

### Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange

On souhaite étudier la thermodynamique des systèmes sièges d'une réaction chimique. Il est donc indispensable de généraliser la notion de potentiel chimique à des systèmes comportant plusieurs constituants.

## 1 Rappels

→ Pour un système fermé composé de constituants  $A_i$  (nombre de moles  $n_i$ ) à la température  $T$  et à la pression  $p$ , l'enthalpie libre est très généralement une fonction  $G(T, p, \dots, n_i, \dots)$  et s'écrit en terme de différentielle :

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

→ Pour cette différentielle, le théorème de Schwarz permet de connaître les dérivées partielles du potentiel chimique par rapport à la température et la pression :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p, n_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j \neq n_i} = -S_{m,i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j \neq n_i} = V_{m,i}$$

→ L'identité d'Euler permet d'exprimer l'enthalpie libre du mélange en fonction des potentiels chimiques de ses constituants :

$$G(T, p, \dots, n_i, \dots) = \sum_i n_i \mu_i$$

## 2 Potentiel chimique d'un constituant

### 2.1 Expression générale

Au sein d'un mélange, le potentiel chimique d'un constituant s'écrit :

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

avec  $\mu_i^\circ(T)$  le potentiel chimique de référence correspondant au constituant dans son état standard à la température  $T$ , et  $a_i$  l'activité du constituant  $A_i$  dans le

système considéré.

### 2.2 Exemples à connaître (résultats admis)

→ Cas d'un gaz au sein d'un mélange de gaz parfaits :

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ}\right)$$

avec  $p_i$  la pression partielle du gaz dans le mélange.

Remarques :

★ la pression partielle  $p_i$  du gaz  $i$  dans un mélange de gaz parfaits à la pression totale  $p$  vaut  $p_i = x_i p$  avec  $x_i$  la fraction molaire du composé  $i$  dans le mélange  $x_i = n_i/n_{tot}$ ,

★ pour un constituant pur,  $p_i = p$  et on retrouve l'expression du potentiel chimique d'un corps pur sous forme gazeuse.

→ Cas d'une phase condensée au sein d'un mélange idéal :

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i$$

avec  $x_i$  la fraction molaire du composant  $i$  dans le mélange  $x_i = n_i/n_{tot}$ .

Pour une phase pure  $x_i = 1$  et  $\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T)$

→ Cas d'un soluté très dilué :

$$\mu_i(T, p, \text{composition}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^\circ}\right)$$

avec  $c_i$  la concentration du constituant dans le mélange et  $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

## 3 Applications

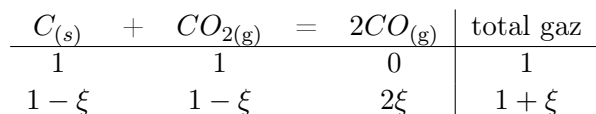
### 3.1 Exemple d'une réaction chimique

→ On considère la réaction de Boudouard :  $C_{(s)} + CO_{2(g)} = 2CO_{(g)}$ .

On suppose que la réaction se déroule à la pression standard  $p = p^\circ$  et que le mélange contient initialement une mole de carbone solide et une mole de dioxyde de carbone.

On cherche à exprimer les potentiels chimiques et l'enthalpie libre du mélange pour un avancement quelconque  $\xi$ .

→ On commence par dresser le tableau d'avancement :



→ On exprime les potentiels chimiques des constituants :

Les pressions partielles valent :  $p_{CO_2} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi}p$  et  $p_{CO} = \frac{2\xi}{1 + \xi}p$  avec  $p = p^\circ$ .

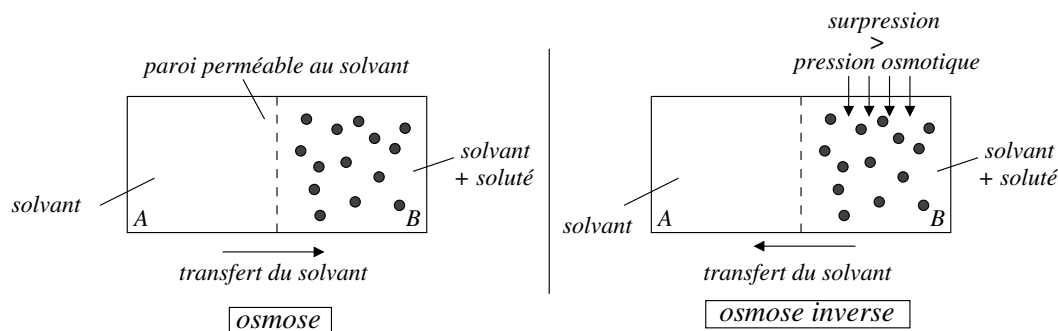
On en déduit :  $\mu_C = \mu_C^\circ$  ;  $\mu_{CO_2} = \mu_{CO_2}^\circ + RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi}$  ;  $\mu_{CO} = \mu_{CO}^\circ + RT \ln \frac{2\xi}{1 + \xi}$

→ On détermine enfin l'enthalpie libre à l'aide de l'identité d'Euler :

$$G(T, \xi) = (1 - \xi)\mu_C^\circ + (1 - \xi) \left( \mu_{CO_2}^\circ + RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \right) + 2\xi \left( \mu_{CO}^\circ + RT \ln \frac{2\xi}{1 + \xi} \right)$$

### 3.2 Phénomène d'osmose

→ On appelle osmose le transfert de solvant à travers une membrane semi-perméable sous l'action d'un gradient de concentration.



#### Osmose

→ On considère pour l'instant le schéma de gauche. Le compartiment  $A$  de volume  $V_A$  contient uniquement le solvant, le compartiment  $B$  de volume  $V_B$  contient  $n_B$  moles de solvant et  $n_{\text{soluté}}$  moles de soluté.

→ Expression des potentiels chimiques du solvant :

★ Dans le compartiment  $A$  :  $\mu_A = \mu^\circ(T)$  (solvant pur)

★ Dans le compartiment  $B$  :

$$\mu_B = \mu^\circ(T) + RT \ln(x_{\text{solvant}}) = \mu^\circ(T) + RT \ln(1 - x_{\text{soluté}}) \simeq \mu^\circ(T) - RTx_{\text{soluté}}$$

Comme  $\mu_A > \mu_B$ , on observe un transfert du solvant du compartiment  $A$  vers le compartiment  $B$ .

L'équilibre serait associé à l'égalité des concentrations en soluté (impossible dans le cas présent), le système tente toutefois de s'ajuster en transférant le solvant vers le compartiment  $B$  ce qui a pour effet de diluer le soluté.

#### Pression osmotique et osmose inverse

→ La **migration du solvant** dans le compartiment de droite engendre une **surpression**. Si l'on tient compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique, un équilibre devient possible, **la surpression s'opposant au flux naturel du solvant**.

→ En effet  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V_m$  avec  $V_m$  le volume molaire du solvant donc :

$$\mu_B(p + \Delta p) = \mu_B + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, n_i} \Delta p = \mu_B + V_m \Delta p = \mu^\circ(T) - RTx_{\text{soluté}} + V_m \Delta p$$

L'équilibre impose l'égalité des potentiels chimiques  $\mu_A = \mu_B$  :

$$-RTx_{\text{soluté}} + V_m \Delta p_{eq} = 0 \text{ c'est à dire } \Delta p_{eq} = \Pi = \frac{x_{\text{soluté}}}{V_m} RT$$

Pour  $n_B \gg n_{\text{soluté}}$ ,  $x_{\text{soluté}} = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_B + n_{\text{soluté}}} \simeq \frac{n_{\text{soluté}}}{n_B}$ , c'est à dire pour la **pression osmotique**  $\Pi$  :

$$\Pi = \frac{n_{\text{soluté}}}{n_B V_m} RT \Rightarrow \Pi = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_B} RT \Rightarrow \boxed{\Pi = cRT}$$

avec  $c$  la concentration du soluté dans le compartiment  $B$ .

Pour une pression imposée supérieure à la pression osmotique,  $\mu_B > \mu_A$  et le transfert du solvant s'effectue vers le compartiment  $A$ . Cette technique est utilisée, par exemple, pour dessaler l'eau de mer.

#### Capacités exigibles :

→ Citer l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité

→ Exprimer l'enthalpie libre d'un système en fonction des potentiels chimiques.

→ **AD** : à partir de documents sur la pression osmotique, discuter de l'influence de la pression sur le potentiel chimique et d'applications au laboratoire, dans l'industrie ou dans la vie courante.