

Le potentiel chimique

*Pour faire un parallèle avec les critères d'évolution des réactions utilisés en chimie, à température et pression constantes, c'est le **potentiel chimique** qui gouverne les prévisions.*

Dans l'absolu, l'énergie libre d'un système est une fonction d'état de P, V, T et des quantités de matière de chaque constituant n_i . En l'absence de réactions chimiques, ces dernières sont constantes : il n'y a donc que deux variables indépendantes et on décrit G par

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT$$

En revanche, si une réaction chimique ou une transition de phase modifie la composition du système, G dépend aussi du nombre de moles de réactifs et de produits ou de la quantité de chacune des phases, et la différentielle précédente devient

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n(i)} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n(i)} dT + \sum_i \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n(j \neq i)} dn_i \right]$$

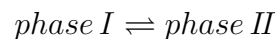
Par définition, on appelle *potentiel chimique* du constituant i la grandeur

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

donc

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n(i)} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n(i)} dT + \sum_i [\mu_i dn_i]$$

Considérons par exemple l'équilibre



Nous avons ici

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,n(I),n(II)} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,n(I),n(II)} dT + \mu_I dn_I + \mu_{II} dn_{II}$$

et, si le processus est à l'équilibre, à température, pression et composition constantes, l'équation devient

$$\mu_I dn_I + \mu_{II} dn_{II} = 0$$

Pour une stoechiométrie unitaire,

$$\mu_I dn - \mu_{II} dn = 0$$

c'est-à-dire

$$\mu_I = \mu_{II}$$

et à l'équilibre, le potentiel chimique de chacune des phases est le même ¹.

¹Ceci se généralise à toute réaction, à l'équilibre, $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

Pour un gaz parfait, comme

$$\left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m$$

avec $V_m = \frac{RT}{P}$ et

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

nous pouvons en déduire que

$$dG_m = RT \frac{dP}{P}$$

ce qui conduit à

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

On peut généraliser le concept de potentiel chimique en introduisant celui d'**activité** du corps dont l'expression dépend de son état physique.

Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, nous pourrions écrire en particulier

$$\mu_{liq}(P, T) = \mu_{vap}^o(T) + RT \ln \frac{P_{sat}}{P^o}$$

où P_{sat} est la pression saturante du corps pur. Dans le cas où le corps est pur en phase vapeur, la pression saturante P_{sat} s'identifie à la pression totale P_{tot} : à pression donnée correspond une unique température de changement d'état. Si $P < P_{sat}$, alors $\mu_{liq} > \mu_{vap}$ donc le corps se vaporise totalement ; inversement, si $P > P_{sat}$...