coordonnées cartésiennes, associe sa distance au point origine. Cette fonction s'écrit :

$$f(M) = f(x, y, z) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

Pour calculer la dérivée partielle $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$, on considère les grandeurs y et z comme des constantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{1}{2}\frac{2x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Nous avons de façon similaire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

et la différentielle df s'écrit :

$$df = \frac{xdx + ydy + zdz}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

Théorème de SHWARZ

Si la fonction admet des dérivées secondes croisées, les dérivées croisées ont un sens et le résultat ne dépend pas de l'ordre dans lequel on effectue la dérivation, soit :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\right)_{x,z}$$

dans le cas du couple de variables (x, y) valable aussi pour les variables (y, z) et (x, z).

Ainsi, si nous écrivons une différentielle sous la forme :

$$df \ = \ P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz$$

les fonctions P, Q et R vérifient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{y,z} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial R}{\partial x}\right)_{y,z} \qquad \left(\frac{\partial Q}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial R}{\partial y}\right)_{x,z}$$

La différentielle df d'une fonction d'état vérifie le théorème de SCHWARZ.

1.3. Premier principe de la thermodynamique

Ce principe traduit le principe de conservation de l'énergie.

Énoncé

Le premier principe de la thermodynamique postule l'existence, pour tout système, d'une variable extensive E appelée énergie, qui est conservée lorsque le système est isolé.

Il est utile de distinguer trois contributions à l'énergie :

$$E \ = \ E_{cin} + \ E_{pot} + U$$

- E_{cin} désigne l'**énergie cinétique macroscopique** du système : elle est donc liée au choix du référentiel d'étude ;
- E_{pot} désigne l'**énergie potentielle macroscopique** du système. C'est, par exemple, l'énergie potentielle de gravitation ;
- la grandeur U désigne les énergies cinétique et potentielle microscopiques dues aux particules constitutives de la matière. Chaque particule est en mouvement et possède donc une énergie cinétique ; les différentes particules sont soumises éventuellement à des forces de la part des autres particules (dans un solide, dans un gaz réel). L'énergie potentielle dont dérivent ces forces d'interaction contribue à la grandeur U appelée **énergie interne**.

Expression différentielle

Lorsque le système n'est pas isolé, le transfert d'énergie au système se traduit par une variation de l'énergie E. Ce transfert peut se traduire par une contribution des termes E_{cin} et E_{pot}, ou par variation de l'énergie interne U.

Nous nous placerons désormais dans le cas où l'apport d'énergie se traduit par la seule variation de U.

Il existe différentes formes d'énergie s'échangeant entre le système et le milieu extérieur :

- **Transfert mécanique** (travail des forces pressantes du milieu extérieur)

$$\delta W = -p_{ext} dV$$

- **Transfert thermique** (chaleur)
- **Autres formes d'énergie**

  Des systèmes thermodynamiques peuvent échanger d'autres formes d'énergie avec l'extérieur. Nous noterons $\delta W'$ ces contributions élémentaires à la variation de l'énergie interne.

  Par exemple, si le système étudié est une pile connectée à un générateur de force électromotrice $E_{gén}$, le travail élémentaire fourni par le générateur au système lorsque la charge traversée est dq est :

$$\delta W' = E_{gén} dq$$

L'expression différentielle du premier principe s'écrit donc :

$dU = \delta W + \delta Q + \delta W'$ pour une transformation infinitésimale

et $\Delta U = W + Q + W'$ pour une transformation non-infinitésimale.

Les différentes notations doivent être utilisées à bon escient :

- la notation d est réservée à la différentielle d'une fonction d'état. dX représente la variation infinitésimale d'une grandeur X qui est une fonction d'état ;
- la notation δ représente la variation infinitésimale d'une grandeur qui n'est pas une fonction d'état (transfert mécanique, transfert thermique) ;
- la notation Δ représente la variation non infinitésimale d'une fonction d'état (entre un état initial et un état final) ;
- la notation $\partial\ /\ \partial x$ est réservée à la dérivée partielle de la fonction d'état par rapport à la variable x (il faut préciser la ou les variables bloquées lors de cette opération). Ce n'est pas un infiniment petit.

1.4. Second principe de la thermodynamique

C'est un **principe d'évolution** qui rend compte de l'évolution des systèmes thermodynamiques (sous des contraintes extérieures fixées) vers des états particuliers appelés états d'équilibre.

Énoncé

Pour tout système isolé, il existe une fonction d'état extensive qui ne peut que croître. Cette grandeur, notée usuellement S, est appelée entropie.

Les états d'équilibres des systèmes isolés sont ceux correspondant à l'entropie maximale. On admettra que l'ensemble de l'Univers est isolé et qu'il suffit, pour étudier un système non isolé d'appliquer le principe précédent à l'ensemble :

$$\{ système \cup extérieur \} = Univers$$

Expression différentielle

Soit un système fermé en contact avec l'extérieur. La variation infinitésimale d'entropie du système s'écrit comme la contribution de deux termes :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$ est l'**entropie d'échange**, due à l'existence de transferts thermiques :

$$\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

où δQ est le transfert thermique reçu à travers la paroi limitant le système de l'extérieur et T_{ext}, la température de cette frontière.

Le terme d'entropie d'échange est de signe quelconque.

La **création d'entropie** $\delta_i S$ est positive ou nulle (l'égalité correspond aux transformations réversibles) :

$$\delta_i S \geq 0$$

Transformations quasi-statiques, transformations réversibles

La thermodynamique que nous étudions ici est essentiellement une théorie des états d'équilibre et des transformations qui font passer le système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final après modification de contraintes extérieures où d'un état initial hors équilibre vers un état final d'équilibre.

Parmi toutes les transformations possibles, certaines sont particulièrement importantes : il s'agit des transformations quasi-statiques et des transformations réversibles :

- **transformations quasi-statiques** : une transformation quasi-statique est une transformation au cours de laquelle le système passe par une suite d'états d'équilibre infiniment proches avec le milieu extérieur ;
- **transformations réversibles** : un système subit une transformation réversible s'il revient à son état initial quand on décrit une transformation quasi-statique suivie de la transformation quasi-statique décrite dans le sens opposé.

Ces deux définitions sont illustrées et éclairées par les exemples suivants.

Transformations mécaniquement irréversibles

Soit un cylindre placé dans un champ de pesanteur, d'axe vertical et fermé par un piston mobile de masse m_0, se déplaçant sans frottement. Le cylindre contient un gaz parfait. Les parois du cylindre et le piston sont supposés athermanes (pas de transfert thermique).

a) transformation irréversible par modification brutale d'une contrainte extérieure

b) transformation réversible par modification quasi-statique d'une contrainte extérieure

Soit p_0 la pression extérieure, la pression initiale dans le cylindre est donc :

$$p_1 = p_0 + \frac{m_0 g}{S}$$

On pose en une fois une masse m sur le piston. À l'évidence, la transformation n'est pas quasi statique car au début de la transformation, la pression intérieure est p_1 tandis que la pression extérieure est p_2 avec :

$$p_2 = p_1 + \frac{mg}{S}$$

La différence entre les deux pressions se traduit par l'existence d'une force non infinitésimale qui se traduit par une accélération du piston.

Transformations thermiquement irréversibles

Un bloc métallique porté à une température uniforme T_1 est plongé dans de l'eau de température uniforme T_0. Le système évolue vers la température uniforme T_2. Cette évolution est non quasi-statique (donc non réversible) car il y a une différence non infinitésimale de température à la frontière système / extérieur.

Transformations réversibles

Pour effectuer une transformation réversible, la condition nécessaire qui doit être remplie est le caractère quasi-statique de la transformation.

- Dans le cas de la masse posée sur le piston, effectuer la transformation de façon quasi statique, c'est ajouter des incréments de masse dm tels que $dm \,/\, m_0 \ll 1$ avec $\sum dm \;=\; m$.
- Dans le cas du bloc métallique porté à la température finale T_2, il est possible d'imaginer une façon d'agir qui serait réversible : considérons un très grand nombre de thermostats de températures infiniment proches, le premier étant à la température T_1 et le dernier à la température T_2. La transformation qui porte le bloc métallique de T_1 à T_2 s'effectue par la plongée dans les thermostats successifs. Cette fois-ci, la différence de température entre le système et l'extérieur est un infiniment petit ($dT \,/\, T \;\ll\; 1$). Il suffit d'inverser le sens de parcours des thermostats pour revenir à l'état initial.

Dans les propositions précédentes, les modèles de transformations réversibles proposés apparaissent clairement comme des situations limites où l'écart des paramètres (entre la valeur du paramètre du système et le paramètre correspondant de l'extérieur) est infiniment petit (dm tend vers 0, dT tend vers 0). Ces modèles sont donc des situations idéales qui ne sont jamais rigoureusement atteintes dans les situations réelles. Il n'en demeure pas moins que ces transformations permettent de calculer des variations de fonctions d'état, variations qui ne dépendent pas du chemin suivi.

Il est important de se convaincre qu'une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible. Prenons pour illustrer cette affirmation le cas d'un ressort dont une extrémité est fixe et l'autre soumise à l'action d'un opérateur qui exerce une force de module f.

Envisageons une transformation quasi statique qui porte le module de la force de f_1 à f_2. Tant que le ressort reste dans son domaine d'élasticité, le retour à la contrainte extérieure f_1 se traduit par un retour à l'état initial. En revanche, si au cours de la transformation, on sort du domaine d'élasticité, le retour à f_1 ne rend pas le système à son état initial, même si la transformation est réalisée de manière quasi statique.

De façon générale, les phénomènes dissipatifs (frottements visqueux, frottements solides, effet JOULE, etc.) et d'hystérésis sont source d'irréversibilité. Une transformation irréversible se traduit par l'existence d'une contribution $\delta_i S$ à la variation d'entropie : la variation de l'entropie du système ne se limite pas au seul terme d'échange.

Nous verrons par la suite que la réaction chimique est aussi source d'irréversibilité quand l'avancement de la réaction n'est pas contrôlable à chaque instant de l'évolution par l'opérateur.

En résumé, la création d'entropie est liée soit à une évolution non quasi statique d'un paramètre, soit à l'existence de phénomènes dissipatifs ou d'hystérésis.

1.5 Les fonctions d'état utilisées

Énergie interne et entropie

Il existe, dans la plupart des situations, au moins deux formes de transfert d'énergie qui sont :

- le transfert mécanique dû aux forces de pression : $\delta W = -p_{ext}dV$
- le transfert thermique δQ.

Le premier principe s'écrit alors : $dU = \delta Q - p_{ext}dV$

Dans le cas où le système est un générateur ou une pile électrique, nous ajouterons le travail électrique :

$$\delta W' = E_{gén}dq < 0$$

où $E_{gén}$ est la force électromotrice du générateur (ou de la pile) et $dq < 0$ correspond à la charge qui entre par la borne positive. Dans ce cas, le premier principe s'écrit :

$$dU = \delta Q - p_{ext}dV + E_{gén}dq$$

L'application du second principe permet d'écrire :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \delta_i S$$

Il est important de noter que les grandeurs « énergie interne » et « entropie » sont supposées définies même en dehors de l'équilibre.

Autres fonctions rencontrées

Pour des raisons qui apparaîtront clairement lors de l'étude de l'évolution des systèmes sous contraintes extérieures, il est utile d'introduire les fonctions suivantes :

- H : enthalpie $H = U + pV$;
- F : énergie libre ou énergie de HELMHOLTZ $F = U - TS$;
- G : enthalpie libre ou énergie de GIBBS $G = H - TS$.

Caractère extensif des fonctions U, S, H, V, F et G

Les fonctions énergie interne et entropie sont extensives. Le volume d'un système est aussi une fonction extensive. Le produit d'une fonction extensive par une fonction intensive (par exemple la température, la pression) est aussi une fonction extensive. Donc les fonctions enthalpie, énergie libre et enthalpie libre sont aussi des fonctions d'état extensives.

Notion de potentiels thermodynamiques

Énergie potentielle

La notion d'énergie potentielle a été introduite en mécanique. Lorsque le travail des actions mécaniques résultant d'une transformation (modification de la position géométrique du système) est indépendant du chemin suivi (cas des actions conservatives), il est possible d'exprimer le travail des actions mécaniques $\delta W_{méca}$ comme l'opposée de la variation d'une fonction scalaire de l'espace appelée énergie potentielle, notée E_p selon :

$$\delta W_{méca} = -dE_p$$

Les positions d'équilibre mécanique correspondent alors aux paramètres géométriques autorisant les *extrema* d'énergie potentielle compatibles avec les contraintes imposées.

On appellera **potentiel thermodynamique** une fonction d'état qui, pour certaines contraintes imposées par l'opérateur extérieur, tend vers une valeur minimale lorsque le système atteint l'équilibre thermodynamique.

Il est nécessaire de classer les variables définissant le système en deux catégories :

- les variables qui peuvent être fixées de l'extérieur, comme la température, la pression, le volume, et éventuellement, au moins de façon théorique l'entropie ;
- les variables internes au système qui peuvent évoluer. Le cas qui sera couramment rencontré est l'avancement d'une réaction chimique se déroulant dans le système.

Le choix du potentiel thermodynamique correspondant aux variables extérieures imposées permet donc de prédire l'évolution du système lors de la variation spontanée de la (ou des) variable(s) interne(s).

Cas d'un système évoluant à entropie et volume constants

L'écriture différentielle des deux principes conduit à :

$$\delta Q = T_{ext}(dS - \delta_i S)$$

$$dU = T_{ext}dS - p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S$$

Pour un système évoluant à S et V fixés, $dS = 0$ et $dV = 0$. Ce qui donne :

$$dU = -T_{ext}\delta_i S$$

Le second principe impose :

$$\delta_i S \geq 0$$

et donc lors de l'évolution du système, U décroît. L'évolution est terminée, c'est-à-dire l'équilibre est atteint lorsque U est minimale.

Cas d'un système évoluant à entropie et pression constantes

Il est souhaitable ici d'utiliser le caractère constant de la pression à la place de la valeur constante du volume. Afin de trouver la fonction qui joue désormais le rôle équivalent de l'énergie interne dans le cas d'une évolution à entropie et volume fixés, il est logique d'introduire l'**enthalpie** dont la différentielle s'écrit :

$$dH = d(U + pV) = dU + Vdp + pdV$$

Dans le cas d'un système évoluant à pression extérieure fixée :

$$p = p_{ext} = constante$$

Nous en déduisons :

$$dH = T_{ext}dS - p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S + Vdp + pdV$$

soit :

$$dH = T_{ext}dS - p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S + Vdp + p_{ext}dV$$

$$dH = T_{ext}dS - T_{ext}\delta_i S + Vdp$$

Pour un système évoluant à entropie constante et à pression constante, $dS = 0$ et $dp = 0$. Nous en déduisons la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = -T_{ext}\delta_i S$$

Le caractère positif ou nul du terme de création d'entropie impose donc que l'évolution du système dont la pression et l'entropie sont constantes s'effectue à enthalpie décroissante ($dH \leq 0$).

L'équilibre est atteint lorsque l'enthalpie est minimale. L'évolution à pression extérieure constante avec égalité de la pression extérieure avec la pression intérieure implique que la transformation est une succession d'équilibres mécaniques.

Cas d'un système évoluant à volume et température constants

Introduisons l'**énergie libre** du système et sa différentielle :

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT$$

$$dF = T_{ext}dS - p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S - TdS - SdT$$

Comme par hypothèse le système évolue à température constante égale à celle de l'extérieur ($T = T_{ext}$ et $dT = 0$), il vient :

$$dF = -p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S$$

Comme le système évolue à volume constant ($dV = 0$) :

$$dF = -T_{ext}\delta_i S$$

L'énergie libre F est donc minimale lorsque le système atteint l'état d'équilibre pour un système évoluant à volume et température constants.

Cas d'un système évoluant à température et pression fixées

Introduisons **l'enthalpie libre** G définie par :

$$G = U + pV - TS$$

et dont la différentielle s'écrit :

$$dG = d(U + pV - TS) = T_{ext}dS - p_{ext}dV - T_{ext}\delta_i S + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

En tenant compte de l'évolution à température constante ($dT = 0$) égale à celle de l'extérieur ($T = T_{ext}$) et à pression constante ($dp = 0$) égale à celle de l'extérieur ($p = p_{ext}$),P expression de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = -T_{ext}\delta_i S$$

L'application du second principe dans ces conditions montre que l'évolution d'un système sous pression et température fixées s'effectue avec décroissance de l'enthalpie libre. L'évolution à température extérieure constante avec égalité de la température extérieure avec la température intérieure implique que la transformation est une succession d'équilibres thermiques.

Cas d'un système isolé

Ce cas, qui correspond en général à des contraintes extérieures rarement rencontrées pour des systèmes chimiques en évolution, se traite de façon très simple. En l'absence de transfert thermique, la variation d'entropie se limite au terme de création :

$$dS = \delta_i S$$

Le second principe montre que dans ces conditions l'entropie croît et la fonction $-S$ est donc minimale à l'équilibre.

2. Le potentiel chimique du corps pur

2.1. Description thermodynamique d'un corps pur

Quantité de matière

Une propriété importante d'un système est la quantité de matière qu'il contient. L'unité de quantité de matière du système international est la **mole** (symbole : mol) et fait partie des sept grandeurs fondamentales.

La constante d'AVOGADRO, notée N_A, est égale au nombre d'atomes de carbone contenus dans $12\ g$ de carbone ${}^{12}_{6}C$. Une mole d'une espèce chimique donnée est constituée de N_A constituants élémentaires (atomes, molécules, ions ou association d'ions).

Grandeurs molaires

Soit Y une grandeur extensive quelconque (par exemple U, S, V, F, G, H). Cette grandeur Y est proportionnelle à la quantité de matière du système lorsque celui-ci ne comporte qu'un seul constituant.

Soit n la quantité de matière du système. Il est possible de construire pour une grandeur extensive Y quelconque, une grandeur intensive Y_m associée (grandeur molaire) définie par :

$$Y_m = \frac{Y}{n}$$

Exemple

Un gaz parfait, dont l'équation d'état est $pV = nRT$, est de volume molaire :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

soit à $T = 298\ K$ et sous la pression $p = 1\ bar$:

$$V_m = \frac{8{,}314 \times 298}{10^5} = 24{,}8.10^{-3}\ m^3.mol^{-1} = 24{,}8\ L.mol^{-1}$$

L'eau liquide a, en revanche, un volume molaire de $18.10^{-3}\ L.mol^{-1}$, soit un milieu environ mille fois plus dense.

Variables d'état

Une fois précisée la quantité de matière présente dans le système à un seul constituant, de quelle information est-il nécessaire de disposer pour connaître le comportement thermodynamique du système ?

Cela revient à connaître les **variables d'état** définissant le système.

Deux variables intensives sont en général suffisantes pour décrire les propriétés thermodynamiques de la plupart des corps purs usuels, en tout cas ceux utilisés dans la plupart des réactions chimiques. Ces deux variables peuvent être, par exemple, la **température** et la **pression**. Ces deux paramètres intensifs correspondent aux deux formes d'énergie qu'échangent la plupart des systèmes avec l'extérieur : transfert thermique et transfert mécanique.

Variables canoniques associées à une fonction d'état

Soit dU la variation infinitésimale de l'énergie interne entre deux états d'équilibre infiniment proches. En l'absence d'hystérésis et de phénomènes dissipatifs, cette variation infinitésimale s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q_{rév} + \delta W_{rév} = TdS - pdV$$

Afin de s'affranchir du caractère extensif des variables U, S et V, divisons par n, la quantité de matière du système :

$$\frac{dU}{n} = T\frac{dS}{n} - p\frac{dV}{n}$$

soit :

$$dU_m = TdS_m - pdV_m$$

$$T = \left(\frac{\partial U_m}{\partial S_m}\right)_{V_m} \quad \text{et} \quad p = -\left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_{S_m}$$

Les variables S_m et V_m, sont appelées **variables canoniques** (ou variables naturelles) associées à la grandeur énergie interne molaire U_m.

La donnée de $U_m(S_m, V_m)$ contient l'ensemble de l'information thermodynamique relative au corps pur étudié.

Pour l'**énergie libre** :

$$F = U - TS$$

ce qui donne pour les grandeurs molaires associées :

$$F_m = U_m - TS_m \quad \text{et donc :} \quad dF_m = dU_m - TdS_m - S_m dT$$

$$dF_m = -pdV_m - S_m dT$$

L'énergie libre molaire a donc les variables canoniques V_m, et T.

Pour l'**enthalpie** :

$$H = U + pV \qquad H_m = U_m + pV_m$$

$$dH_m = TdS_m - pdV_m + pdV_m + V_m dp = TdS_m + V_m dp$$

L'enthalpie molaire a donc les variables canoniques S_m et p.

Pour **l'enthalpie libre** :

$$G = U + pV - TS \quad \text{et} \quad G_m = U_m + pV_m - TS_m$$

Ainsi la différentielle de l'enthalpie libre molaire s'écrit :

$$dG_m = dU_m + pdV_m + V_m dp - TdS_m - S_m dT = V_m dp - S_m dT$$

Seule l'enthalpie libre a ses deux variables canoniques qui ne sont que des grandeurs intensives : la température et la pression.

2.2 Cas d'un système ouvert

Introduction au potentiel chimique du corps pur

Jusqu'à présent, seuls les systèmes fermés, sans réaction chimique, ont été étudiés.

Si le système est ouvert (sans réaction chimique), le fait d'étudier une grandeur extensive qui dépend obligatoirement de la quantité de matière du système invite à considérer celle-ci comme une nouvelle variable à laquelle il sera logique d'associer une variable intensive conjuguée.

Pour un système à un seul constituant (corps pur) pouvant échanger de la matière avec l'extérieur, le potentiel chimique, noté usuellement μ^* pour un corps pur, traduit le caractère extensif de la fonction d'état énergie interne. Il est défini de la façon suivante :

$$dU = TdS - pdV + \mu^* dn$$

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

où n est la quantité de matière contenue dans le système. Par définition, le potentiel chimique est une grandeur intensive.

Premières conséquences

Il est possible, en utilisant les relations existant entre les fonctions d'état U, H, F, G, S et les paramètres d'état T, p et V d'exprimer le potentiel chimique à partir des fonctions H, F et G.

Relation entre μ^* et H

À partir de la définition de l'enthalpie $H = U + pV$, la différentielle de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + \mu^* dn + pdV + Vdp$$

soit :

$$dH = TdS + Vdp + \mu^* dn$$

et la relation différentielle liant μ^* et H est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p}$$

Relation entre et μ^* et F

À partir de la définition de l'énergie libre $F = U - TS$, la différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu^* dn - TdS - SdT$$

soit :

$$dF = -SdT - pdV + \mu^* dn$$

et la relation différentielle liant μ^* et F est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V}$$

Relation entre μ^* et G

À partir de la définition de l'enthalpie libre $G = U + pV - TS$, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit :

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS = TdS - pdV + \mu^* dn + pdV + Vdp - SdT - TdS$$

soit :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu^* dn$$

et la relation différentielle liant μ^* et G est donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

Il faut noter, dans les relations établies ci-dessus, l'importance de la nature des variables bloquées lors de l'opération de dérivation partielle.

Potentiel chimique et grandeurs molaires

Les fonctions d'état U, H, F et G sont extensives et dépendent donc de trois paramètres d'état (les deux pour les systèmes usuels à un seul constituant, plus un qui traduit le caractère extensif de ces fonctions d'état). Il est possible de choisir les variables canoniques associées à chaque fonction d'état.

Nous considérerons donc les quatre fonctions d'état suivantes associées à leurs variables naturelles :

$$U(S,V,n) \qquad H(S,p,n) \qquad F(T,V,n) \qquad G(T,p,n).$$

En revanche, les grandeurs molaires étant intensives, elles ne dépendent que de paramètres intensifs : en particulier, elles ne dépendent plus de n. Il est donc cohérent d'associer les variables correspondantes aux grandeurs molaires construites à partir des fonctions d'état U, H, F et G :

- $U_m(S_m, V_m)$ pour l'énergie interne molaire ;
- $H_m(S_m, p)$ pour l'enthalpie molaire ;
- $F_m(T, V_m)$ pour l'énergie libre molaire ;
- $G_m(T, p)$ pour l'enthalpie libre molaire.

Il apparaît clairement, si on pense à écrire l'enthalpie libre du système ouvert sous la forme :

$$G(T,p,n) = nG_m(T,p)$$

que le potentiel chimique s'identifie à l'**enthalpie libre molaire** :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m(T,p)$$

Pour les autres fonctions d'état, la prise en compte rigoureuse des variables bloquées lors des opérations de dérivation partielle montre que la relation entre grandeur molaire et potentiel chimique est plus compliquée.

Pour l'énergie interne, nous avons :

$$U(S,V,n) = nU_m(S_m,V_m) = nU_m\left(\frac{S}{n},\frac{V}{n}\right)$$

et donc :

$$\mu^* = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = U_m\left(\frac{S}{n},\frac{V}{n}\right) + n\left(\frac{\partial}{\partial n}U_m\left(\frac{S}{n},\frac{V}{n}\right)\right)_{S,V}$$

La dernière dérivée partielle n'a aucune raison d'être nulle. Ceci montre bien que le potentiel chimique ne s'identifie clairement qu'à l'enthalpie libre molaire.

Dérivées premières du potentiel chimique

Considérons l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu^* dn.$$

Comme G est une fonction d'état, dG est une différentielle totale et l'application du théorème de SCHWARZ (égalité des dérivées croisées) conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_{n,p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_{n,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p}$$

Comme S et V sont deux grandeurs extensives. Nous avons :

$$S = nS_m \quad \text{et} \quad V = nV_m$$

où S_m, et V_m sont respectivement l'entropie molaire et le volume molaire dont les valeurs sont fixées dès que deux paramètres d'état intensifs (par exemple la température T et la pression p) sont fixés.

Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial n}(nS_m)\right)_{T,p} = S_m \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial n}(nV_m)\right)_{T,p} = V_m$$

Le potentiel chimique étant une grandeur intensive, il ne dépend pas de la quantité de matière contenue dans le système. Il est donc superflu d'indiquer la quantité de matière n comme variable bloquée lors de l'opération de dérivation partielle.

Dans le cadre de notre travail, le potentiel chimique ne dépend que de deux paramètres intensifs : la température et la pression seront naturellement choisies.

Nous avons donc :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m$$

La connaissance du volume molaire, de l'entropie molaire et de leurs dépendances vis-à-vis des variables T et p apporte donc de nombreux renseignements sur le potentiel chimique (et réciproquement bien sûr).

Si la notion de volume molaire (volume occupé par l'unité de quantité de matière de corps pur) ne pose pas de problème de compréhension, celle d'entropie molaire n'est pas aussi coutumière et familière. Il est donc nécessaire à la fois d'expliciter les processus suivis pour accéder aux valeurs expérimentales et de dégager quelques notions sur la signification physique de cette grandeur. Afin d'atteindre ce but, nous étudierons dans le paragraphe suivant les dérivées secondes du potentiel chimique.

Dérivées secondes du potentiel chimique

Le potentiel chimique d'un corps pur dépendant de deux variables intensives, il existe trois dérivées secondes du potentiel chimique par rapport aux deux variables d'état :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right)$$

Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p$

En tenant compte de la dérivée première du potentiel chimique par rapport à la température, nous avons :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p\right)_p = -\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p$$

L'expression différentielle du premier et du second principe en variables température et pression permet d'accéder à la dérivée partielle $-\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p$.

En travaillant avec la grandeur enthalpie molaire H_m, pour exprimer $C_{p,m}$ la capacité thermique molaire à pression constante, il vient par définition :

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$$

La différentielle de l'enthalpie molaire s'écrit :

$$dH_m = C_{p,m}dT + \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T dp$$

D'autre part :

$$dH_m = TdS_m + V_m dp$$

soit :

$$dS_m = \frac{dH_m - V_m dp}{T}$$

Nous obtenons ainsi l'expression de l'entropie molaire en variables température et pression :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T}\right)dT + \left(\frac{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T - V_m}{T}\right)dp$$

dH_m et dS_m sont des différentielles totales. L'application du théorème de SCHWARZ conduit aux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_{p,m}}{T}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T - V_m}{T}\right)\right)_p$$

Ce qui donne après développement et substitution :

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T - V_m = -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

L'expression de la différentielle de la fonction S_m s'écrit donc :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T}\right)dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp$$

Nous obtenons ainsi deux résultats essentiels :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,m}}{T} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

Ces deux relations sont connues sous le nom de relations de CLAPEYRON. Dans le cadre de notre étude de l'influence des paramètres pression et température sur le potentiel chimique, il est essentiel de connaître le comportement de la grandeur entropie molaire en fonction de ces paramètres d'état. Le résultat recherché s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_{p,m}}{T}$$

Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right)$

Étudions maintenant la dérivée seconde croisée du potentiel chimique vis-à-vis des paramètres d'état température et pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}(-S_m)\right)_T = -\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

Il est possible de faire apparaître le **coefficient thermoélastique α** (coefficient de dilatation isobare).

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

Nous en déduisons :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial T \partial p}\right) = \alpha V_m$$

et :

$$-\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = \alpha V_m$$

Calcul de $\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T$

Considérons maintenant la dérivée seconde du potentiel chimique par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T$$

Il est possible de faire apparaître le **coefficient de compressibilité isotherme χ_T** :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V_m$$

et pour la dérivée seconde du potentiel chimique par rapport à la pression :

$$\left(\frac{\partial^2 \mu^*}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\chi_T V_m$$

En conclusion, nous avons établi que la dépendance du potentiel chimique avec les paramètres d'état température et pression est contenue dans les grandeurs $V_m(T,\ p)$ et $S_m(T,\ p)$. Cela revient donc à déterminer les grandeurs $C_{p,m}(T,p)$, $\alpha(T,p)$ et $\chi_T(T,p)$ et explique l'importance de ces grandeurs.

Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

Cette relation importante associe **potentiel chimique** et **enthalpie molaire**. Ceci confirme, dans le cas particulier de l'enthalpie, que le potentiel chimique d'un corps pur contient toute **l'information thermodynamique** intensive relative à celui-ci.

À partir de la relation $G = H - TS$, en divisant par la quantité de matière n du système, il vient :

$$\mu^* = H_m - TS_m$$

La différentielle du potentiel chimique en variables température et pression conduit aux relations :

$$d\mu^* = -S_m dT + V_m dp \quad \text{et} \quad -S_m = \left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p$$

soit : $\mu^* = H_m + T\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p$

Isolons l'enthalpie dans un membre et divisons par T^2

$$\frac{H_m}{T^2} = \frac{\mu^*}{T^2} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p$$

On reconnaît, dans le membre de droite, la dérivée partielle par rapport à la température de $-\frac{\mu^*}{T}$

Nous obtenons donc la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$H_m = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu^*}{T}\right)\right)_p$$

2.3 Entropie molaire absolue

L'étude du paragraphe précédent montre l'importance des deux dérivées premières du potentiel chimique : le volume molaire V_m, et l'entropie molaire S_m.

Si la première ne pose pas *a priori* de difficulté particulière pour la mesure et le sens physique, l'entropie molaire nécessite une convention supplémentaire pour pouvoir associer à un corps pur dans un état physique donné, une valeur numérique. En effet, les grandeurs physiques facilement mesurables associées à l'entropie sont la capacité thermique à pression constante et la dérivée partielle du volume molaire par rapport à la température à pression fixée.

Troisième principe de la thermodynamique ou principe de NERNST

Au **zéro absolu de température**, l'entropie molaire de tout solide parfaitement cristallisé est, par convention, nulle. Parfaitement cristallisé signifie absence complète de désordre. Ce critère se vérifie par la détermination de la structure du solide. Il est vérifié pour la plupart des solides courants.

Détermination de l'entropie molaire absolue

La différentielle de l'entropie molaire s'écrit :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T}\right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp$$

Les variables d'état température et pression ne jouent pas des rôles symétriques en thermodynamique. En effet, l'effet de la pression sur le comportement thermodynamique des corps purs est beaucoup plus facilement prévisible, au moins en première approximation. Les phases condensées (liquide et solide) ont leurs propriétés thermodynamiques (volume molaire, entropie molaire, capacité thermique molaire à pression constante...) qui dépendent très peu de la pression et cette dépendance est très souvent négligée. D'autre part, le comportement thermodynamique des gaz est bien décrit par le modèle du gaz parfait. En revanche, la dépendance avec la température est beaucoup plus spécifique des différents corps purs et doit être mesurée et rapportée dans la littérature.

Lorsque la pression est choisie à la valeur $p = p^0 = 1\ bar$, la grandeur molaire d'un corps pur est appelée grandeur standard, qui reste dépendante de la température. On adopte une notation condensée : $Y_m(T, p^0) = {Y_m}^0(T)$.

Pour la grandeur entropie molaire, la connaissance de la capacité thermique molaire standard à pression constante $C_{p,m}$ permet d'accéder, par intégration, à ${S_m}^0(T)$:

$${S_m}^0(T) - {S_m}^0(T=0) = \int_{T=0}^{T} \frac{{C_{p,m}}^0(T)}{T} dT$$

en utilisant le troisième principe, c'est-à-dire, en tenant compte de ${S_m}^0(T=0) = 0$:

$${S_m}^0(T) = \int_{T=0}^{T} \frac{{C_{p,m}}^0(T)}{T} dT$$

La relation établie ci-dessus est valable tant qu'il n'y a pas de changement d'état.

Une **transition de phase** qui a lieu à température fixée lorsque la pression est imposée à une valeur particulière s'accompagne d'un transfert thermique.

Comme cette transformation s'effectue à pression constante, ce transfert thermique s'identifie à une variation d'enthalpie.

Pour une mole de corps pur, cette grandeur est appelée **enthalpie molaire de changement d'état** ou chaleur latente molaire de changement d'état. Les notations utilisées sont $\Delta H_{\alpha,\beta}$ ou $L_{\alpha,\beta}$ où α, β désignent la nature de la transition de phase, soit en spécifiant la nature des phases α et β en équilibre, soit en indiquant par une abréviation la nature du changement d'état : sub pour sublimation, fus pour fusion, vap pour vaporisation...

En utilisant la relation : $$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

la variation d'entropie associée à la transformation d'une mole de corps pur sous la phase α en une mole de corps pur sous la phase β est égale à ${L_{\alpha,\beta}}^0/T_{ch}$ où ${L_{\alpha,\beta}}^0$ est l'enthalpie de changement d'état sous la pression standard p^0 et T_{ch} est la température de changement d'état.

Nous en déduisons l'expression littérale de ${S_m}^0(T)$ pour les liquides :

$$ {S_m}^0(T) = \int_{T=0}^{T_{fus}} \frac{{C_{p,m}}^0{}_{solide}(T)}{T} dT + \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T} \frac{{C_{p,m}}^0{}_{liquide}(T)}{T} dT $$

et pour les gaz :

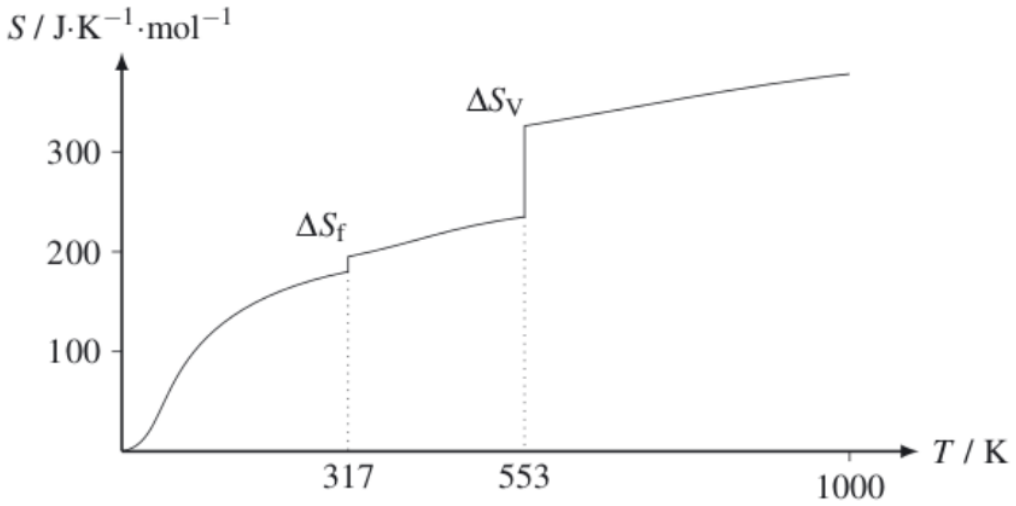
$$ {S_m}^0(T) = \int_{T=0}^{T_{fus}} \frac{{C_{p,m}}^0{}_{solide}(T)}{T} dT + \frac{L_{fus}}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{éb}} \frac{{C_{p,m}}^0{}_{liquide}(T)}{T} dT + \frac{L_{éb}}{T_{éb}} + \int_{T_{éb}}^{T} \frac{{C_{p,m}}^0{}_{gaz}(T)}{T} dT $$

L'**entropie molaire standard** d'un corps pur est ainsi accessible à partir de la connaissance de la grandeur ${C_{p,m}}^0(T)$, des enthalpies de changement d'état (dans le cas des liquides et des gaz) et de l'application du troisième principe. Cette grandeur numérique est appelée **entropie molaire absolue**.

Remarque : notons que les équations ci-dessus sont définies à pression constante.

Les tables disponibles dans la littérature sont proposées pour la pression $p = p^0 = 1\ bar$ (la pression p^0 est appelée pression standard). Il s'agit alors d'entropie molaire absolue standard (sous $p = p^0$) et cette grandeur est notée ${S_m}^0$.

La courbe représentée dans la figure ci-dessous donne les variations de l'entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température. On note les **discontinuités** de la grandeur à chaque changement d'état.



Entropie molaire absolue standard du phosphore blanc en fonction de la température

2.4 Capacités thermiques molaires

Relations entre $C_{p,m}$ et $C_{V,m}$

Rappelons les relations existant entre capacité thermique molaire et énergie interne molaire U_m ou enthalpie molaire H_m :

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$$

Nous avons démontré la relation :

$$dS_m = \left(\frac{C_{p,m}}{T}\right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp$$

Il est possible de démontrer de façon comparable que :

$$dS_m = \left(\frac{C_{V,m}}{T}\right) dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} dV_m$$

Égalons les deux expressions et écrivons la différentielle de V_m en variables T et p.

$$\left(\frac{C_{p,m}}{T}\right) dT - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp = \left(\frac{C_{V,m}}{T}\right) dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} \left[\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T dp\right]$$

ce qui donne après réarrangement :

$$\left[C_{p,m} - C_{V,m} - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\right] dT = T\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p\right] dp$$

Cette relation est vérifiée en tout point. Comme les variables T et p sont indépendantes, cela signifie que les deux facteurs des éléments différentiels dT et dp sont nuls. Utilisons la relations cyclique pour les variables T, p et V_m :

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{V_m} \left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -1$$

Nous en déduisons

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}$$

Ceci montre bien que l'élément en facteur de dp est effectivement nul et que celui en facteur de dT impose la relation suivante (relation de MAYER) :

$$C_{p,m} - C_{V,m} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

Introduisons les coefficients thermoélastiques α et β :

$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m}$$

La différence des capacités thermiques à pression constante et à volume constant est donc liée aux coefficients thermoélastiques α et β :

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \alpha\beta p V_m T \qquad \text{(relation de MAYER généralisée)}$$

Cas des gaz parfaits

L'équation d'état est :

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{V_m}$$

Le volume molaire du gaz V_m et sa dérivée partielle par rapport à la température à pression constante s'expriment selon :

$$V_m = \frac{RT}{p} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_{p} = \frac{R}{p}$$

La relation entre capacités thermiques molaires s'écrit donc :

$$C_{p,m} - C_{V,m} = T\left(\frac{R}{V_m}\right)\left(\frac{R}{p}\right) = R \qquad \text{(relation de MAYER généralisée)}$$

Influence de la température sur les capacités thermiques molaires des gaz parfaits

Dans le cas des gaz parfaits, le comportement des capacités thermiques n'est lié qu'à l'existence de structures internes aux molécules constituant le gaz et ne dépend pas de forces intermoléculaires à grandes distances qui sont à prendre en compte dans le cas de gaz réels.

Il est important de noter que dans le cas général les capacités thermiques molaires à pression constante ou à volume constant dépendent de la température.

Seules les capacités thermiques molaires des gaz parfaits monoatomiques sont indépendantes de la température.

L'explication de ces dépendances est étudiée dans le cadre de la physique statistique. Nous indiquons dans le tableau qui suit l'essentiel des résultats.

- Pour un gaz parfait monoatomique : à toute température :

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R$$

- Pour un gaz parfait polyatomique : à des températures voisines de $300\ K$:

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R \quad \text{et} \quad C_{p,m} = \frac{5}{2}R \quad \text{pour les molécules linéaires}$$

$$C_{V,m} = 3R \quad \text{et} \quad C_{p,m} = 4R \quad \text{pour les molécules non linéaires.}$$

Capacité thermique molaire des solides

En utilisant la relation entre capacité thermique molaire à volume constant et capacité thermique molaire à pression constante (relation de MAYER), la faible dépendance du volume molaire avec la température et la pression pour les solides rend négligeable la différence entre la capacité thermique molaire à volume constant et la capacité thermique molaire à pression constante. Nous avons donc :

$$C_{p,m} = C_{V,m}$$

Capacité thermique molaire des liquides

Ici, contrairement aux cas des gaz et solides, il n'y a pas de modèle simple qui permet d'interpréter les capacités thermiques molaires. Les grandeurs mesurées sur les liquides sont supérieures à celles des solides correspondants.

2.5 Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur

Cas des gaz parfaits

Un gaz parfait suit l'équation d'état : $pV = nRT$ ou $pV_m = RT$, où V_m est le volume molaire du gaz.

Le comportement de gaz parfait est observé pour des populations de particules de **volume propre négligeable** devant le volume disponible et dont les interactions sont de portée très faible devant la distance moyenne entre les particules.

Nous allons montrer dans ce qui suit que l'existence de l'équation d'état des gaz parfaits impose une forme à l'expression mathématique du potentiel chimique.

Pour établir cette relation, utilisons la dépendance du potentiel chimique avec la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m$$

Or pour un gaz parfait, le volume molaire s'écrit : $V_m = RT/p$. Il reste donc à intégrer l'équation aux dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p}$$

À température fixée : $d\mu^* = RT\dfrac{dp}{p}$ s'intègre simplement en :

$$\mu^*(T,p) = \mu^*(T,p^0) + RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$$

p^0 est une pression particulière appelée pression de référence. La valeur choisie par les chimistes est $p^0 = 1\ bar$ et s'appelle la **pression standard**.

Remarque

La donnée de l'équation d'état ne contient pas toute l'information thermodynamique : pour accéder à l'ensemble de celle-ci, il faudrait connaître la fonction $\mu^*(T,p^0)$, qui ne dépend que de la température. Cette grandeur, qui est le potentiel chimique du corps pur dans des conditions physiques particulières, c'est-à-dire à la pression standard $p = p^0$, est appelée potentiel chimique standard du corps pur et est notée $\mu^{*,0}(T)$. Ceci montre qu'il n'existe pas un seul gaz parfait et que la diversité est liée à la structure interne des particules qui le constituent. Cette structure interne a des conséquences importantes sur la fonction $C_{p,m}(T)$

Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée

Nous entendons par phase condensée une phase liquide ou une phase solide. Expérimentalement, le volume molaire de nombreuses substances en phase condensée dépend peu de la température et de la pression. Il est donc raisonnable, dans de très nombreuses situations, de supposer constant le volume molaire V_m. Le volume molaire se calcule aisément à partir de la masse molaire M et de la masse volumique ρ :

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

Exercice

Volume molaire de l'eau liquide

Pour l'eau liquide, les valeurs numériques de la masse volumique et de la masse molaire sont : $\rho = 1000\ kg.m^{-3}$ et $M = 18.10^{-3}\ kg.mol^{-1}$.

En déduire le volume molaire de l'eau liquide au voisinage de $T = 298\ K$ et de $p = 1\ bar$.

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{M}{\rho} = \frac{18.10^{-3}}{1000} = 18.10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}.$$

L'ordre de grandeur numérique obtenu dans le cas de l'eau est indicatif de celui de nombreuses substances qui sont parfois de masse molaire et de masse volumique simultanément plus élevées.

Effet de la pression sur le potentiel chimique

Dans le cas d'un volume molaire constant, une variation Δp de la pression à température constante entraîne une variation $\Delta\mu^*$ du potentiel chimique :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial p}\right)_T = V_m$$

s'intègre de façon évidente en :

$$\Delta\mu^* = V_m \Delta p$$

Exercice

Effet de la pression sur le potentiel chimique de l'eau liquide

Évaluer l'effet d'une augmentation de pression de 100 bar sur le potentiel chimique de l'eau liquide.

Pour appliquer la formule obtenue précédemment, il faut bien prendre garde à travailler dans un système d'unités cohérent, par exemple les volumes molaires en $\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$ et les pressions en pascal. Pour l'exemple numérique étudié :

$$\Delta\mu^* = 18 \times 10^{-6} \times 100 \times 10^5 = 180\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}.$$

Cette valeur en elle-même n'est pas très parlante mais sera ultérieurement comparée à la variation de potentiel chimique induite par une augmentation de température.

Effet de la température sur le potentiel chimique

L'analyse de l'effet de la température sur le potentiel chimique s'effectue dans le cadre de deux approximations : d'abord en supposant constante l'entropie molaire absolue dans l'intervalle de température considéré puis en supposant constante la capacité thermique molaire à pression constante.

L'effet de la température sur le potentiel chimique est contenu dans la relation :

$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

Dans le cas où l'entropie molaire absolue S_m, est supposée constante, l'intégration (à pression constante) est immédiate :

$$\Delta\mu^* = -S_m \Delta T$$

Soit ${\Delta\mu_1}^* = -S_m \Delta T$ cette expression de variation du potentiel chimique issue de cette première approximation.

Si on renonce à la constance de l'entropie molaire absolue sur l'intervalle de température ΔT et que l'on suppose constante la capacité thermique molaire à pression constante, l'intégration de la dérivée de l'entropie molaire absolue par rapport à la température conduit à :

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,m}}{T} \quad \text{et} \quad S_m(p,T) = S_m(p,T_0) + C_{p,m} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

En intégrant $-S_m$, entre deux températures T_0 et T, nous obtenons la variation correspondante du potentiel chimique :

$$\Delta\mu^* = -S_m(p,T_0)(T-T_0) - C_{p,m}[T\ln(T) - T - T\ln(T_0)]_{T_0}^{T}$$

$$\Delta\mu^* = {\Delta\mu_1}^* - C_{p,m}[(T\ln(T) - T - T\ln(T_0) - T_0\ln(T_0) + T_0 + T_0\ln(T_0)]$$

soit, après simplification :

$$\Delta\mu^* = {\Delta\mu_1}^* - C_{p,m}\left[T\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - \Delta T\right]$$

Exercice

Effet de la température sur le potentiel chimique de l'eau liquide

Étudier l'effet de l'augmentation de température sur le potentiel chimique de l'eau liquide lors d'une variation de température de $100\ K$:

a) en supposant constante l'entropie molaire absolue de l'eau liquide entre $298\ K$ et $398\ K$;

b) en tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire absolue avec la température.

- ${S_m}^0(H_2O$ liquide, $T = 298\ K) = 70\ J.K^{-1}.mol^{-1}$;
- ${C_{p,m}}^0$ (H_2O liquide, $T = 298\ K) = 75{,}3\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

a) Dans le cas où la variation de l'entropie molaire absolue avec la température est négligée, la variation du potentiel chimique, notée $\Delta\mu_1^*$, vaut :

$$\Delta\mu_1^* = -70 \times 100 = -7000\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}.$$

b) En tenant compte de la dépendance de l'entropie molaire absolue avec la température, nous avons :

$$\Delta\mu^* = -7000 - 75,3 \times \left[398 \times \ln\left(\frac{398}{298}\right) - 100\right] = -8140\,\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}}.$$

Il est donc justifié de prendre en compte l'effet de la température sur l'entropie molaire.

L'essentiel ici est de mettre en évidence la différence entre l'effet de la température et l'effet de la pression sur le potentiel chimique d'une phase condensée. Le cas de l'eau liquide est généralisable aux autres espèces chimiques en phase condensée : une variation de pression de $100\ bar$ est difficile à obtenir dans un laboratoire usuel tandis qu'une variation de température de $100\,K$ est facilement dépassée expérimentalement. Un géochimiste intéressé par les propriétés thermodynamiques de la matière à l'intérieur de la Terre, donc soumise à des pressions de plusieurs centaines, voire milliers de $kbar$ sera l'un des seuls utilisateurs de la thermodynamique à prendre en compte la dépendance en pression.

Il est usuel de négliger, en chimie, l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques des phases condensées. Cela est dû à leur caractère presque incompressible. Dans le cadre du programme, nous utiliserons cette approximation sauf lors de l'étude de l'osmométrie effectuée dans l'approche documentaire.

3. Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur

3.1 Condition d'équilibre de phase

Notion de phase

Une phase est définie comme une région de l'espace où les grandeurs intensives associées à cette région de l'espace varient de façon continue en fonction des variables d'espace et à l'échelle mésoscopique.

Diversité des phases

Les gaz

Il n'existe qu'une seule phase gazeuse : tous les gaz se mélangent.

Les liquides

Les liquides peuvent former des phases qui restent distinctes ou non après un mélange partiel éventuel (liquides non miscibles, partiellement miscibles, totalement miscibles).

Les solides

À l'état solide, on peut observer une assez grande diversité de comportements.

De nombreuses espèces chimiques peuvent exister à l'état solide sous plusieurs arrangements cristallographiques, **appelés variétés allotropiques**. Citons, par exemple, le carbone qui existe sous forme diamant ou graphite. Le passage d'une variété allotropique à l'autre se traduit par une variation de l'entropie molaire car l'ordre n'est pas identique dans tous les arrangements cristallins.

Modélisation d'un système biphasique

Nous étudions un système contenant une **quantité de matière** ${n_0}^{\alpha}$ d'un corps pur présente dans une phase α et une quantité de matière ${n_0}^{\beta}$ d'un corps pur présente dans une phase β. Ce système constitué de n_0 quantité de matière ($n_0 = {n_0}^{\alpha} + {n_0}^{\beta}$) est fermé.

Nous supposerons possible le passage de matière d'une phase vers l'autre. Cet éventuel transfert est suffisamment lent pour pouvoir définir des grandeurs intensives uniformes dans chaque phase.

Le transfert de matière entre les deux phases apparaît alors comme un **paramètre d'évolution interne** qui est de nature très différente des paramètres externes qui sont fixés par l'opérateur. Chaque phase possède des propriétés molaires.

Soit Y une grandeur extensive associée à l'ensemble du système :

$$Y = n^{\alpha} {Y_m}^{\alpha} + n^{\beta} {Y_m}^{\beta}$$

où ${Y_m}^{\alpha}$ (respectivement ${Y_m}^{\beta}$) est la grandeur molaire de la phase α (respectivement β).

Critères d'évolution d'un système

Nous avons établi que, pour des contraintes extérieures imposées, il existe une fonction extensive qui **décroît** au cours de l'évolution naturelle du système et qui est **minimale** à l'équilibre thermodynamique.

Rappelons que les deux situations qui correspondent aux paramètres extérieurs facilement fixés sont :

- **évolution à température et volume fixés** : l'énergie libre F du système est minimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$dF = -T\delta_i S$$

- **évolution à température et pression fixées** : l'enthalpie libre G du système est mi-nimale lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint :

$$dG = -T\delta_i S$$

Système évoluant à température et pression fixées

L'additivité de l'enthalpie libre des deux phases permet d'écrire :

$$dG = dG_{\alpha} + dG_{\beta}$$

Pour chaque phase, nous avons :

$$dG_{\alpha} = -S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dp + {\mu_{\alpha}}^{*}dn_{\alpha} \quad \text{et} \quad dG_{\beta} = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dp + {\mu_{\beta}}^{*}dn_{\beta}$$

et donc pour le système entier :

$$dG = -(S_{\alpha} + S_{\beta})dT + (V_{\alpha} + V_{\beta})dp + {\mu_{\alpha}}^{*}dn_{\alpha} + {\mu_{\beta}}^{*}dn_{\beta}$$

On étudie l'évolution à température fixée ($dT = 0$) et à pression fixée ($dp = 0$), la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = {\mu_{\alpha}}^{*}dn_{\alpha} + {\mu_{\beta}}^{*}dn_{\beta}$$

En tenant compte du caractère fermé du système : $n_0 = n_\alpha + n_\beta$, soit en différentiant cette expression :

$$dn_\alpha + dn_\beta = 0$$

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$dG = (\mu_\alpha{}^* - \mu_\beta{}^*)dn_\alpha$$

L'évolution naturelle, c'est-à-dire sans interaction avec un opérateur extérieur, s'effectue, à température et pression fixées, à **enthalpie libre décroissante**, soit à dG négatif. Nous avons donc les deux situations :

- si $\mu_\alpha{}^* > \mu_\beta{}^*, dG < 0 \implies dn_\alpha < 0.$
  La phase α a perdu de la matière. Comme la quantité de matière présente dans la phase α n'influe pas sur le potentiel chimique (cette grandeur est intensive), l'inégalité $\mu_\alpha{}^* > \mu_\beta{}^*$ reste vérifiée et la quantité de matière dans la phase α tend vers zéro : toute la matière passe dans la phase β.
- si $\mu_\alpha{}^* < \mu_\beta{}^*, dG > 0 \implies dn_\alpha > 0.$
  Toute la matière passe dans la phase α.

La coexistence des phases α et β impose donc :

$$\mu_\alpha{}^* = \mu_\beta{}^*$$

Lorsqu'il y a transfert de matière possible entre deux phases, l'équilibre de transfert est atteint lorsque les potentiels chimiques sont égaux.

Système évoluant à température et volume fixés

Effectuons une démarche comparable à celle effectuée au paragraphe précédent en tenant compte du fait que la pression est unique dans les phases α et β :

$$dF_\alpha = -S_\alpha dT + pdV_\alpha + \mu_\alpha{}^* dn_\alpha \quad \text{et} \quad dF_\beta = -S_\beta dT + pdV_\beta + \mu_\beta{}^* dn_\beta$$

et donc pour le système entier :

$$dF = -(S_\alpha + S_\beta)dT + p(dV_\alpha + dV_\beta) + \mu_\alpha{}^* dn_\alpha + \mu_\beta{}^* dn_\beta$$

Le système étant fermé, la quantité de matière contenue dans le système est constante et nous obtenons :

$$dF = -SdT + p(dV_\alpha + dV_\beta) + (\mu_\alpha{}^* - \mu_\beta{}^*)dn_\alpha$$

$$dF = -SdT + pdV + (\mu_\alpha{}^* - \mu_\beta{}^*)dn_\alpha$$

et donc pour un système évoluant à température et volume fixés :

$$dF = (\mu_\alpha{}^* - \mu_\beta{}^*)dn_\alpha$$

Le terme de **création d'entropie** reste donc lié, comme dans l'étude précédente, à la différence entre les potentiels chimiques :

$$T\delta_i S = -(\mu_\alpha{}^* - \mu_\beta{}^*)dn_\alpha$$

La matière tend ainsi toujours à passer dans la phase où le potentiel chimique est le plus bas.

La différence essentielle avec l'étude relative à l'évolution des systèmes sous T et p fixées est que les deux paramètres fixés ici ne sont pas intensifs : fixer la température et le volume ne fixe pas les potentiels chimiques dans chaque phase. Le transfert de matière d'une phase vers l'autre a pour conséquence la modification des potentiels chimiques.

Étude de l'équilibre liquide-vapeur

Supposons que le liquide est incompressible (le potentiel chimique ${\mu_{liq}}^*$ ne dépend que de la température) et que la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait, soit :

$$ {\mu_{gaz}}^*(T,p) = {\mu_g}^{*,0}(T) + RT\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) $$

À l'état initial, la quantité de matière n_0 de liquide est introduite dans un volume V à température fixée. Négligeons le volume occupé par le liquide.

Supposons que le système évolue par transfert de matière de la phase liquide vers la phase gazeuse, en notant n_g la quantité de matière en phase gazeuse.

Nous avons alors :

$$ pV = n_g RT $$

Le potentiel chimique du constituant en phase gazeuse s'écrit :

$$ {\mu_{gaz}}^*(T,p) = {\mu_g}^{*,0}(T) + RT\ln\left(\frac{n_g RT}{Vp^0}\right) $$

Lorsque la phase gazeuse ne contient pas le constituant étudié, la valeur numérique du potentiel chimique tend vers $-\infty$. L'inégalité ${\mu_{gaz}}^* < {\mu_{liq}}^*$ est vérifiée et la matière passe effectivement de la phase liquide vers la phase gazeuse.

La coexistence des deux phases existe s'il existe ${n_g}^{éq} < n_O$ tel que :

$$ {\mu_{liq}}^*(T,p) = {\mu_g}^{*,0}(T) + RT\ln\left(\frac{{n_g}^{éq} RT}{Vp^0}\right) $$

sinon, la vaporisation se poursuit (F décroît) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de liquide.

Conséquence de l'existence de la condition d'équilibre

La condition d'équilibre pour la coexistence de deux phases α et β, soit pour le transfert de matière de la phase α vers la phase β, s'écrit :

$$ {\mu_\alpha}^*(T,p) = {\mu_\beta}^*(T,p) $$

Cette égalité établit une relation implicite entre température et pression. Donc, lorsque l'équilibre de phase existe pour un corps pur, température et pression ne sont pas librement choisies. Le choix de la température impose la pression et réciproquement. L'équilibre diphasé du corps pur est qualifié alors de **monovariant** (libre choix d'un seul paramètre intensif : par exemple, pour l'équilibre de vaporisation de l'eau corps pur, si la pression totale est choisie, alors la température de l'équilibre est fixée).

Notion de point triple

La coexistence de trois phases α, β et γ impose deux relations :

$$\mu_\alpha{}^*(T,p) = \mu_\beta{}^*(T,p) = \mu_\gamma{}^*(T,p)$$

Pour un corps pur, la coexistence des phases solide, liquide et gazeuse ne s'observe que pour un couple (T_T, p_T) de température et de pression caractéristique de la substance étudiée. Ce point est appelé **point triple**.

Le point triple de l'eau : $T_T(H_2O) = 273{,}16\ K,\ \ p_T(H_2O) = 6100\ Pa.$

3.2 Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON

Cette relation différentielle établit, de façon implicite, la relation entre température et pression pour l'équilibre entre deux phases α et β.

Considérons deux phases α et β caractérisées par des entropies molaires absolues $S_{m,\alpha}$ et $S_{m,\beta}$, des volumes molaires $V_{m,\alpha}$ et $V_{m,\beta}$ et des enthalpies molaires $H_{m,\alpha}$ et $H_{m,\beta}$.

La condition d'équilibre entre les deux phases s'écrit :

$$\mu_\alpha{}^*(T,p) = \mu_\beta{}^*(T,p)$$

L'égalité des deux fonctions implique l'égalité des différentielles :

$$d\mu_\alpha{}^*(T,p) = d\mu_\beta{}^*(T,p)$$

soit :

$$-S_{m,\alpha}dT + V_{m,\alpha}dp = -S_{m,\beta}dT + V_{m,\beta}dp$$

Cette relation, dite de CLAUSIUS-CLAPEYRON se met sous la forme :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,\beta} - S_{m,\alpha}}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$$

La **chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha\to\beta}$** est le transfert thermique échangé à pression constante et donc à température fixée lors du passage d'une unité de quantité de matière de corps pur étudié de la phase α vers la phase β. Cette opération s'effectuant à pression fixée, cette grandeur s'identifie à une enthalpie par unité de quantité de matière.

Nous avons donc :

$$L_{\alpha\to\beta} = H_{m,\beta} - H_{m,\alpha}$$

et l'entropie molaire de changement d'état :

$$\Delta S_m = S_{m,\beta} - S_{m,\alpha} = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{T}$$

En remplaçant dans la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON, il vient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})}$$

Chaleur latente de changement d'état

Cette grandeur étant caractéristique d'un changement de phase, elle ne dépend que d'un seul paramètre intensif (pour le corps pur). Elle est aussi appelée enthalpie de changement de phase et ne dépend que de la température.

Notion de point critique

Il existe une température T_c dite température critique, caractéristique du corps pur. Au-delà de cette température, il n'est pas possible de distinguer l'état liquide de l'état gazeux.

Volumes molaires

Pour une phase condensée (liquide ou solide), une bonne approximation consiste à prendre constante cette grandeur. Cette approximation est acceptable si les variations de pression sont limitées (en pratique à quelques centaines de bars).

Pour les gaz, la première approximation, est d'utiliser l'équation des gaz parfaits :

$$pV_m = RT \quad \text{et} \quad V_m = \frac{RT}{p}$$

Si l'approximation est insuffisante, il est souhaitable d'utiliser une équation d'état décrivant bien les propriétés du gaz et s'utilisant aisément dans l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

Interprétation de la relation de Clausius-Clapeyron

Entre phases condensées

Une bonne approximation consiste à supposer que la variation de volume molaire $\Delta V_{\alpha\to\beta} = V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}$ et la chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha\to\beta}$ sont constantes. L'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON se met sous la forme d'une équation différentielle à variables séparées :

$$dp = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{\Delta V_{\alpha\to\beta}} \frac{dT}{T}$$

qui s'intègre facilement en :

$$p = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{\Delta V_{\alpha\to\beta}} \ln(T) + cte$$

Soit (T_0, p_0) un point de la courbe :

$$p = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{\Delta V_{\alpha\to\beta}} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + p_0$$

Cas de l'équilibre liquide/solide

(α est la phase solide et β la phase liquide)

Dans la plupart des cas, le volume molaire du solide est plus faible que le volume molaire du liquide (le solide est plus dense que le liquide). Donc $\Delta V_{\alpha\to\beta} > 0$.

D'autre part $L_{\alpha\to\beta} > 0$ (car l'entropie de la phase liquide est supérieure à celle de la phase solide).

La courbe $p = f\ (T)$ est donc de pente positive.

L'eau constitue une exception importante (la glace flotte sur l'eau et une augmentation de pression abaisse la température de transition liquide/solide). La masse volumique plus faible pour la glace que pour l'eau liquide s'explique par la structure lacunaire du solide.

Dans ce cas, la pente de la courbe $p = f\ (T)$ est négative.

Dans tous les cas, les volumes molaires des liquide et solide sont proches, et très inférieurs à celui de la phase gazeuse, tant que l'on est loin du point critique. Dans ce cas, la pente de la courbe $p = f\ (T)$ pour l'équilibre liquide/solide est très supérieure à celle observée pour les transitions mettant en jeu la phase gaz.

Équilibre phase condensée/gaz

L'intégration de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON est possible en effectuant les approximations suivantes :

- la chaleur latente de changement d'état $L_{\alpha\to\beta}$ est constante ;
- $V_{m,gaz} \gg V_{m,condensée}$;
- le gaz est supposé parfait : $V_{m,gaz} = RT/p$.

La séparation des variables dans l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON conduit à :

$$\frac{dp}{p} = \frac{L_{\alpha\to\beta}}{R}\frac{dT}{T^2}$$

qui s'intègre facilement en :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\left(\frac{L_{\alpha\to\beta}}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

où (T_0, p_0) est un point de la courbe.

Cette relation s'exploite assez facilement en traçant $\ln(p)$ en fonction de $1/T$. Si on obtient une droite, le modèle proposé est acceptable et le coefficient directeur de la droite obtenue est identifié à $-\ L_{\alpha\to\beta}/R$.

La pression d'équilibre pour un équilibre solide/gaz est appelée **pression de sublimation**.

La pression d'équilibre pour un équilibre liquide/gaz est appelée **pression de vapeur saturante**, notée souvent p^*.

Température d'ébullition d'un liquide

Un liquide qui subit une contrainte extérieure p_{ext} est à ébullition lorsque la contrainte extérieure est égale à la pression de vapeur saturante.

La pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température et lors d'une augmentation d'altitude, la pression extérieure diminue.

En conséquence, une augmentation d'altitude se traduit par la diminution de la température d'ébullition des liquides.

Pour fixer un ordre de grandeur, la pression à l'altitude $h = 3000\ m$ vaut environ $p = 70\ kPa$ et la pression de vapeur saturante de l'eau prend cette valeur à environ $T = 363\ K = 90\ °C$: c'est donc la température d'ébullition de l'eau à l'altitude de $3\ 000\ m$.

3.3 Représentation graphique des équilibres

Diagramme (T, p)

Il faut noter sur ces schémas la grande différence de pente entre les courbes relatives aux équilibres entre phases condensées et les courbes relatives aux équilibres faisant intervenir une phase gazeuse.

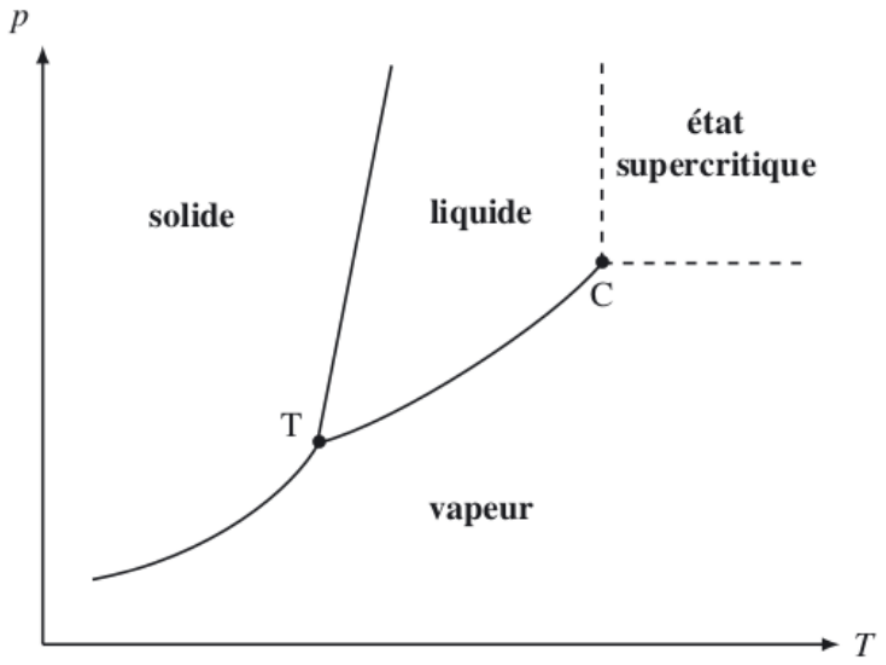


Diagramme d'équilibre de phase en coordonnées (T, p) pour un corps pur

Pour expliquer ce comportement, reprenons l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON et analysons les termes qui fixent la valeur de la pente dp/dT.

Les enthalpies de changement d'état sont d'ordres de grandeur comparables pour les différentes transitions.

En revanche, les volumes molaires des phases gazeuses sont en général très supérieurs à ceux des phases condensées. Le terme $\Delta V_{\alpha \to \beta}$ est donc bien plus faible pour des transitions entre phases condensées que pour des transitions entre phases dont l'une d'entre elles est un gaz.

4. Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange

L'objectif de la thermodynamique chimique étant l'étude des systèmes sièges d'une réaction chimique, il est nécessaire, dans le cas des réactions en phase homogène, d'étudier les propriétés thermodynamiques des mélanges (réactif(s) et produit(s)).

Le paragraphe qui suit expose la notion de potentiel chimique généralisée à des systèmes comportant plusieurs constituants.

4.1 Définition du potentiel chimique

Variables de GIBBS

Pour décrire un système thermodynamique à plusieurs constituants, il existe un ensemble de variables particulièrement adaptées à une étude du système.

Une grandeur extensive quelconque Y peut être décrite comme dépendant des variables température T, pression p et quantité de matière n_i avec l'indice i variant de 1 à N (pour chaque constituant du mélange).

Ces variables sont appelées variables de GIBBS. Elles permettent de localiser l'information d'extensivité dans les seules variables n_i, les deux autres variables étant intensives.

Les systèmes pour lesquels, durant la durée d'étude, les quantités de matière ne varient pas sont dits chimiquement non réactifs.

En revanche, pour un système fermé, si un sous-ensemble des n_i varie au cours du temps, nous dirons qu'il y a réaction chimique.

Cas d'une grandeur extensive Y

Soit Y une grandeur extensive quelconque (comme l'énergie interne ou l'entropie). Le caractère extensif d'une grandeur se traduit par le fait que la multiplication par un réel quelconque λ de toutes les quantités de matière se traduit par une multiplication par λ de cette grandeur alors qu'elle reste inchangée dans le cas d'une grandeur intensive :

Y variable extensive : $\forall\ \lambda$ réel, $Y(T,p,\lambda n_i) = \lambda Y(T,p,n_i)$

y variable intensive : $\forall\ \lambda$ réel, $y(T,p,\lambda n_i) = y(T,p,n_i)$

Nous admettrons que cette propriété permet d'écrire la grandeur extensive Y sous la forme :

$$Y(T,p,n_i) = \sum_{i=1}^{i=N} n_i \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$ (Théorème d'EULER)

La grandeur $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$ est appelée **grandeur molaire partielle** associée à la variable Y , à l'espèce i et au système thermodynamique étudié.

Cette grandeur est intensive et dépend *a priori* des variables température T, pression p, et composition (les différents x_i, fractions molaires des différents constituants). C'est une grandeur définie de façon locale (au sens des variables de composition) par une expression différentielle.

Pour simplifier et condenser les notations, nous noterons $\overline{Y_i}$ cette grandeur :

$$\overline{Y_i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

et nous avons :

$$Y(T,p,n_i) = \sum_{i=1}^{i=N} n_i \overline{Y_i}$$

Cette écriture justifie l'intérêt du choix des variables de GIBBS pour décrire un système à plusieurs constituants.

Expression de la différentielle de l'enthalpie libre

La différentielle de l'enthalpie libre pour les variables T, p et n_i s'écrit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i$$

Dans le cas d'un système fermé de composition fixée, on doit retrouver les grandeurs introduites précédemment. Ceci permet d'identifier les dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V$$

Les enthalpies libres molaires partielles $\overline{G_i}$ seront appelées, par généralisation de la notion introduite dans le cas du corps pur, potentiels chimiques et notées μ_i :

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

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit donc :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i dn_i$$

Conséquences

Nous avons toujours les relations usuelles entre fonctions d'état U, H, S et la température T.

Pour l'enthalpie :

$$dH = d(G + TS) = dG + TdS + SdT$$

soit en utilisant l'expression différentielle de dG :

$$dH = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i dn_i + TdS + SdT = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i dn_i$$

Le potentiel chimique μ_i peut s'exprimer en fonction de l'enthalpie du système selon :

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

Pour l'énergie interne :

$$dU = d(H - pV) = dH - pdV - Vdp = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i dn_i$$

Le potentiel chimique μ_i peut s'exprimer en fonction de l'énergie interne du système selon :

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

Notons ici l'importance cruciale de bien spécifier la nature des variables bloquées lors des opérations de dérivations partielles.

4.2 Relations entre grandeurs molaires partielles

De très nombreuses relations peuvent être établies, soit en utilisant des relations entre grandeurs extensives et en dérivant ces relations par rapport à n_i, T, p et $n_{j\neq i}$ fixées, soit en utilisant le théorème de SCHWARZ.

En utilisant les relations entre fonctions d'état :

Considérons la relation entre enthalpie et énergie interne :

$$H = U + pV$$

et dérivons par rapport à n_i :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} + \left(\frac{\partial (pV)}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

soit, en tenant compte que la dérivation partielle se fait à pression constante :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} + p\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$

et de la définition des grandeurs molaires partielles :

$$\overline{H_i} = \overline{U_i} + p\overline{V_i}$$

De façon similaire, on établit :

$$\overline{F_i} = \overline{U_i} - T\overline{S_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \overline{H_i} - T\overline{S_i}$$

À partir du théorème de SCHWARZ :

Considérons la différentielle de l'enthalpie libre et appliquons le théorème de SCHWARZ à cette différentielle :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_{j\neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -\overline{S_i}$$

et :

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

Relation de GIBBS-HELMHOLTZ

Considérons la relation entre potentiel chimique et enthalpie molaire partielle :

$$\mu_i = \overline{H_i} - T\overline{S_i}$$

Remplaçons dans la relation ci-dessus l'entropie molaire partielle par son expression en fonction du potentiel chimique :

$$\mu_i = \overline{H_i} + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_{j\neq i}}$$

L'enthalpie molaire partielle s'exprime donc uniquement en fonction du potentiel chimique :

$$\overline{H_i} = \mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_{j\neq i}}$$

Après division par T^2, on reconnaît dans le second membre de l'égalité la dérivée par rapport à la température du potentiel chimique divisé par T :

$$\overline{H_i} = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right)_{p,n_{j\neq i}}$$

Cette relation constitue la **relation de GIBBS-HELMHOLTZ**.

Relation de GIBBS-DUHEM

La propriété importante des grandeurs intensives indiquées ci-dessus appliquée à la fonction enthalpie libre conduit à la relation :

$$G(T,p,n_i) = \sum_{i=1}^{i=N} n_i\,\overline{G_i} = \sum_{i=1}^{i=N} n_i\,\mu_i$$

Il existe alors deux façons d'écrire la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \, dn_i = \sum_{i=1}^{i=N} \mu_i \, dn_i + \sum_{i=1}^{i=N} n_i \, d\mu_i$$

ce qui conduit, après simplification, à la relation de GIBBS-DUHEM :

$$-SdT + Vdp = \sum_{i=1}^{i=N} n_i \, d\mu_i$$

4.3 Équilibre de phase

Considérons un système constitué de plusieurs constituants i (de 1 à N) et de plusieurs phases.

Globalement, le système est fermé, mais un **transfert de matière** est *a priori* possible d'une phase α vers une phase β pour un constituant i quelconque.

Réunion de deux sous-systèmes

Considérons une grandeur extensive quelconque Y et limitons-nous au cas de la coexistence de deux phases α et β.

$$Y = Y_\alpha + Y_\beta$$

où Y_α est associée à la phase α et Y_β est associée à la phase β.

En appliquant le théorème d'EULER aux grandeurs extensives Y_α et Y_β, nous avons :

$$Y_\alpha = \sum_{i=1}^{i=N} {n_i}^\alpha \, \overline{Y_i}^\alpha \quad \text{et} \quad Y_\beta = \sum_{i=1}^{i=N} {n_i}^\beta \, \overline{Y_i}^\beta$$

Différentielle de l'enthalpie libre totale

Considérons un système évoluant à température et pression fixées. L'écriture de la différentielle de l'enthalpie libre conduit à :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{i=N} {\mu_i}^\alpha d{n_i}^\alpha + \sum_{i=1}^{i=N} {\mu_i}^\beta d{n_i}^\beta = \sum_{i=1}^{i=N} {\mu_i}^\alpha d{n_i}^\alpha + \sum_{i=1}^{i=N} {\mu_i}^\beta d{n_i}^\beta$$

Limitons-nous au transfert de matière d'une espèce i de la phase α vers la phase β à température et pression fixées. Les sommes se limitent aux termes :

$$dG = {\mu_i}^\alpha d{n_i}^\alpha + {\mu_i}^\beta d{n_i}^\beta$$

La conservation de la matière impose : ${dn_i}^\alpha + {dn_i}^\beta = 0$ et donc :

$$dG = ({\mu_i}^\alpha - {\mu_i}^\beta) d{n_i}^\alpha$$

Évolution spontanée d'un système évoluant à température et pression fixées

L'évolution spontanée du système s'effectue à température et pression fixées avec décroissance de l'enthalpie libre :

- si ${\mu_i}^{\alpha} > {\mu_i}^{\beta}$, alors $d{n_i}^{\alpha} < 0$ et l'espèce i quitte la phase α ;
- si ${\mu_i}^{\alpha} < {\mu_i}^{\beta}$, alors $d{n_i}^{\alpha} > 0$ et l'espèce i quitte la phase β.

La différence essentielle avec le cas du corps pur est que désormais le potentiel chimique d'une espèce appartenant à une phase dépend de sa composition.

Donc le transfert de matière d'une phase vers l'autre se traduit par la modification du potentiel chimique de l'espèce i dans chaque phase.

Le potentiel chimique d'une espèce appartenant à une phase décroît lorsque cette espèce quitte la phase étudiée.

Cette inégalité apparaît comme une loi de modération.

Supposons ${\mu_i}^{\alpha} < {\mu_i}^{\beta}$, dans ce cas, la phase α s'enrichit en i, le potentiel chimique de i dans la phase α croît, le potentiel chimique de i dans la phase β décroît et ${\mu_i}^{\alpha}$ tend vers ${\mu_i}^{\beta}$.

Lorsque ${\mu_i}^{\alpha} = {\mu_i}^{\beta}$, il y a équilibre pour le transfert de matière entre phases.

Évolution spontanée d'un système évoluant sous contraintes extérieures

Si le système évolue avec d'autres contraintes extérieures (T et V fixés, ou T et S fixées, par exemple), une autre fonction sera minimale lorsque l'équilibre sera atteint (par exemple, l'énergie libre pour un système évoluant à T et V fixés), mais la condition d'équilibre s'exprimera toujours en fonction des potentiels chimiques et sera identique.

La condition d'équilibre pour le transfert de matière d'une espèce entre deux phases est l'égalité des potentiels chimiques du constituant i dans chaque phase. Le potentiel chimique apparaît donc comme un paramètre intensif qui peut exprimer une condition d'équilibre entre deux sous-systèmes au même titre que la température ou la pression :

- la **température** : $T_A = T_B$ traduit l'équilibre atteint entre le sous-système A et le sous-système B lorsque les transferts thermiques sont possibles ;
- la **pression** : $p_A = p_B$ traduit l'équilibre atteint entre le sous-système A et le sous-système B lorsque les échanges de volume sont possibles ;
- le **potentiel chimique** : ${\mu_i}^{A} = {\mu_i}^{B}$lie traduit l'équilibre atteint entre le sous-système A et le sous-système B lorsque les échanges de matière de l'espèce i sont possibles.

4.4 Expressions du potentiel chimique

Propriétés générales du potentiel chimique

C'est la grandeur qui contient toutes les propriétés intensives d'équilibre relatives à l'espèce chimique. En tant que grandeur intensive, le potentiel chimique dépend de la température, de la pression et de la composition de la phase à laquelle il appartient.

Composition d'une phase

Il existe plusieurs possibilités pour décrire la composition d'une phase. Nous nous limiterons au cas de la fraction molaire et de la concentration volumique molaire.

- **Échelle des fractions molaires.** Dans la phase φ, la quantité de matière (exprimée en mol) de l'espèce i est notée ${n_i}^{\varphi}$. La fraction molaire ${x_i}^{\varphi}$ de l'espèce i dans la phase φ est définie par :

$$ {x_i}^{\varphi} = \frac{{n_i}^{\varphi}}{\sum_{i=1}^{N} {n_i}^{\varphi}} $$

- **Échelle des concentrations volumiques molaires.** Soit V^{φ} le volume de la phase φ (en général liquide). On appelle ${c_i}^{\varphi}$ la concentration volumique molaire de l'espèce i dans la phase φ la grandeur définie par :

$$ {c_i}^{\varphi} = \frac{{n_i}^{\varphi}}{V^{\varphi}} $$

Expression générale du potentiel chimique

Dans toutes les situations rencontrées, le potentiel chimique d'un constituant i d'une phase φ s'écrit sous la forme :

$$ {\mu_i}^{\varphi}(T, p, comp) = {\mu_i}^{ref,\varphi}(T, p) + RT \ln {a_i}^{\varphi} $$

où la grandeur ${\mu_i}^{ref,\varphi}(T, p)$ est appelée potentiel chimique de référence et ${a_i}^{\varphi}$ l'activité du constituant i dans la phase φ.

Constituant d'un mélange de gaz

Toute phase gazeuse sera décrite comme un **mélange parfait de gaz parfaits** pour laquelle la pression partielle de chaque constituant i est proportionnelle à la quantité de matière de celui-ci et dont le potentiel chimique s'écrit sous la forme indiquée ci-dessous :

$$ p_i = {x_i}^{gaz} p_{tot} \qquad {\mu_i}^{\varphi}(T, p, comp) = {\mu_i}^{ref,\varphi}(T, p) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right) $$

La pression p^0 est appelée pression standard et est égale à $1\ bar$.

Constituant très majoritaire en phase condensée

C'est le cas rencontré pour le solvant dans le cas de solutions (aqueuse ou autre) diluées ou pour le métal très majoritaire dans un alliage. Si l'espèce est presque pure, une bonne expression du potentiel chimique est donnée par la relation :

$$ {\mu_i}^{\varphi}(T, p, comp) = {\mu_i}^{*,\varphi}(T, p) + RT \ln({x_i}^{\varphi}) $$

où la grandeur ${\mu_i}^{*,\alpha}(T, p)$ est le **potentiel chimique du corps pur** i dans la phase condensée φ. Le terme logarithmique apparaît comme un terme correctif par rapport au cas du corps pur.

Cas des mélanges idéaux

Il existe des mélanges où la relation précédente est valable pour tous les participants au mélange, et pour toute composition. Un tel mélange est qualifié de **mélange idéal**.

Cas des solutions diluées

La composition de la phase est exprimée soit en terme de concentration volumique molaire, soit en fraction molaire. Si les solutions sont suffisamment diluées, le potentiel chimique d'un soluté i peut s'écrire :

$$\mu_i{}^{\varphi}(T,p,c_i{}^{\varphi}) = \mu_{i,c}{}^{\infty,\varphi}(T,p) + RT\ln\left(\frac{c_i{}^{\varphi}}{c^0}\right) \qquad \mu_i{}^{\varphi}(T,p,x_i{}^{\varphi}) = \mu_{i,x}{}^{\infty,\varphi}(T,p) + RT\ln(x_i{}^{\varphi})$$

où c^0 est la concentration de référence égale à $1\ mol.L^{-1}$, le symbole ∞ rappelant que la référence choisie est la solution très diluée (infiniment diluée).

Les potentiels chimiques standard de référence

Le défaut principal des expressions précédemment présentées est de faire apparaître des potentiels chimiques de référence, que nous avons notés $\mu_i{}^{ref,\varphi}(T,p)$, et qui sont (sauf dans le cas très particulier des mélanges de gaz parfaits) fonction de deux variables.

Or, dans la plupart des situations, la prise en compte de l'influence de la pression sur les propriétés thermodynamiques des phases condensées n'est pas nécessaire.

Notons l'exception notable de la technique de l'osmométrie que nous étudierons en TD.

Afin de limiter les données indiquées par la littérature, on se contente d'un potentiel chimique de référence qui est choisi à une pression particulière, la pression standard $p^0 = 1\ bar$.

L'expression générale du potentiel chimique devient alors :

$$\mu_i{}^{\varphi}(T,p,comp) = \mu_i{}^{0,\varphi}(T,p^0) + RT\ln(a_i{}^{\varphi})$$

le terme d'activité contient alors la dépendance en pression qu'il est d'usage de négliger dans le cas des phases condensées et qui n'existe pas dans le cas des mélanges parfaits de gaz parfaits.

Limitation des expressions proposées

Les expressions sont valables pour des corps soit presque purs (cas d'un constituant très majoritaire en phase condensée), soit très dilués (cas des solutés en solution très diluée).

Il n'est pas aisé d'annoncer *a priori* des critères de composition qui permettent d'être certain de la validité de ces approximations.

Cela dépend de la nature des solutés : nature moléculaire ou ionique, charge de l'ion en cas d'espèce ionique.

Si l'approximation n'est pas valable, il faut multiplier le terme de composition dans le logarithme par une grandeur sans dimension appelé **coefficient d'activité**, en général noté γ, qui rend compte de l'écart par rapport au comportement attendu ou espéré.

En d'autres termes, faire une étude thermodynamique d'une phase condensée revient à obtenir des informations dans la littérature sur un **système proche** (l'état de référence) et à manipuler ensuite un terme correctif (que l'on souhaite le plus exact possible) lequel, dans le meilleur des cas, ne s'exprime qu'en terme d'**écart de composition** par rapport à l'état de référence.

L'expression de ce terme correctif de composition est de la forme $RT\ln(comp)$. Si cette correction n'est pas suffisante, il faut alors utiliser un modèle qui permet d'évaluer les coefficients d'activité.