

# Chapitre E-VII

## Potentiels chimiques.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site [joelsornette.fr](http://joelsornette.fr)

## RÉSUMÉ :

*On considère dans ce chapitre que les arguments des fonctions énergétiques sont non seulement les paramètres d'état mais aussi les quantités de matière des différentes espèces et l'on introduit les potentiels chimiques comme les nouvelles dérivées partielles par rapport à ces nouvelles variables. Bien qu'elles ne ne soient pas des fonctions d'état, ces potentiels chimiques s'avèrent être de puissants outils pour étudier les équilibres physiques entre phases et chimiques entre espèces.*

*Après s'être donné des modèles pour l'expression de ces potentiels chimiques, on les mettra en œuvre pour étudier les lois de la cryoscopie et d'ébulliométrie, de l'osmose, de l'équilibre chimique (loi de Guldberg et Waage) et des mélanges binaires diphasés.*

# Table des matières

<b>E-VII Potentiels chimiques.</b>	<b>1</b>
1 Définition et propriétés des potentiels chimiques. . . . .	5
1.a Définition. . . . .	5
1.b Définitions équivalentes. . . . .	6
1.c Propriété fondamentale. . . . .	7
1.d Relation de Gibbs-Duhem. . . . .	8
1.e Remarques simplificatrices. . . . .	9
2 Potentiels chimiques et équilibre. . . . .	9
2.a Equilibre en l'absence de réaction chimique. . . . .	10
2.b Equilibre en présence de réaction chimique. . . . .	11
2.c Evolution vers l'équilibre chimique chimique. . . . .	12
3 Expression des potentiels chimiques. . . . .	13
3.a Cas d'une phase gazeuse. . . . .	13
3.b Cas d'une solution aqueuse ou autre. . . . .	18
3.c Brève conclusion. . . . .	22
4 Lois de la cryoscopie et de l'ébulliométrie. . . . .	22
5 Phénomènes d'osmose. . . . .	23
6 Equilibres chimiques. . . . .	25
6.a Formulation des potentiels chimiques. . . . .	25
6.b Loi de Guldberg et Waage. . . . .	26
6.c Variation de la constante avec la température. . . . .	27
6.d Evolution d'une réaction chimique vers son équilibre. . . . .	27

7	Equilibres binaires. . . . .	27
7.a	Position du problème. . . . .	27
7.b	L'exemple d'un cas simple. Règle des moments chimiques. Distillation. . . . .	29
7.c	Diagrammes à deux fuseaux ou plus. . . . .	37
7.d	Cas des solides non miscibles. . . . .	38
8	Annexe. . . . .	40
8.a	Démonstration du théorème de Gibbs-Konovalov. . . . .	40

# 1 Définition et propriétés des potentiels chimiques.

## 1.a Définition.

Soit un système contenant un certain nombre d'espèces chimiques indicées par la lettre  $i$  et éventuellement en train de réagir chimiquement entre elles. Nous noterons  $N_i$  la quantité de matière (nombre de moles) de l'espèce  $i$ , éventuellement variable donc.

Ce système n'est pas forcément monophasé et se comporte d'un certain nombre de phases indicées par la lettre  $k$  (phase gazeuse, phases liquides non miscibles entre elles, diverses phases solides) avec éventuellement une évolution (vaporisation et solidification en cours). Nous noterons  $n_{ik}$  la quantité de matière de l'espèce  $i$  dans la phase  $k$ , éventuellement variable donc.

L'énergie interne  $U$  (entre autres) à un instant donné de ce système supposé à l'équilibre mécanique (pression  $p$  uniforme) et thermique (température  $T$  uniforme) fait intervenir sa composition et donc de façon directe ou indirecte l'ensemble des  $n_{ik}$  représenté par  $\{n_{lm}\}$ .

*Vous avez bien lu : l'ensemble des  $n_{ik}$  représenté par  $\{n_{lm}\}$ . J'entends par là que  $n_{ik}$  est une quantité de matière d'une espèce particulière dans une phase particulière et que dans  $\{n_{lm}\}$ ,  $n_{lm}$  est la quantité de matière d'une espèce quelconque dans une phase quelconque. Par convention dans ce chapitre,  $i$  et  $j$  désigneront une espèce ou une phase déjà précisée, par exemple dans le premier membre ou comme indice courant d'une somme, etc. tandis que  $l$  et  $m$  désigneront une espèce ou une phase quelconque. Et quand un des indices est précisé et l'autre quelconque, on alourdira la notation pour insister ; par exemple  $\{n_{lm}|l = i\}$  désigne l'ensemble des quantités de matière de la seule espèce  $i$  dans toutes les phases et  $\{n_{lm}|m = k\}$  désigne l'ensemble des quantités de matière dans la seule phase  $k$  de toutes les espèces.*

On peut donc considérer  $G$  comme une fonction de  $p$ ,  $T$  et des  $n_{ik}$ , notée formellement  $G(p, T, \{n_{lm}\})$ . Cette fonction a une différentielle dont les coefficients sont des dérivées partielles par rapport aux variables dont deux nous sont données par la thermodynamique classique, à savoir  $\frac{\partial G}{\partial p} = V(p, T, \{n_{lm}\})$  et  $\frac{\partial G}{\partial T} = -S(p, T, \{n_{lm}\})$  ; pour les autres et par définition, pour chaque valeur du couple  $(i, k)$  d'indices, on note<sup>1</sup>  $\frac{\partial G}{\partial n_{ik}} = \mu_{ik}(p, T, \{n_{lm}\})$  que l'on appelle potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans la phase  $k$ . D'où :

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

Mais attention<sup>2</sup>, sinon on risque de dire des bêtises : Cette fonction dont on vient d'explicitier la différentielle *n'est pas la fonction d'état d'un système* ! Un système suppose une composition fixe donc, sans réaction chimique, les  $N_i$  sont constants et les  $n_{ik}$ , liés par des relations  $\sum_k n_{ik} = N_i$ , ne sont pas indépendants ; avec réaction chimique, il existe

---

1. On dérive par rapport à une quantité de matière une fonction de toutes les quantités de matière ; cf les conventions de notation. Cette première relation explique le choix de notation.

2. Profitez bien de cette remarque : on la rencontre rarement.

une certaine relâche de cette contrainte mais il en naît une autre : les  $dN_i$  sont liés aux coefficients stœchiométriques et au degré d'avancement de la réaction (cf infra). Un état sera décrit par la donnée de  $p, T$  et d'un ensemble le plus grand possible de  $n_{ik}$  linéairement indépendants, ce qui n'est pas le cas pour  $G(p, T, \{n_{lm}\})$  qui n'est donc pas une fonction d'état car la composition de l'ensemble des  $n_{ik}$  non liés n'est pas fixe et l'ensemble n'est pas un système.

Par conséquent, les potentiels chimiques ne sont pas non plus des fonctions d'état.

## 1.b Définitions équivalentes.

L'énergie libre est liée à l'enthalpie libre par  $F = G - pV$ , d'où<sup>3</sup> :

$$dF = dG - d(pV) = dG - p dV - V dp = -p dV - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

On procède de même pour  $H = G + TS$  et  $U = F + TS$  d'où  $dH = dG + S dT + T dS = V dp + T dS + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$  et  $dU = dF + S dT + T dS = -p dV + T dS + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$ . Résumons :

$$dU = -p dV + T dS + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

$$dH = V dp + T dS + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

$$dF = -p dV - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

Dans la pratique, seuls les deux dernières sont utilisables car  $F$  et  $G$  sont des potentiels thermodynamiques pour les transformations respectivement à  $T$  et  $V$  constants et à  $T$  et  $p$  constants.

Rappel : Rien n'empêche de considérer  $G$  comme fonction de  $V$ , de  $T$  et des  $n_{ik}$  ; alors dans  $dG = V dp - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$ ,  $p$  l'est aussi et l'on peut poursuivre ainsi :

$$dG = V \left( \frac{\partial p}{\partial V} dV + \frac{\partial p}{\partial T} dT + \sum_i \sum_k \frac{\partial p}{\partial n_{ik}} dn_{ik} \right) - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

---

3. Le passage de  $G$  à  $F$  sous-entend un changement de variables : on passe du couple  $(p, T)$  au couple  $(V, T)$  ; en conséquence, le  $S$  de  $dG$  et celui de  $dF$  ne représente pas la même fonction, même s'il s'agit de la même grandeur physique. L'avantage des différentielles est que l'on n'a pas besoin de le mentionner : les changements de variables s'y passent de façon intuitive.

$$dG = V \frac{\partial p}{\partial V} dV + \left( V \frac{\partial p}{\partial T} - S \right) dT + \sum_i \sum_k \left( V \frac{\partial p}{\partial n_{ik}} + \mu_{ik} \right) dn_{ik}$$

Effectivement, rien n'empêche de se compliquer la vie... mais sans moi ! Si l'on choisit, hormis les  $n_{ik}$ ,  $p$  et  $T$  comme variables, on travaillera avec  $G$  et si l'on choisit  $V$  et  $T$ , on travaillera avec  $F$ . On le sait, mais c'est bon de se souvenir pourquoi.

Remarque : On peut donc indifféremment définir  $\mu_{ik}$  par  $\left. \frac{\partial G}{\partial n_{ik}} \right|_{pT}$ ,  $\left. \frac{\partial F}{\partial n_{ik}} \right|_{VT}$ ,  $\left. \frac{\partial H}{\partial n_{ik}} \right|_{pS}$  ou  $\left. \frac{\partial U}{\partial n_{ik}} \right|_{VS}$  ; la suite justifiera le choix initial de cet exposé.

### 1.c Propriété fondamentale.

Soit un système défini par la donnée de  $p$  de  $T$  et des  $n_{ik}$  ; son volume est  $V$ , son énergie interne  $U$ , son entropie  $S$ , etc. Soit  $x$  un nombre réel positif quelconque ; considérons un autre système de même pression  $p$ , de même température  $T$  et dont les quantités de matières (nombres de moles) des espèces  $i$  dans les phases  $k$  soient  $x n_{ik}$ . Ce nouveau système est  $x$  fois plus gros que le premier et toutes les grandeurs extensives sont multipliées par  $x$  en particulier le volume, l'énergie interne et l'entropie. La différentielle de l'énergie interne  $U$  est simple (cf supra) si on la considère comme fonction de  $V$ ,  $S$  et des  $n_{ik}$ . L'extensivité dont nous venons de parler se traduit donc par :

$$U(xV, xS, \{x n_{lm}\}) = x U(V, S, \{n_{lm}\})$$

Supposons  $V$ ,  $S$  et les  $n_{ik}$  constants et  $x$  variable ; les deux membres sont deux fonctions égales de  $x$ , de même dérivée donc, ou mieux encore de même différentielle<sup>4</sup> soit :

$$\begin{aligned} d[U(xV, xS, \{x n_{lm}\})] &= d[x U(V, S, \{n_{lm}\})] \\ \frac{\partial U}{\partial V} d(xV) + \frac{\partial U}{\partial S} d(xS) + \sum_i \sum_k \frac{\partial U}{\partial n_{ik}} d(x n_{ik}) &= U(V, S, \{n_{lm}\}) dx \\ \frac{\partial U}{\partial V} V dx + \frac{\partial U}{\partial S} S dx + \sum_i \sum_k \frac{\partial U}{\partial n_{ik}} n_{ik} dx &= U(V, S, \{n_{lm}\}) dx \end{aligned}$$

d'où, en simplifiant<sup>5</sup> par  $dx$  :

$$U = V \frac{\partial U}{\partial V} + S \frac{\partial U}{\partial S} + \sum_i \sum_k n_{ik} \frac{\partial U}{\partial n_{ik}}$$

4. Rappelons que dans la notation  $\frac{\partial U}{\partial V}$ , la lettre  $V$  n'est pas la valeur du premier argument de la fonction ( $xV$  dans le membre de gauche) mais la simple indication que l'on dérive par rapport à ce premier argument. Du reste les mathématiciens rigoristes prônent pour la notation  $\partial_1 f$  pour désigner la dérivée partielle de  $f$  par rapport à son premier argument.

5. En fait, ce n'est pas si simple que cela, car, a priori, au premier membre  $\frac{\partial U}{\partial V}$ ,  $\frac{\partial U}{\partial S}$ , etc. sont calculés avec pour valeurs des arguments  $xV$ ,  $xS$ , etc. Heureusement, la dérivée d'une fonction extensive par une variable extensive est intensive et ne dépend pas donc pas de  $x$  et  $\frac{\partial U}{\partial V}$ ,  $\frac{\partial U}{\partial S}$ , etc. ont les mêmes valeurs qu'avec  $V$ ,  $S$ , etc, c'est à dire les même valeurs des arguments qu'au second membre.

Or, on a montré dans le paragraphe précédent (voir l'expression de  $dU$ ) que  $\frac{\partial U}{\partial V} = -p$ ,  $\frac{\partial U}{\partial S} = T$  et  $\frac{\partial U}{\partial n_{ik}} = \mu_{ik}$ , d'où :

$$U = -pV + TS + \sum_i \sum_k n_{ik} \mu_{ik}$$

$$U + pV - TS = \sum_i \sum_k n_{ik} \mu_{ik}$$

où l'on reconnaît l'enthalpie libre  $G$ , d'où la propriété fondamentale :

$$G = \sum_i \sum_k n_{ik} \mu_{ik}$$

Cette relation a une interprétation simple : les potentiels chimiques *se comportent comme* des enthalpies libres molaires<sup>6</sup>  $G_{m\ ik}$  des différentes espèces dans les différentes phases.

Remarque : La démonstration part de  $U$ , car des quatre différentielles d'écriture simple figurant ci-dessus,  $dU$  est la seule dont les variables soient extensives, ce qui est la clef du raisonnement.

## 1.d Relation de Gibbs-Duhem.

Si l'on exprime la différentielle de cette dernière relation, on a

$$dG = \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik} + \sum_i \sum_k n_{ik} d\mu_{ik}$$

Or, par définition des potentiels chimiques, on a aussi :

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik}$$

Par différence, on en déduit la relation de GIBBS-DUHEM. :

$$\sum_i \sum_k n_{ik} d\mu_{ik} = V dp - S dT$$

Cette relation montre que les potentiels chimiques ne sont pas indépendants et que si on les connaît tous sauf un, on pourra trouver ce dernier par intégration ; il va sans dire que ce ne sera utile que s'il y en a peu, par exemple dans les équilibres binaires (voir partie 7 p. 27).

---

6. En sont-ils ? La réponse importe peu dans la suite du chapitre, ni ailleurs du reste ; elle n'est donc pas pertinente.



## 1.e Remarques simplificatrices.

Par additivité, l'enthalpie libre totale est la somme de celles des différentes phases qui ne dépendent que de  $p$ ,  $T$  et des quantités de matière (nombre de moles) dans la seule phase concernée, car les phases sont disjointes et juxtaposées, soit :

$$G(p, T, \{n_{lm}\}) = \sum_k G_k(p, T, \{n_{lm}|m = k\})$$

où, dans le second membre,  $G_1$ , par exemple, ne dépend que des  $n_{i1}$ , ce sur quoi j'ai insisté par la notation  $\{n_{lm}|m = k\}$ .

Il en résulte, par exemple que :

$$\mu_{i1} = \frac{\partial G}{\partial n_{i1}}(p, T, \{n_{lm}\}) = \frac{\partial G_1}{\partial n_{i1}}(p, T, \{n_{l1}\})$$

donc  $\mu_{i1}$  ne dépendent que de  $p$ ,  $T$  et des  $n_{l1}$ .

Ce qui veut dire aussi que, par exemple,  $\mu_{i1}$  a la même valeur que l'on définit à partir du système complet à plusieurs phases, soit  $\frac{\partial G}{\partial n_{i1}}(p, T, \{n_{lm}\})$ , ou de la seule phase 1, soit  $\frac{\partial G_1}{\partial n_{i1}}(p, T, \{n_{l1}\})$ .

Une seconde remarque est que  $G_k$ , enthalpie libre de la phase  $k$ , et donc  $dG_k$  sont des grandeurs extensives ; chaque terme de  $dG_k$  est produit d'un terme extensif et d'un terme intensif. Or les  $dn$  sont extensifs donc les potentiels chimiques sont intensifs, comme  $p$  et  $T$ . Il en résulte, par exemple, que :

$$\forall \lambda \quad \mu_{i1}(p, T, \{n_{l1}\}) = \mu_{i1}(p, T, \{\lambda n_{l1}\})$$

car remplacer les  $n_{ij}$  par  $\lambda n_{ij}$  à la même pression et à la même température, c'est considérer un système  $\lambda$  fois plus grand dont les paramètres extensifs sont multipliés par  $\lambda$  et les paramètres intensifs inchangés.

En choisissant  $\lambda = \sum_l \{n_{l1}\}$ , on fait apparaître les fractions molaires des différentes espèces  $i$  dans la phase 1 définies par  $x_{i1} = \frac{n_{i1}}{\sum_l \{n_{l1}\}}$  et l'on a :

$$\mu_{i1}(p, T, \{n_{l1}\}) = \mu_{i1}(p, T, \{x_{l1}\})$$

Enfin, on n'oubliera pas que les fractions molaires  $x_{l1}$  sont manifestement liées par  $\sum_l \{x_{l1}\} = 1$ , elles ne sont pas indépendantes et l'on peut en supprimer une, par exemple la première, pour décrire la composition de la phase.

## 2 Potentiels chimiques et équilibre.

On va essayer d'adapter ce qui précède à la recherche de l'équilibre d'un système ; l'adaptation est nécessaire car les  $n_{ik}$  ne sont plus indépendants dans ce contexte (cf supra).

## 2.a Equilibre en l'absence de réaction chimique.

Un système suppose une composition fixe donc, en l'absence réaction chimique, des  $N_i$  fixes donc des  $n_{ik}$  liés par des relations  $\sum_k n_{ik} = N_i$ .

Pour chaque valeur de l'indice  $i$ , choisissons une phase  $k_i$  où l'espèce  $i$  soit présente<sup>7</sup> et exprimons la quantité de matière  $n_{ik_i}$  en fonction des autres  $n_{ik}$  et de  $N_i$  fixe et calculons en la différentielle :

$$n_{ik_i} = N_i - \sum_{k \neq k_i} n_{ik}$$

$$dn_{ik_i} = - \sum_{k \neq k_i} dn_{ik}$$

Si dans  $G(p, T, \{n_{lm}\})$  qui n'est pas une fonction d'état (cf supra), on remplace les  $n_{ik_i}$  par leurs expressions en fonction des autres  $n_{ik}$  et de  $N_i$ , on obtient une fonction d'état du système défini par l'ensemble des  $N_i$  et des  $n_{ik}$  avec  $k \neq k_i$ . Or on sait qu'à température  $T$  et à pression  $p$  données, l'équilibre correspond au minimum de  $G$ , donc à la nullité des dérivées partielles par rapport aux paramètres d'état, dérivées qui ne sont autres que les coefficients de la différentielle  $dG$ . Dans l'expression de  $dG$ , les  $dn_{ik_i}$  sont désormais des différentielles de fonctions dont on vient d'établir les expressions; l'équilibre se traduit donc, sans oublier que dans le contexte  $dT = 0$  et  $dp = 0$ , par :

$$0 = dG = \sum_i \sum_k \mu_{ik} dn_{ik} = \sum_i \left[ \mu_{ik_i} dn_{ik_i} + \sum_{k \neq k_i} \mu_{ik} dn_{ik} \right] = \dots$$

$$\dots = \sum_i \left[ -\mu_{ik_i} \sum_{k \neq k_i} dn_{ik} + \sum_{k \neq k_i} \mu_{ik} dn_{ik} \right] = \sum_i \sum_{k \neq k_i} (\mu_{ik} - \mu_{ik_i}) dn_{ik}$$

La nullité des coefficients de la différentielle entraîne que pour une espèce  $i$  donnée, tous les potentiels chimiques  $\mu_{ik}$  sont égaux à  $\mu_{ik_i}$ ; autrement dit, à l'équilibre, les potentiels chimiques d'une même espèce sont égaux dans toutes les phases où elle est présente<sup>8</sup>.

Comme on a interprété les potentiels chimiques comme des enthalpies libres molaires, on retrouve, généralisée, la condition d'équilibre de l'équilibre di- ou tri-phasé d'un corps pur; ce qui est normal, car on en a tout simplement adapté la démonstration.

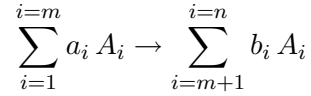
Pour un équilibre à température  $T$  donnée et dans un volume  $V$  donné, la même démonstration menée à partir de  $F$  aboutit au même résultat.

7. Certaines phases peuvent, par nature, ne pas comporter certaines espèces, il n'y a pas d'huile dans une solution aqueuse par exemple.

8. Si une espèce  $i$  ne peut être présente dans une phase  $k$  (cf note précédente), la variable  $n_{ik}$  n'existe pas et le potentiel chimique correspondant non plus; on en a tenu compte en ne privilégiant pas systématiquement  $k = 1$  mais  $k = k_i$  mais on a cru raisonnable de ne pas compliquer l'écriture de la démonstration pour exprimer la somme sur  $k$  porte sur tous les valeurs de  $k$  sauf non seulement  $k_i$  mais aussi les  $k$  où  $\mu_{ik}$  n'existe pas.

## 2.b Equilibre en présence de réaction chimique.

Les espèces d'indice  $i$  sont notées ici  $A_i$ . Une réaction chimique s'écrit traditionnellement avec les réactifs à gauche (pour  $1 \leq i \leq m$ ) et les produits à gauche (pour  $m+1 \leq i \leq n$ ) sous cette forme :



où les  $a_i$  et les  $b_i$  sont les coefficients stœchiométriques. On va préférer une écriture algébrique :

$$0 \rightarrow \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i A_i$$

où les  $\alpha_i$  sont les coefficients stœchiométriques algébriques avec  $\alpha_i = -a_i$  pour  $1 \leq i \leq m$  et  $\alpha_i = b_i$  pour  $m+1 \leq i \leq n$ .

Si les  $N_i$  désignent les quantités de matière (nombres de moles) de l'espèce  $A_i$  et  $N_{i0}$  leurs valeurs initiales, on sait que leurs diminutions pour les réactifs et leurs augmentations pour les produits sont proportionnelles aux coefficients stœchiométriques, c'est-à-dire que les grandeurs  $\frac{N_{i0}-N_i}{a_i}$  pour les réactifs et  $\frac{N_i-N_{i0}}{b_i}$  pour les produits sont égales. Il est d'usage de noter  $\xi$  et d'appeler *avancement de la réaction*<sup>9</sup> leur valeur commune, ce qui donne en notation algébrique :

$$\forall i \quad \frac{N_i - N_{i0}}{\alpha_i} = \xi$$

$$\forall i \quad N_i = N_{i0} + \alpha_i \xi$$

Si l'on reprend l'étude du paragraphe précédent, on a désormais :

$$n_{ik_i} = N_i - \sum_{k \neq k_i} n_{ik} = N_{i0} - \sum_{k \neq k_i} n_{ik} + \alpha_i \xi$$

$$dn_{ik_i} = - \sum_{k \neq k_i} dn_{ik} + \alpha_i d\xi$$

L'enthalpie libre dépend des mêmes paramètres plus l'avancement et sa différentielle s'obtient par les mêmes calculs que l'on ne reprend pas, car l'expression des termes supplémentaires est aisée à visualiser ; l'équilibre se traduit désormais par :

$$0 = dG = \sum_i \sum_{k \neq k_i} (\mu_{ik} - \mu_{ik_i}) dn_{ik} + \left( \sum_i \alpha_i \mu_{ik_i} \right) d\xi$$

---

9. Comme on peut, a priori, multiplier les  $\alpha_i$  par une même constante sans changer la réalité de la réaction chimique, l'avancement  $\xi$  dépend de l'écriture de la réaction. En soi, ce n'est pas gênant, mais on convient d'écrire les réactions de façon standard en choisissant les  $\alpha_i$  entiers et premiers entre eux dans leur ensemble, c'est-à-dire que leur plus grand diviseur commun est l'unité.

La nullité des coefficients de  $n_{ik}$  redonne la propriété précédemment établie<sup>10</sup> : à l'équilibre, les potentiels chimiques d'une même espèce sont égaux dans toutes les phases où elle est présente et l'on va donc simplifier la notation en appelant  $\mu_i$ , sans indice  $k$ , leur valeur commune. La nullité de dernier coefficient, celui de  $d\xi$  donne la condition de l'équilibre chimique, à savoir :

$$\boxed{\sum_i \alpha_i \mu_i = 0}$$

Remarque : s'il y a deux (ou plus) réactions chimiques simultanées l'une de coefficients stœchiométriques  $\alpha_i$  et d'avancement  $\xi$ , l'autre de coefficients stœchiométriques  $\beta_i$  et d'avancement  $\zeta$ , les variations de quantités de matière sont la somme des contributions des deux réactions, soit :

$$\forall i \quad N_i = N_{i0} + \alpha_i \xi + \beta_i \zeta$$

et c'est sans difficulté que l'on montre, en annulant les coefficients de  $d\xi$  et  $d\zeta$  dans  $dG$ , que les conditions d'équilibres chimiques sont :

$$\sum_i \alpha_i \mu_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i \beta_i \mu_i = 0$$

Je ne vais quand même pas assommer le lecteur par une démonstration avec un nombre quelconque de réactions indexées par un troisième indice !

## 2.c Evolution vers l'équilibre chimique chimique.

Dans le cas où il n'y a qu'une phase<sup>11</sup> et où la réaction chimique évolue vers l'équilibre, les calculs précédent s'allègent.  $G$ , considéré comme une fonction de  $p$ ,  $T$  et des  $N_i$ , notée formellement  $G(p, T, \{N_i\})$  et les potentiels chimiques sont définis par :

$$dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dN_i$$

A ce stade, on l'a déjà dit, ni  $G$  ni les  $\mu_i$  ne sont des fonctions d'état, car la données des  $N_i$  les suppose indépendants et variables, ce qui n'est pas le cas dans un système.

Une réaction chimique conduit à des expressions des  $N_i$  en fonction de leurs valeurs initiales (données et non variables) et du degré d'avancement  $\xi$ , établis plus haut, soit :  $N_i = N_{i0} + \alpha_i \xi$ . Si l'on remplace les  $N_i$  par ces expressions dans  $G$  et dans les  $\mu_i$  ceux-ci

10. mais que l'on ne peut utiliser ici, car la démonstration s'est faite sans réaction chimique et il y en a une ici ; c'est pourtant ce que l'on fait dans les exposés traditionnels avec une erreur de logique volontaire dans un souci d'allègement de l'exposé.

11. ou que l'on suppose l'équilibre des potentiels chimique entre phases établi avant l'équilibre chimique.

deviennent des fonctions<sup>12</sup> de  $p$ ,  $T$  et  $\xi$  et sont alors enfin des fonctions d'état. La relation générale entre  $dG$  et les  $dN_i$  reste valable et devient ici :

$$dG(p, T, \{N_{l0} - \alpha_l \xi\}) = V dp - S dT + \sum_i \alpha_i \mu_i(p, T, \{N_{l0} - \alpha_l \xi\}) d\xi$$

que l'on allégera en :

$$d\tilde{G}(p, T, \xi) = V dp - S dT + \sum_i \alpha_i \tilde{\mu}_i(p, T, \xi) d\xi$$

Par identification avec la définition d'une différentielle, la coefficient  $\sum_i \alpha_i \tilde{\mu}_i(p, T, \xi)$  s'identifie avec la dérivée partielle  $\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \xi}$  de l'enthalpie libre par rapport au degré d'avancement. Avec un changement de signe justifié juste après, on définit l'*affinité chimique*  $A(p, T, \xi)$  (c'est une fonction d'état) par :

$$A(p, T, \xi) = -\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \xi} = -\sum_i \alpha_i \tilde{\mu}_i(p, T, \xi)$$

A température et pression constante (d'où  $d\tilde{G} = -A d\xi$ ), on sait qu'un système évolue dans le sens d'une diminution de l'enthalpie libre (donc  $d\tilde{G} < 0$ ), c'est-à-dire dans le sens où  $d\xi$  a le même signe que  $A$  (d'où l'intérêt du signe moins dans la définition). L'affinité chimique est donc une fonction simple dont le signe permet de déduire le sens d'évolution d'une réaction chimique. Encore faut-il en avoir une expression, donc des expressions des potentiels chimiques. Nous y venons.

### 3 Expression des potentiels chimiques.

Pour utiliser les résultats qui viennent d'être établis, encore faut-il disposer d'expressions des potentiels chimiques et pour cela il nous faut une expression de l'enthalpie libre ; or celle-ci est additive et l'enthalpie libre d'une juxtaposition de différentes phases est somme des enthalpies libres de ces phases que l'on peut donc traiter indépendamment les unes des autres (voir paragraphe 1.e p. 9).

#### 3.a Cas d'une phase gazeuse.

- modèle du mélange parfait de gaz parfaits.

Rappel : pour une mole de gaz parfait seul, de  $dG_m = V_m dp - S_m dT$ , on déduit  $\frac{\partial G_m}{\partial p} = V_m = \frac{RT}{p}$  et par intégration entre une pression arbitraire de référence  $p_0$  :

$$G_m(T, p) = G_m(T, p_0) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = G_m^0(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

---

12. Mathématiquement parlant, il s'agit d'autres fonctions ce que j'indique par un tilde.

où l'on reprend la notation de nos amis chimistes, à savoir  $G_m^0(T)$  pour  $G_m(T, p_0)$ . Pour ce chapitre, il est inutile de détailler l'expression de  $G_m(T, p_0)$  que l'on trouve partout ou que l'on retrouve aisément.

Le modèle du mélange parfait de gaz parfaits déjà introduit et justifié dans le chapitre E-VI sur les gaz réels (et gaz de VAN DER WAALS) affirme que pour le mélange, la pression  $p$ , l'énergie interne  $U$  et l'entropie  $S$ , donc aussi  $H$ ,  $F$  et  $G$ , sont sommes des valeurs que l'on obtiendrait si chacun des gaz occupait seul le même volume  $V$ , à la même température  $T$ , valeur qu'on appelle pression partielle dans le cas de la pression. On a donc, entre autres, pour un mélange de gaz indicés par  $i$ , occupant un volume  $V$  à la température  $T$  :

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i R T}{V}$$

$$G(T, p, \{n_l\}) = \sum_i G_i(T, p_i, n_i) = \sum_i n_i G_{m\ i}(T, p_i) = \sum_i n_i G_{m\ i}^0(T) + \sum_i n_i R T \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right)$$

La dernière relation doit être approfondie car la théorie des potentiels chimiques suppose que  $G$  soit explicitée non pas en fonction des pressions partielles  $p_i$  mais de la pression totale  $p$ . De  $p_i V = n_i R T$  et de  $p V = \sum_l n_l R T$  (cf convention d'écriture des indices), on tire aisément  $p_i = p \frac{n_i}{\sum_l n_l}$ . D'où, en introduisant les fractions molaires  $x_i = \frac{n_i}{\sum_l n_l}$  :

$$\begin{aligned} G(T, p, \{n_l\}) &= \sum_i n_i G_{m\ i}^0(T) + \sum_i n_i R T \ln \left( \frac{p n_i}{p_0 \sum_j n_j} \right) = \dots \\ &\dots = \sum_i n_i G_{m\ i}^0(T) + \sum_i n_i R T \ln \left( \frac{p x_i}{p_0} \right) \end{aligned}$$

On peut être tenté, par identification avec la propriété fondamentale  $G = \sum_i n_i \mu_i$ , d'en déduire par simple lecture que :

$$\mu_i = G_{m\ i}^0(T) + R T \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) = G_{m\ i}^0(T) + R T \ln \left( \frac{x_i p}{p_0} \right)$$

mais ce raisonnement est erroné<sup>13</sup>.

On doit calculer les potentiels chimiques  $\mu_j$  par leur définition  $\mu_j = \frac{\partial G}{\partial n_j}$ , à condition de ne pas oublier que  $n_j$  figure aussi dans  $n_T$ , allons-y ! On part de

$$G = \sum_i n_i G_{m\ i}^0(T) + \sum_i n_i R T (\ln p + \ln n_i - \ln p_0 - \ln n_T)$$

---

13.

$$\forall x \quad \forall y \quad x f_1(x, y) + y g_1(x, y) = x f_2(x, y) + y g_2(x, y)$$

ne prouve pas que  $f_1 = f_2$  et  $g_1 = g_2$ . On se ramène aisément à ce que

$$\forall x \quad \forall y \quad x f(x, y) + y g(x, y) = 0$$

ne prouve pas que  $f = g = 0$  car, par exemple,  $f(x, y) = y$  et  $g(x, y) = -x$  conviennent.

où  $n_T = \sum_l n_l$ ;  $n_j$  figure donc dans le terme de la somme où  $i = j$  (sous la forme  $n_i$  et  $\ln n_i$ ) et dans tous les termes de la somme (dans  $\ln n_T$ ). On a donc

$$\mu_j = \frac{\partial G}{\partial n_j} = G_{m_j}^0(T) + RT (\ln p + \ln n_j - \ln p_0 - \ln n_T) + n_j RT \frac{1}{n_j} - \sum_i n_i RT \frac{1}{n_T}$$

$$\mu_j = G_{m_j}^0(T) + RT (\ln p + \ln n_j - \ln p_0 - \ln n_T) + n_j RT \frac{1}{n_j} - n_T RT \frac{1}{n_T}$$

$$\mu_j = G_{m_j}^0(T) + RT (\ln p + \ln n_j - \ln p_0 - \ln n_T) + RT - RT$$

$$\mu_j = G_{m_j}^0(T) + RT (\ln p + \ln n_j - \ln p_0 - \ln n_T)$$

soit de façon plus concise :

$$\mu_j = G_{m_j}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_j}{p_0} \right)$$

résultat qui est ainsi correctement démontré.

On peut donc écrire les potentiels chimiques sous les formes équivalentes suivantes :

$$\begin{aligned} \mu_i &= G_{m_i}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) = G_{m_i}^0(T) + RT \ln \left( \frac{x_i p}{p_0} \right) = \dots \\ &\dots = G_{m_i}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) + RT \ln x_i \end{aligned}$$

Dans la pratique, on note  $\mu_i^0(T)$  au lieu de  $G_{m_i}^0(T)$  et je note ici  $\tilde{\mu}_i^0(p, T)$  au lieu de  $G_{m_i}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$

Les deux formes les plus utiles sont donc :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right)$$

$$\mu_i = \tilde{\mu}_i^0(p, T) + RT \ln x_i$$

On utilise plutôt l'une que l'autre, selon le contexte.

### • un modèle de mélange réel de gaz réels.

Par analogie avec la formule précédente, on note, dans le cas général :  $\mu_i(T, p, \{n_l\}) = \frac{\partial G}{\partial n_i} = G_{m_i}^0(T) + RT \ln a_i$  où  $a_i$  (ne pas confondre avec le coefficient du gaz de VAN DER WAALS que l'on prend comme exemple ci-dessous ni avec un coefficient stœchiométrique comme plus haut), fonction a priori de  $T$ ,  $p$  et de tous les  $n_j$ , est appelé *activité* de l'espèce  $i$  dans le mélange. On note parfois  $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p_0}$  où le facteur correctif  $\gamma_i$  est appelé coefficient d'activité. A ce stade ce n'est qu'une notation qui n'apprend rien. Il faudra des modèles

ou des expériences pour donner à l'activité une expression théorique, empirique ou semi-empirique (on coupe la poire en deux, un peu de théorie inachevée et des expériences).

Tentons de bâtir un modèle de mélange parfait de gaz de VAN DER WAALS, pour explorer l'ampleur des problèmes que pose l'approche théorique.

Pour un tel gaz seul, on a  $(p + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT$ ; on doit pour aller plus loin obtenir une expression de  $V$  en fonction de  $p$  et  $T$  (ce qui n'est pas un réel problème) et l'on propose ceci :

$$V = \frac{nRT}{p + \frac{n^2 a}{V^2}} + nb$$

Dans les termes correctifs, on peut remplacer  $V$  par son expression tirée de modèle du gaz parfait (inutile de corriger les termes correctifs), donc

$$V \approx \frac{nRT}{p + \frac{n^2 a p^2}{n^2 R^2 T^2}} + nb = \frac{nRT}{p(1 + \frac{ap}{R^2 T^2})} + nb \approx \frac{nRT}{p} \left(1 - \frac{ap}{R^2 T^2}\right) + nb = n \left(\frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}\right)$$

Par intégration de  $\frac{\partial G}{\partial p} = V_m$ , on aura :

$$G(T, p) = G^0(T) + nRT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n\left(b - \frac{a}{RT}\right)(p - p_0)$$

Prenons comme modèle que le mélange de gaz de VAN DER WAALS se gère par simple additivité des résultats obtenus si chaque gaz occupait seul le même volume à la même température, sa pression étant appelée pression partielle ; c'est le modèle du mélange parfait utilisé plus haut. On a donc quelque chose comme :

$$G(T, p, \{n_i\}) = \sum_i \left[ G_i^0(T) + n_i RT \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + n_i \left(b_i - \frac{a_i}{RT}\right)(p_i - p_0) \right]$$

mais encore faut-il, comme plus haut, expliciter les  $p_i$  en fonction des  $n_i$  et, bien sûr, ne pas affirmer hâtivement que  $p_i = \frac{n_i}{n_T} p$ , formule établie uniquement si les gaz sont parfaits.

Les calculs qui suivent montrent que tout est possible avec de la méthode mais montrent aussi pourquoi on ne les mène jamais : les résultats sont inexploitablement. Si le lecteur décroche, qu'il n'en ait pas honte.

Le modèle du mélange parfait affirme que  $p = \sum_i p_i$  et ici, l'équation d'état dans sa version approximative (pour être cohérent) donne

$$p_i = \frac{n_i RT}{V - n_i b_i + n_i \frac{a_i}{RT}}$$

d'où

$$p = \sum_i \frac{n_i RT}{V - n_i b_i + n_i \frac{a_i}{RT}}$$



Il faut expliciter  $p_i$  en fonction de  $p$ ,  $T$  et des  $n_i$  donc éliminer  $V$  ; il est plus simple de reporter  $V$  en fonction de  $p_i$  (déjà calculé) dans  $p$  que l'inverse, donc, en ne confondant l'indice de  $p_i$  avec l'indice de la sommation rebaptisé  $l$  :

$$p = \sum_l \frac{n_l R T}{\left[ n_i \left( \frac{R T}{p_i} + b_i - \frac{a_i}{R T} \right) \right] - n_l b_l + n_l \frac{a_l}{R T}}$$

Comment poursuivre ? Continuer la logique de développement limité à l'ordre 1, soit :

$$\begin{aligned} p &= \sum_l \frac{n_l R T}{\frac{n_l R T}{p_i} \left( 1 + \frac{b_i p_i}{R T} - \frac{a_i p_i}{R^2 T^2} - \frac{n_l b_l p_i}{n_i R T} + \frac{n_l a_l p_i}{n_i R^2 T^2} \right)} \\ p &\approx \sum_l \frac{n_l p_i}{n_i} \left( 1 - \frac{b_i p_i}{R T} + \frac{a_i p_i}{R^2 T^2} + \frac{n_l b_l p_i}{n_i R T} - \frac{n_l a_l p_i}{n_i R^2 T^2} \right) \\ p &= p_i \frac{\sum_l n_l}{n_i} + \frac{p_i^2}{R T} \left( -\frac{b_i \sum_l n_l}{n_i} + \frac{\sum_l b_l n_l^2}{n_i^2} + \frac{a_i \sum_l n_l}{n_i R T} - \frac{\sum_l a_l n_l^2}{n_i^2 R T} \right) \\ &\frac{p_i^2}{R T} \left( -b_i + \frac{\sum_l b_l n_l^2}{n_i \sum_l n_l} + \frac{a_i}{R T} - \frac{\sum_l a_l n_l^2}{n_i \sum_l n_l R T} \right) + p_i - p \frac{n_i}{\sum_l n_l} = 0 \end{aligned}$$

puis on résout l'équation mise provisoirement sous la forme  $\alpha_i p_i^2 + p_i - x_i p = 0$  et on effectue un développement limité<sup>14</sup> au premier ordre qui fasse intervenir le terme correctif (par rapport au gaz parfait)  $\alpha$ , soit :

$$p_i = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4\alpha_i x_i p}}{2\alpha_i} \approx \frac{-1 + 1 + 2\alpha_i x_i p - 2\alpha_i^2 x_i^2 p^2}{2\alpha_i} = x_i p - \alpha_i x_i^2 p^2$$

Résumons : avec un gaz de VAN DER WAALS comme seule complication et une hypothèse contestable d'additivité, on arrive au tableau de résultats suivant :

$$G(T, p, \{n_i\}) = \sum_i \left[ G_i^0(T) + n_i R T \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) + n_i \left( b_i - \frac{a_i}{R T} \right) (p_i - p_0) \right]$$

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_l n_l} p - \alpha_i \left( \frac{n_i}{\sum_l n_l} \right)^2 p^2$$

$$\alpha_i = \frac{1}{R T} \left( -b_i + \frac{\sum_l b_l n_l^2}{n_i \sum_l n_l} + \frac{a_i}{R T} - \frac{\sum_l a_l n_l^2}{n_i \sum_l n_l R T} \right) + p_i - p \frac{n_i}{\sum_l n_l}$$

---

14. Rappel :

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \dots$$

A partir de quoi l'on peut calculer les potentiels chimiques, en évitant de faire des confusions entre indices (un indice particulier ne doit pas être repris comme indice de sommation), par exemple :

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i} = RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) + n_i RT \frac{1}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial n_i} + \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) (p_i - p_0) + n_i \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) \frac{\partial p_i}{\partial n_i} + \dots$$

$$\dots + \sum_{j \neq i} \left[ n_j RT \frac{1}{p_j} \frac{\partial p_j}{\partial n_i} + n_j \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \frac{\partial p_j}{\partial n_i} \right]$$

où en notant  $\delta_{ij}$  le symbole de KRONECKER qui vaut 1 si  $i = j$  et 0 sinon,

$$\frac{\partial p_j}{\partial n_i} = \delta_{ij} \left( \frac{1}{\sum_l n_l} p - \alpha \frac{2 n_i}{(\sum_l n_l)^2} p^2 \right) + \dots$$

$$\dots + \sum_l \left[ -\frac{n_l}{(\sum_m n_m)^2} p + \alpha_l \frac{2 n_l^2}{(\sum_m n_m)^3} p^2 - \frac{\partial \alpha_l}{\partial n_i} \left( \frac{n_l}{\sum_m n_m} \right)^2 p^2 \right]$$

Et enfin, le même type de calcul pour  $\frac{\partial \alpha_l}{\partial n_i} \dots$

Inutile de dire que le résultat est quasiment inexploitable. C'est dire que l'expression des activités relèvent essentiellement de l'expérience, de considérations phénoménologiques<sup>15</sup> ou semi-empiriques, par exemple prendre un modèle simplifié partiellement où, par exemple,  $p_i = x_i p - \alpha x_i^2 p^2$  avec  $\alpha$  constant et indépendant de  $i$ .

### 3.b Cas d'une solution aqueuse ou autre.

Dans le cas général, l'enthalpie libre d'un mélange de plusieurs espèces chimiques dans une même phase liquide, voire solide, relève du cas d'espèce ; je veux dire qu'il n'y a pas de modèle qui convienne, même approximativement, à toutes les situations. Il y a, par contre, un cas particulier où un modèle est fréquemment vérifié, au moins approximativement : c'est celui de la solution diluée, à savoir celui où l'une des espèces, appelée solvant, est largement majoritaire et les autres, appelées solutés, largement minoritaires. Pour alléger la présentation, nous supposerons qu'il n'y a qu'un seul soluté.

Pour justifier le modèle valable en ce cas, il est plus simple de raisonner avec le nombre de molécules plutôt qu'avec la quantité de matière ; nous ne changerons pas de notation ;  $n$  désignera le nombre de molécules, la définition du potentiel chimique reste formellement la même mais diffère donc numériquement de la précédente d'un facteur  $\mathcal{N}_A$ , nombre d'AVOGADRO qui est ici masquée dans le remplacement de  $R$  par la constante de BOLTZMANN  $k_B$ .

---

15. C'est-à-dire que l'on introduit des facteurs correctifs sensés donner de façon qualitative ce que l'on soupçonne par une théorie dont on ne peut faire aboutir les calculs.

L'enthalpie libre de  $N$  molécules du solvant  $S$  sans soluté est  $N G_{mS}(p, T)$  et l'enthalpie libre de  $N$  molécules du solvant  $S$  avec  $n$  molécules de soluté est notée  $G(p, T, N, n)$  où en pratique les fonctions ne dépendent presque pas de  $p$  à cause de l'incompressibilité (mais peu importe) ; si  $n \ll N$ , on peut se risquer à l'approximation d'un développement limité sur la variable  $n$  à l'ordre 1, soit :

$$G(p, T, N, n) \approx G(p, T, N, 0) + n \frac{\partial G}{\partial n}(p, T, N, 0)$$

où, soit dit en passant, le premier terme négligé, en  $n^2$ , représente évidemment les interactions des  $C_n^2 = \frac{n(n-1)}{2} \approx \frac{n^2}{2}$  couples de molécules de solutés ;  $G(p, T, N, 0)$  s'identifie à l'enthalpie libre du solvant sans soluté et nous allégerons l'écriture en notant  $\alpha(p, T, N)$  la dérivée partielle en  $n = 0$ , soit :

$$G(p, T, N, n) = N G_{mS}(p, T) + n \alpha(p, T, N)$$

Pour poursuivre, nous prions le lecteur de bien vouloir admettre un résultat de thermodynamique statistique (voir chapitre E-VIII, dans le paragraphe sur le paradoxe de GIBBS) : comme toutes les molécules de solutés sont équivalentes, les  $n!$  permutations qui échangent leurs rôles laissent les fonctions d'état invariantes, ce qui surévalue l'entropie, dans sa définition statistique, d'une grandeur  $k_B \ln(n!)$  qu'il faut donc lui retrancher et puisque  $G = H - TS$ , il faut donc ajouter à l'enthalpie libre  $k_B T \ln(n!)$  ; enfin, on utilise la classique approximation de STIRLING ( $\ln(n!) \approx n \ln n$ ). On rectifie donc ainsi :

$$G(p, T, N, n) = N G_{mS}(p, T) + n [\alpha(p, T, N) + k_B T \ln n]$$

Par définition, le potentiel chimique  $\mu_S$  du solvant et celui  $\mu$  du soluté sont :

$$\mu_S = \frac{\partial G}{\partial N} = G_{mS}(p, T) + n \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

$$\mu = \frac{\partial G}{\partial n} = \alpha(p, T, N) + k_B T \ln n + n k_B T \frac{1}{n} = \alpha(p, T, N) + k_B T \ln n + k_B T$$

Or la propriété fondamentale des potentiels chimiques nous apprend que :

$$G = N \mu_S + n \mu$$

$$N G_{mS}(p, T) + n [\alpha(p, T, N) + k_B T \ln n] = \dots$$

$$\dots = N \left[ G_{mS}(p, T) + n \frac{\partial \alpha}{\partial N} \right] + n [\alpha(p, T, N) + k_B T \ln n + k_B T]$$

soit après simplifications puis intégration :

$$0 = N n \frac{\partial \alpha}{\partial N} + n k_B T$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial N} = -\frac{k_B T}{N}$$

$$\alpha = -k_B T \ln N + Cte$$

où la prétendue constante est une constante vis-à-vis de  $N$  donc une fonction de  $p$  et  $T$  que nous noterons  $\psi$ , d'où successivement :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial N} = -\frac{k_B T}{N}$$

$$\alpha(p, T, N) = \psi(p, T) - k_B T \ln N$$

$$\mu_S = G_{mS}(p, T) + n \frac{\partial \alpha}{\partial N} = G_{mS}(p, T) - k_B T \frac{n}{N}$$

$$\mu = \alpha(p, T, N) + k_B T \ln n + k_B T = \psi(p, T) + k_B T + k_B T \ln \left( \frac{n}{N} \right) = G_{mL}(p, T) + k_B T \ln \left( \frac{n}{N} \right)$$

où l'on note  $G_{mL}(p, T) = \psi(p, T) + k_B T$ .

Si l'on revient aux notations molaires, on se convainc aisément (démarche inverse de la précédente) que :

$$\begin{cases} \mu_S = G_{mS}(p, T) - RT \frac{n}{N} \\ \mu = G_{mL}(p, T) + RT \ln \left( \frac{n}{N} \right) \end{cases}$$

### • Première variante, utile surtout en chimie

Si l'on se souvient que  $n \ll N$ , alors  $\frac{n}{N} \ll 1$ ,  $RT \frac{n}{N} \ll RT \sim G_{mS}(T)$  car on se souvient que les  $G_m$  sont de l'ordre de quelques  $RT$ , alors  $\mu_S \approx G_{mS}(p, T)$  que l'on renote  $\mu_S \approx \mu_S^0(p, T)$ . On tient aussi compte que pour une phase liquide, les fonctions énergétiques ne dépendent quasiment pas de la pression, d'où  $\mu_S \approx \mu_S^0(T)$ .

D'autre part  $|\ln \left( \frac{n}{N} \right)| \gg 1$  donc le terme correspondant dans  $\mu$  a un grand rôle. Comme au premier ordre en  $n$  le volume  $V$  se confond avec le volume pour  $n = 0$ , lui même proportionnel à  $N$  soit  $V \approx N V_{mS}(T)$ , les chimistes se plaisent à faire apparaître la concentration du soluté  $C = \frac{n}{V}$  puis une concentration de référence arbitraire  $C_0$ , d'où, en escamotant ici la pression qui ne joue aucun rôle :

$$\mu = G_{mL}(T) + RT \ln \left( \frac{n}{N} \right)$$

$$\mu = G_{mL}(T) + RT \ln V_{mS}(T) + RT \ln \left( \frac{n}{N V_{mS}(T)} \right)$$

$$\mu = G_{mL}(T) + RT \ln V_{mS}(T) + RT \ln C$$

$$\mu = G_{mL}(T) + RT \ln V_{mS}(T) + \ln C_0 + RT \ln \left( \frac{C}{C_0} \right)$$

soit en regroupant les fonctions des seules variables  $p$  et  $T$  uniquement sous un même nom, et par analogie avec les gaz,  $\mu = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{C}{C_0} \right)$ .

Résumons en précisant le modèle de la solution parfaite diluée pour laquelle le potentiel chimique  $\mu_S$  du solvant et celui  $\mu$  du soluté sont :

$$\begin{cases} \mu_S = \mu_S^0(T) \\ \mu = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{C}{C_0} \right) \end{cases}$$

Remarque 1 : avec plusieurs solutés, la même méthode, où les termes d'ordre 1 sont simplement additionnés, donnera sans aucune difficulté supplémentaire pour chaque soluté d'indice  $i$ ,  $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left( \frac{C_i}{C_0} \right)$ . Je ne l'ai pas fait directement pour une meilleure lisibilité de la démonstration.

Remarque 2 : La méthode utilisée pourrait s'appliquer à un mélange de deux gaz ; dans ce cas on préférera lier  $n$  à la pression partielle et l'on retrouvera le résultat classique.

Remarque 3 : La méthode ne précise pas qu'il s'agisse d'une solution liquide, elle convient aux gaz (cf supra) et aux solides. Mais attention si l'on mélange intimement, à notre échelle, des corps purs solides en poudre, les deux corps sont sous forme de grains de l'un ou l'autre mais pas de grains où atomes de l'un et de l'autre sont mélangés ; il y a toujours deux phases solides. Le mélange à l'échelle atomique ne s'obtient qu'en refroidissant et solidifiant un mélange liquide et uniquement dans certains cas particuliers, appelés *solutions solides*, comme les mélanges argent-cuivre ou fer-carbone . Il faut toujours être prudent avec les mélanges de solides.

Remarque 4 : Un corps pur seul dans une phase est un solvant sans soluté donc son potentiel chimique s'écrit  $\mu = \mu_S^0(p, T)$

Remarque 5 : Attention les  $\mu^0$  ne relèvent pas de la même convention pour gaz et solutions. Nous y reviendrons. En faire une combinaison linéaire est possible mais n'a a priori aucun sens concret, ni en physique, ni en chimie.

### • Seconde variante, utile surtout en physique

Repartons de :

$$\begin{cases} \mu_S = G_{mS}(p, T) - RT \frac{n}{N} \\ \mu = G_{mL}(p, T) + RT \ln \left( \frac{n}{N} \right) \end{cases}$$

On est dans le contexte où  $n \ll N$  d'où  $\frac{n}{N} \approx \frac{n}{N+n} = x$  où  $x$  est la fraction molaire de soluté. La fraction molaire du solvant est  $x_S = 1 - x$  et son logarithme est, en bonne approximation,  $\ln(1 - x) \approx -x \approx -\frac{n}{N}$ . On peut donc écrire, à changement de nom près :

$$\begin{cases} \mu_S = \mu_S^0(p, T) + RT \ln x_S \\ \mu = \mu^0(p, T) + RT \ln x \end{cases}$$

Remarque : on définit par analogie une *solution parfaite* un mélange en proportions quelconques (plus d'espèce majoritaire) tel que pour espèce  $i$  de fraction molaire  $x_i$ , son

potentiel chimique vérifie :

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i$$

En dehors des solutions diluées dans un solvant, dans le meilleur des cas, ce modèle est une approximation passable.

### 3.c Brève conclusion.

Nous avons les outils (les potentiels chimiques), les règles du jeu (les lois d'équilibre) et les personnages (l'expression dans divers cas des potentiels chimiques) ; nous pouvons commencer le jeu (en déduire certaines lois physiques ou chimiques dans des situations particulières).

## 4 Lois de la cryoscopie et de l'ébulliométrie.

Il s'agit ici de montrer que la présence d'un soluté dans un liquide diminue, à pression donnée, sa température de solidification. Nous nous plaçons dans le cas de loin le plus fréquent où le soluté ne passe pas dans la phase solide, par exemple dans le cas du gel de l'eau de mer.

Dans la phase solide, le potentiel chimique du solvant (qui est pur dans cette phase) est  $\mu_S^0(p, T)$  et dans la phase liquide, il est  $\mu_L^0(p, T) - RT \frac{n}{N}$  ; on prend ici le résultat sans approximation, avec  $n$  et  $N$  les quantités de matière du soluté et du solvant.

En l'absence de solvant, à la température normale  $T_0$  de changement d'état sous la pression  $p$ , changement qui nécessite l'équilibre entre phases, on a donc l'égalité des potentiels chimiques se traduit par :

$$\mu_S^0(p, T_0) = \mu_L^0(p, T_0)$$

En présence de soluté dans la phase liquide, la température d'équilibre devient  $T$  telle que

$$\mu_S^0(p, T) = \mu_L^0(p, T) - RT \frac{n}{N}$$

Remarquons que si l'on avait négligé ici  $RT \frac{n}{N}$ , l'effet aurait été masqué.

Par soustraction et développement de TAYLOR à l'ordre 1 autour de  $T_0$

$$\frac{\partial \mu_S^0}{\partial T} (T - T_0) = \frac{\partial \mu_L^0}{\partial T} (T - T_0) - RT \frac{n}{N}$$

Or on a vu plus haut que  $\mu^0$  s'identifie à  $G_{\text{mol}}$ , d'où classiquement  $\frac{\partial \mu^0}{\partial T} = -S_{\text{mol}}$ . et :

$$RT \frac{n}{N} = -(S_{\text{mol},L} - S_{\text{mol},S}) (T - T_0) = -\Delta S_{\text{mol}} (T - T_0)$$

Enfin  $\Delta S_{\text{mol.}}$ , variation d'entropie dans le changement d'état est classiquement le rapport de l'enthalpie molaire de changement d'état à la température, soit en faisant intervenir la masse molaire  $M_S$  du solvant et sa chaleur latente massique  $L_S$  (à  $T_0$  autour de laquelle on a effectué le développement limité),  $\Delta S_{\text{mol.}} = \frac{M_S L_S}{T_0}$ . Finalement :

$$\Delta T = T - T_0 = -\frac{n R T T_0}{N M_S L_S} \approx -\frac{n}{m_s} \frac{R T_0^2}{L_S}$$

où l'on a fait apparaître la masse de solvant  $m_s = N M_S$  et où l'on a confondu  $T$  et  $T_0$  car, expérimentalement  $\Delta T$  est assez petit. Cette relation est connue sous le nom de loi de RAOULT ou loi de la cryoscopie.

On appelle *molalité* (et non molarité) le rapport  $\frac{n}{m_s}$  ; elle fait office de concentration mais ramenée non au volume mais à la masse du solvant. Le coefficient  $K = \frac{R T_0^2}{L_S}$ , appelée *constante cryoscopique* ne dépend que du solvant. Par exemple pour l'eau à la pression atmosphérique, avec  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_0 = 273 \text{ K}$  et  $L_S = 333 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$  à  $T_0$ , on trouve  $K = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; ce qui signifie que dissoudre une mole de soluté dans un kilogramme d'eau fait baisser la température de congélation de 1,86 degré.

Remarque 1 : Cet effet a longtemps été une méthode de mesure des masses molaires ; en effet, en dissolvant une masse donnée de soluté, l'*abaissement cryoscopique*  $\Delta T$  permet de mesurer la quantité de matière et d'en déduire la masse molaire par une simple division ; mais la faible valeur de cet abaissement ne permettait pas une grande précision.

Remarque 2 : On observe un effet identique pour l'ébullition dans le cas fréquent où le soluté ne passe pas dans la phase gazeuse (eau salée par exemple). La formule obtenue est en tout point identique au signe près<sup>16</sup> et s'appelle loi de l'ébulliométrie.

## 5 Phénomènes d'osmose.

Certaines membranes dites *semi-poreuses*, lorsqu'elles séparent deux solutions, se laissent traverser par le solvant mais pas par les solutés. Comme elles sont minces, l'équilibre thermiques entre les solutions est établi. Si les concentrations en solutés sont différentes, du côté le plus concentré il y a plus de chocs de molécules de soluté sur la paroi, ce qui se traduit par une pression plus élevée ; la différence de pression qui en résulte s'appelle *pression osmotique*.

Ici non plus, on ne peut négliger  $R T \frac{n}{N}$  dans le potentiel chimique du solvant sans masquer l'effet. Le solvant se trouve dans les deux phases et à l'équilibre, on sait qu'il y a égalité des potentiels chimiques ; ce n'est pas le cas pour le soluté car la membrane interdit les échanges et invalide la démonstration de l'égalité en interdisant la variation des quantités de matière concernées. On a donc, en affectant les deux côtés de la membrane

<sup>16</sup> Il faut chauffer l'eau salée à une plus haute température que l'eau douce pour la faire bouillir et la refroidir à une plus basse pour la congeler.

par les indices 1 et 2 :

$$\mu_S^0(p_1, T) - RT \frac{n_1}{N_1} = \mu_S^0(p_2, T) - RT \frac{n_2}{N_2}$$

En réorganisant et en faisant intervenir un développement limité à l'ordre 1 en  $p$ , on réécrit ainsi la relation :

$$\frac{\partial \mu_S^0}{\partial p} (p_1 - p_2) = RT \left( \frac{n_1}{N_1} - \frac{n_2}{N_2} \right)$$

Or on a vu plus haut que le  $\mu_S^0$  du solvant s'identifie à  $G_{\text{mol. S}}$ , d'où classiquement  $\frac{\partial \mu_S^0}{\partial p} = V_{\text{mol. S}}$  et, en introduisant les volumes de solvant (par exemple  $V_1 = N_1 V_{\text{mol. S}}$ ) puis les concentrations volumiques de soluté (par exemple  $C_1 = \frac{n_1}{V_1}$ ) :

$$p_1 - p_2 = RT \left( \frac{n_1}{N_1 V_{\text{mol.}}} - \frac{n_2}{N_2 V_{\text{mol.}}} \right) = RT \left( \frac{n_1}{V_1} - \frac{n_2}{V_2} \right) = RT (C_1 - C_2)$$

Nous nous placerons dans la suite dans le cas fréquent où le solvant est pur d'un côté, pour alléger les calculs, disons  $C_2 = 0$ ; nous noterons<sup>17</sup> alors  $\Delta p = RT C$ . Si de part et d'autre d'une paroi semi-perméable, on place de l'eau pure et de l'eau salée (c'est un exemple), de l'eau va traverser la membrane jusqu'à ce que la différence de niveau des surfaces libres soit compatible avec la formule. C'est ce phénomène que l'on appelle *osmose*. L'eau pure qui entre du côté de l'eau salée provoque une dilution du sel, comme le schématise la figure 1 p. 24 où l'eau pure est bleue, l'eau salée verte, vert foncé à forte concentration, vert pâle à faible concentration.

En biologie, ce phénomène d'osmose est l'un des mécanismes d'échange à travers les parois cellulaires.

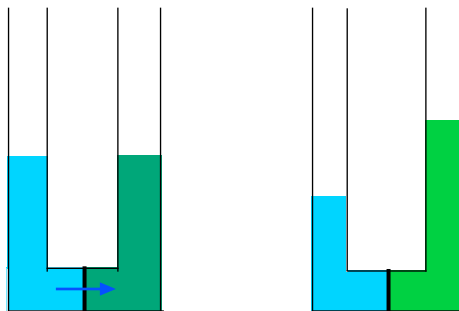


FIGURE 1 – Osmose.

Inversement, si l'on exerce une pression du côté salé, de l'eau quitte ce côté de la membrane pour augmenter la masse d'eau pure, ultérieurement extraite pour utilisation,

<sup>17</sup>. et remarquerons que  $\Delta p V = n RT$  qui ressemble furieusement à l'équation d'état du gaz parfait.



en contrepartie d'une concentration de l'eau salée, comme le schématise la figure 2 p. 25. C'est le principe de l'*osmose inverse* utilisée, par exemple, dans les usines de dessalement de l'eau de mer.

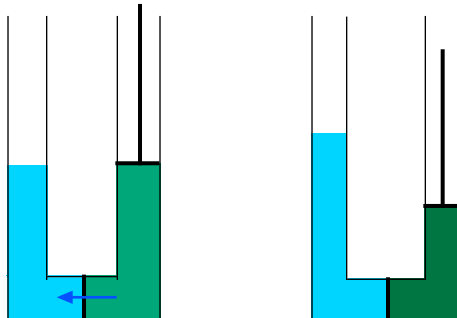


FIGURE 2 – Osmose inverse.

Pour fixer les idées l'eau de mer a une concentration proche de  $1 \text{ mol L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ; on peut par osmose inverse séparer une quantité donnée d'eau de mer en moitié d'eau desalée et moitié d'eau concentrée à  $C = 2 \text{ mol L}^{-1} = 2 \cdot 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , pour cela, il faut, à température ambiante (disons  $T = 300 \text{ K}$ ), une surpression  $\Delta p = RT C$  d'environ 50 bars.

## 6 Equilibres chimiques.

### 6.a Formulation des potentiels chimiques.

En chimie, on écrit ainsi le potentiel chimique :  $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$  où  $a_i$  est l'activité. En pratique, il faut considérer les  $\mu_i^0(T)$  comme des données expérimentales. On peut se contenter des modèles suivants, justifiés par ce qui a été fait plus haut en bonne première approximation.

Dans un mélange parfait de gaz parfait,  $a_i = \frac{p_i}{p_0}$  où  $p_0$  est une pression de référence arbitraire. Dans un mélange réel, on introduit un facteur correctif plus ou moins complexe, mais proche de l'unité sauf cas extrêmes, soit  $a_i = \gamma_i \frac{p_i}{p_0}$ .

Dans une solution diluée, l'activité du solvant est  $a_S = 1$  (et  $\ln a_S = 0$  bien sûr) et celle du soluté  $i$  est  $a_i = \frac{C_i}{C_0}$  où  $C_0$  est une concentration de référence arbitraire. Dans une solution réelle, diluée ou non (dans ce dernier cas pour le solvant,  $a_S = \frac{C_S}{C_0}$ ), on introduit un facteur correctif plus ou moins complexe, soit  $a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0}$ .

Dans une phase constituée d'une espèce chimique unique, son activité est  $a = 1$ .

## 6.b Loi de Guldberg et Waage.

Nous avons vu au paragraphe 2.b p. 11 que pour une réaction chimique, que l'on écrit  $0 \rightarrow \sum_i \alpha_i A_i$  sous forme algébrique, la condition d'équilibre s'écrit  $\sum_i \alpha_i \mu_i = 0$ . Or l'expression générale d'un potentiel chimique est mise sous la forme  $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$ . Réalisons la synthèse :

$$0 = \sum_i \alpha_i \mu_i = \sum_i \alpha_i (\mu_i^0(T) + RT \ln a_i) = \dots$$

$$\dots = \sum_i \alpha_i \mu_i^0(T) + RT \sum_i \alpha_i \ln a_i = \sum_i \alpha_i \mu_i^0(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\alpha_i}$$

Les  $\mu^0$  sont formellement des enthalpies libres dans des conditions conventionnelles (exposant 0), différentes selon qu'il s'agit d'un gaz ou d'une solution ; on note donc, puisque les coefficients de la combinaison linéaire sont ceux de réaction (indice  $r$ ),  $\Delta G_r^0 = \sum_i \alpha_i \mu_i^0(T)$  et on l'appelle conventionnellement<sup>18</sup> *enthalpie libre standard de réaction* qui est en pratique une donnée purement expérimentale, nécessaire mais totalement abstraite car ne correspondant à aucune situation réelle. On en déduit, en passant à l'exponentielle :

$$\prod_i a_i^{\alpha_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r^0}{RT}\right)$$

connue sous le nom de loi de GULDBERG et WAAGE<sup>19</sup>.

On note souvent  $K$ , appelée *constante d'équilibre*, le second membre et l'on écrit :

$$\prod_i a_i^{\alpha_i} = K(T)$$

Par exemple dans le cas d'une réaction en phase gazeuse où, en bonne approximation  $a_i = \frac{p_i}{p_0}$ , on aura  $\prod_i p_i^{\alpha_i} = K(T) p_0^{\sum_i \alpha_i}$  et pour une réaction en solution diluée (on n'oublie pas que l'activité du solvant est égale à l'unité), on aura de même  $\prod_i C_i^{\alpha_i} = K(T) C_0^{\sum_i \alpha_i}$

Nous laissons l'exploitation de cette loi à nos amis chimistes qui ont beaucoup de choses à nous apprendre à partir de là.

18. Il importe de se persuader que  $\Delta G_r^0$  n'est absolument pas la variation de  $G$  entre état initial et état final de la réaction car il faudrait pour cela que tous les réactifs dans l'état initial et tous les produits dans l'état final aient une activité unité, ce qui n'est bien évidemment pas le cas.

19. En norvégien aa se note désormais å sauf dans les noms propres et se prononce pratiquement comme notre o ouvert

## 6.c Variation de la constante avec la température.

Par définition, on a :

$$\ln K = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} = -\sum_i \alpha_i \frac{\mu_i^0(T)}{RT}$$

Or les  $\mu_i$  sont des enthalpies libres molaires  $G_{\text{mol. } i}$  et l'on se souvient<sup>20</sup> de l'une des relations de GIBBS-HELMHOLTZ, à savoir  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$ . On aura donc

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{K} \frac{dK}{dT} = \sum_i \alpha_i \frac{H_{\text{mol. } i}^0(T)}{RT^2}$$

où l'on va faire apparaître, avec la même philosophie, une enthalpie de réaction, elle aussi donnée expérimentale, définie par  $\Delta H_r^0 = \sum_i \alpha_i H_{\text{mol. } i}^0(T)$

$$\boxed{\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{K} \frac{dK}{dT} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}}$$

## 6.d Evolution d'une réaction chimique vers son équilibre.

Il s'agit ici juste de dire qu'à partir des expressions approchées des potentiels chimiques, on a désormais les moyens d'exprimer l'affinité chimique en fonction du degré d'avancement et de prédire le sens d'évolution des réactions.

Tout développement relève plutôt de la chimie et ne figurera donc pas ici.

## 7 Equilibres binaires.

### 7.a Position du problème.

Soit un mélange de deux espèces chimiques, notées  $A$  et  $B$ , présent sous deux phases notées 1 et 2. La pression et la température sont données ainsi que les quantités de matière (nombre de moles) *totales* des deux espèces notées  $N_A$  et  $N_B$ . Le problème est de savoir, pour chacune des espèces, comment sa quantité de matière va se répartir entre la phase 1 qui en contient respectivement  $n_{A1}$  et  $n_{B1}$  et la phase 2 qui en contient respectivement  $n_{A2}$  et  $n_{B2}$ . A  $T$  et  $p$  données, on a quatre inconnues, il nous faut quatre équations qui sont données d'une part par deux relations de conservation de la matière :

$$n_{A1} + n_{A2} = N_A \quad \text{et} \quad n_{B1} + n_{B2} = N_B \quad (\text{équation 1})$$

---

20. Voir chapitre E-V.

et d'autre part par l'égalité des potentiels chimiques d'un même corps dans les deux phases :

$$\mu_{A1} = \mu_{A2} \quad \text{et} \quad \mu_{B1} = \mu_{B2}$$

On rappelle que l'on peut écrire (cf paragraphe 1.e p. 9) les potentiels chimiques en fonction de la seule composition de la phase concernée, mise sous forme intensive via les fractions molaires qui sont liées, ce qui permet d'en escamoter une. En indiquant les simplifications successives, on a, par exemple :

$$\mu_{B1}(p, T, n_{A1}, n_{B1}, n_{A2}, n_{B2}) = \mu_{B1}(p, T, n_{A1}, n_{B1})$$

puisque  $n_{A2}$  et  $n_{B2}$  se déduisent de  $n_{A1}$  et  $n_{B1}$  par l'équation 1 puis

$$\mu_{B1}(p, T, n_{A1}, n_{B1}, n_{A2}, n_{B2}) = \mu_{B1}(p, T, n_{A1}, n_{B1}) = \mu_{B1}(p, T, x_{A1}, x_{B1})$$

par la remarque du paragraphe 1.e p. 9 et enfin

$$\mu_{B1}(p, T, n_{A1}, n_{B1}, n_{A2}, n_{B2}) = \mu_{B1}(p, T, n_{A1}, n_{B1}) = \mu_{B1}(p, T, x_{A1}, x_{B1}) = \mu_{B1}(p, T, x_{A1})$$

parce que par construction  $x_{A1}$  et  $x_{B1}$  sont liés par  $x_{A1} + x_{B1} = 1$

On note dans la suite, pour alléger,  $x_{A1} = x_1$  d'où  $x_{B1} = 1 - x_1$  et  $x_{A2} = x_2$  d'où  $x_{B2} = 1 - x_2$ ; à  $p$  et  $T$  non fixées, le problème n'a plus que quatre inconnues,  $p$ ,  $T$ ,  $x_1$  et  $x_2$  liées par deux relations :

$$\mu_{A1} = \mu_{A2} \quad \text{et} \quad \mu_{B1} = \mu_{B2}$$

On peut donc exprimer deux variables en fonction de deux autres; la façon la plus pratique étant d'exprimer  $x_1$  et  $x_2$  en fonction de  $p$  et  $T$ . Il est courant de superposer les tracés des surfaces  $x_1$  et  $x_2$  fonctions de  $p$  et  $T$  avec un axe des abscisses commun à  $x_1$  et  $x_2$  (dont la simple lecture donne instantanément les deux autres fractions molaires  $1 - x_1$  et  $1 - x_2$  quitte à inscrire une double graduation sur cet axe). Enfin, la lecture sur une feuille de papier à deux dimensions d'une surface à trois est délicate, aussi représente-t-on des « sections » de ces surfaces à  $p$  ou  $T$  constant.

*La figure 3 p. 29 explique le principe de représentation de ces surfaces, dessinées ici comme juxtaposition de quadrilatères. Il faut lire la figure comme une espèce<sup>21</sup> de tube dont la face interne est rouge et la face externe bleue. Les surfaces sont inscrites dans un parallélépipède limité en  $x_1$  ou  $x_2$  par 0 et 1, en pression par deux pressions quelconques et en température par deux températures quelconques. La surface  $x_1(p, t)$  est en bleu et limitée par ABCDD'D''C''B''A''A'A; la surface  $x_2(p, t)$  est en rouge et limitée par AGFEDD'D''E''F''G''A''A'A. On expliquera plus loin pourquoi les surfaces se coupent selon*

21. Profitons-en pour nous insurger contre cette erreur grammaticale très contagieuse qui accorde le genre de « espèce » avec celui de son complément. C'est une (sic) genre de faute, une (sic) type d'erreur à combattre.

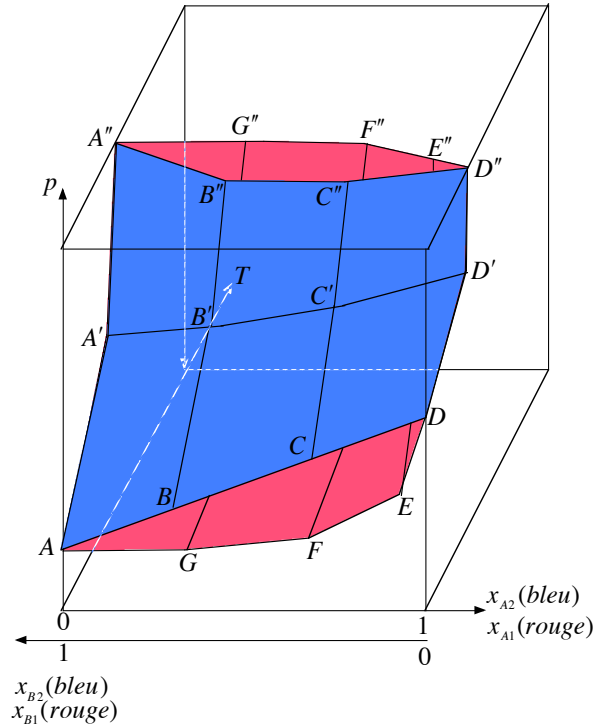


FIGURE 3 – Diagramme binaire en 3D.

les courbes  $AA'A''$  dans le plan  $x = 0$  et  $DD'D''$  dans le plan  $x = 1$ . Sur la face avant du parallélépipède, les courbes  $ABCD$  et  $AGFED$  sont une section à température constante. Sur la face supérieure du parallélépipède, les courbes  $A''B''C''D''$  et  $A''G''F''E''D''$  sont une section à pression constante.

## 7.b L'exemple d'un cas simple. Règle des moments chimiques. Distillation.

### • Mélange parfait de gaz parfait et solution parfaite.

Etudions le cas où la phase 1 est liquide et la phase 2 gazeuse.

Supposons que la phase 2 soit un mélange parfait de gaz parfaits et que la phase 1 soit une solution parfaite. Retrouvons au sein de la partie 3 commençant p. 13 la forme du potentiel chimique la plus proche de la formulation de notre problème et introduisons-ys inconnues :

$$\begin{aligned}\mu_{A_2} &= \tilde{\mu}_{A_2}^0(p, T) + RT \ln x_{A_2} = \tilde{\mu}_{A_2}^0(p, T) + RT \ln x_2 \\ \mu_{B_2} &= \tilde{\mu}_{B_2}^0(p, T) + RT \ln x_{B_2} = \tilde{\mu}_{B_2}^0(p, T) + RT \ln(1 - x_2)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_{A1} &= \mu_{A2}^0(p, T) + RT \ln x_{A1} = \mu_{A1}^0(p, T) + RT \ln x_1 \\ \mu_{B1} &= \mu_{B2}^0(p, T) + RT \ln x_{B1} = \mu_{B1}^0(p, T) + RT \ln(1 - x_1)\end{aligned}$$

et aussi, en phase gazeuse

$$\begin{aligned}\mu_{A2} &= \mu_{A2}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_{A2}}{p_0} \right) \\ \mu_{B2} &= \mu_{B2}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_{B2}}{p_0} \right)\end{aligned}$$

On remarque bien sûr que mélange parfait de gaz parfaits et solution parfaite « fonctionnent » de la même façon.

C'est le seul cas où l'on puisse faire des calculs et cette situation idéalisée ne se présente jamais. Pourquoi diable l'étudier ? Parce qu'elle justifie une allure courante de diagrammes binaire en un fuseau unique (cf infra).

• **Etude de ce cas.**

La situation semble trop symétrique pour que l'on sache par où l'aborder. Elle ne l'est pas : dans le mélange de gaz, la pression totale  $p$  qui est un des paramètres est somme des pressions partielles, lesquelles s'écrivent en fonction des fractions molaires (cf supra) et il n'y a rien de tel en phase liquide. C'est là qu'est la clef du problème.

Rappelons à tout hasard : par définition du modèle, on a :

$$\begin{aligned}p_{A2} V &= n_{A2} RT \\ p_{B2} V &= n_{B2} RT \\ p V &= (p_{A2} + p_{B2}) V = (n_{A2} + n_{B2}) RT\end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned}\frac{p_{A2}}{p} &= \frac{n_{A2}}{n_{A2} + n_{B2}} = x_{A2} = x_2 \\ \frac{p_{B2}}{p} &= \frac{n_{B2}}{n_{A2} + n_{B2}} = x_{B2} = 1 - x_2\end{aligned}$$

Ecrivons dans l'égalité des potentiels chimiques entre phases ceux de la phase gazeuse en fonction des pressions partielles, soit pour  $A$  puis  $B$  :

$$\begin{aligned}\mu_{A1}^0(p, T) + RT \ln x_1 &= \mu_{A2}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_{A2}}{p_0} \right) \\ \mu_{B1}^0(p, T) + RT \ln x_2 &= \mu_{B2}^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_{B2}}{p_0} \right)\end{aligned}$$

d'où, en passant aux exponentielles :

$$p_{A2} = x_1 p_0 \exp\left(\frac{\mu_{A1}^0(p, T) - \mu_{A2}^0(T)}{RT}\right) = x_1 f_A(T)$$

$$p_{B2} = (1 - x_1) p_0 \exp\left(\frac{\mu_{B1}^0(p, T) - \mu_{B2}^0(T)}{RT}\right) = (1 - x_1) f_B(T)$$

où l'on note<sup>22</sup> pour alléger  $f_A(T)$  et  $f_B(T)$  les fonctions compliquées qui apparaissent.

Ces relations, dérivées de l'égalité des potentiels chimiques, recouvrent le cas particulier de l'équilibre diphasé du corps pur  $A$ , ou  $B$ . Si  $n_{B2}$  est nul (soit  $x_2 = 1$ ),  $\mu_{A2}$  est le potentiel chimique de  $A$  gazeux pur et on sait qu'il est égal à celui de  $A$  liquide pur correspondant à  $x_{B1}$  nul (soit  $x_1 = 1$ ). Donc la relation générale  $\mu_{A1} = \mu_{A2}$  entraîne que si  $x_1 = 1$  alors  $x_2 = 1$ . Les surfaces  $x_1(p, T)$  et  $x_2(p, T)$  se coupent donc selon une courbe contenue dans le plan  $x_1 = 1$  (et bien sûr aussi par un raisonnement symétrique selon une autre courbe dans le plan  $x_1 = 0$ ).

Poursuivons, si  $x_1 = 1$ , on a  $p_{A2} = f_A(T)$ , or on est dans le cas de l'équilibre diphasé de vaporisation du corps  $A$  et donc  $f_A(T)$  s'identifie avec la pression d'équilibre liquide-gaz du corps  $A$  notée traditionnellement  $p_{VA}(T)$ . On peut donc réécrire ainsi les relations trouvées plus haut :  $p_{A2} = x_1 p_{VA}(T)$  et par un raisonnement symétrique  $p_{B2} = (1 - x_1) p_{VB}(T)$ . Ce résultat, qui affirme qu'à température donnée, avec un mélange parfait de gaz parfaits et une solution parfaite, la fraction molaire d'une espèce dissoute est proportionnelle à la pression partielle de la même espèce dans le gaz, généralise la loi de HENRY énoncée pour les solutions diluées avec les concentrations au lieu des quantités de matière.

Enfin, de  $p = p_{A2} + p_{B2}$ , l'on tire l'expression de  $p$  en fonction de  $x_1$  et  $T$  ou, question de point de vue, de  $x_1$  en fonction de  $p$  et  $T$  :

$$p = x_1 p_{VA}(T) + (1 - x_1) p_{VB}(T)$$

qui est manifestement, à  $T$  constant l'équation d'une droite dans le plan  $(x, p)$  (voir figure 4 p. 32). Curieusement, on a trouvé une expression simple en calculant la pression du gaz, certes égale à celle dans le liquide, en fonction des fractions molaires dans le liquide ! Cette courbe donnant la composition du liquide s'appelle *courbe d'ébullition*.

Reste à tire  $x_2$  en fonction de  $p$  et  $T$ . C'est tout simple<sup>23</sup>. On vient de voir, d'une part, que  $p_{A2} = x_1 p_{VA}(T)$  et on a rappelé, d'autre part, que  $p_{A2} = x_2 p$ , donc

$$x_2 = \frac{p_{VA}(T)}{p} x_1$$

22. On rappelle que  $p_0$  est une pression arbitraire de référence, indépendante du problème étudiée dont elle n'est pas un paramètre.

23. Avant d'avoir trouvé la bonne démarche, c'est difficile ; quand on l'a trouvée, c'est simple. Comme toujours.

Par ailleurs de  $p = x_1 p_{VA}(T) + (1 - x_1) p_{VB}(T)$ , on tire :

$$x_1 = \frac{p - p_{VB}(T)}{p_{VA}(T) - p_{VB}(T)}$$

que l'on reporte :

$$x_2 = \frac{p_{VA}(T)}{p} \frac{p - p_{VB}(T)}{p_{VA}(T) - p_{VB}(T)}$$

soit en inversant

$$p = \frac{p_{VA}(T) p_{VB}(T)}{p_{VA}(T) - x_2 (p_{VA}(T) - p_{VB}(T))}$$

qui est manifestement, à  $T$  constant l'équation d'une hyperbole dans le plan  $(x, p)$ .  
Comme on a :

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x_2^2} = \frac{2 p_{VA}(T) p_{VB}(T) (p_{VA}(T) - p_{VB}(T))^2}{[p_{VA}(T) - x_2 (p_{VA}(T) - p_{VB}(T))]^3}$$

qui est positive (car  $p_{VA}(T) - x_2 (p_{VA}(T) - p_{VB}(T))$  est compris entre  $p_{VA}$  et  $p_{VB}$  pour  $x_2$  compris entre 0 et 1), la concavité est vers le haut, ce qui impose à l'hyperbole d'être sous la droite comme le montre la figure 4 p. 32 (on expliquera plus loin la présence des points  $G$ ,  $M$  et  $L$  et des indications *liquide*, *mélange*, *gaz*).

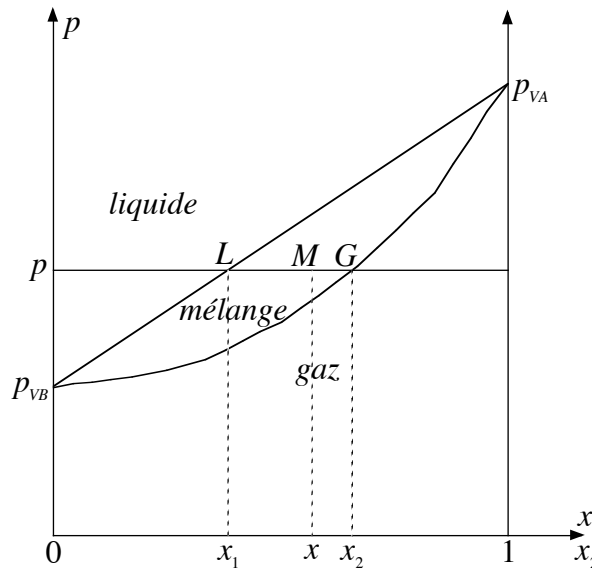


FIGURE 4 – Diagramme binaire.



Pour les diagrammes à  $p$  constants, il n'y a pas d'expressions simples car les fonctions  $p_{VA}(T)$  et  $p_{VB}(T)$  sont des fonctions compliquées de  $T$  (voir le paragraphe sur les équilibres diphasés du corps pur dans le chapitre sur les potentiels thermodynamiques). Mais il faut bien comprendre que les deux relations établies plus haut, c'est à dire :

$$p = x_1 p_{VA}(T) + (1 - x_1) p_{VB}(T)$$

$$p = \frac{p_{VA}(T) p_{VB}(T)}{p_{VA}(T) - x_2 (p_{VA}(T) - p_{VB}(T))}$$

ne sont pas les équations d'une section à température  $T$  constante, mais des surfaces  $x_1(p, T)$  et  $x_2(p, T)$  données de façon implicite. Si l'on y considère  $p$  fixe et  $T$  variable, elles donnent de façon implicite les équations d'une section à pression  $p$  constante. Point barre.

On remarquera sur la figure 3 p. 29 que la position relative des deux courbes est inversée : la courbe donnant  $x_2$  est au-dessus (côté grandes températures) de la courbe donnant  $x_1$  sur la face supérieure du parallélépipède et en dessous (côté basses pressions) sur la face avant. Par rapport à la figure 4 p. 32, hormis l'inversion de la position relative, on a le même type de courbes formant un fuseau mais ce ne sont plus une droite et une hyperbole. Cette courbe donnant la composition du gaz s'appelle *courbe de rosée*.

Ce type de diagramme en un seul fuseau est très fréquent pour les diagrammes liquide-gaz, beaucoup moins pour les équilibres solide-liquide ; les courbes ne sont plus des droites ou hyperboles mais des courbes obtenues expérimentalement. Voici l'exemple du diagramme isobare du mélange eau-méthanol (figure 5 p. 33). C'est désormais dans ce cas plus général que l'on se place.

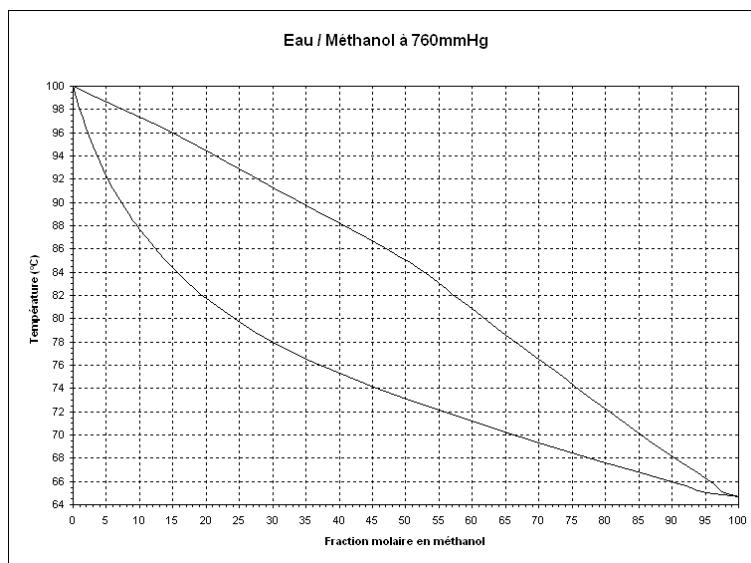


FIGURE 5 – Diagramme isobare eau-méthanol.

• Règle des moments chimiques.

On explique cette règle sur la figure 4 p. 32 (section isotherme dans un cas idéal) ; elle est valable tant que les deux courbes ne forment qu'un seul fuseau que ce soit en section isotherme ou isobare. Imaginons un équilibre à  $p$  et  $T$  donnés. Sur un diagramme isotherme à la température  $T$ , on trace la droite correspondant à la pression  $p$  ou sur un diagramme isobare à la pression  $p$ , on trace la droite correspondant à la température  $T$ . Cette droite coupe la courbe d'ébullition au point  $L$  d'abscisse (fraction molaire de  $A$  dans le liquide)  $x_1$  et la courbe de rosée au point  $G$  d'abscisse (fraction molaire de  $A$  dans le gaz)  $x_2$ . Imaginons que la fraction molaire globale de  $A$ , toutes phases confondues, soient  $x$  correspondant à un point  $M$  de la droite  $LG$ . On a successivement, en remarquant le subtil remaniement du dénominateur :

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_{A1} + n_{A2}}{(n_{A1} + n_{A2}) + (n_{B1} + n_{B2})} = \dots$$

$$\dots = \frac{x_1(n_{A1} + n_{B1}) + x_2(n_{A2} + n_{B2})}{(n_{A1} + n_{B1}) + (n_{A2} + n_{B2})} = \frac{x_1 n_1 + x_2 n_2}{n_1 + n_2}$$

Qui prouve que  $M$  est barycentre de  $L$  et  $G$  de coefficients  $n_1$  et  $n_2$ , ou encore de coefficients respectifs  $x_L = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$  et  $x_G = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$ , proportions molaires de phases liquide et gazeuse. On a donc, en choisissant l'autre formulation du barycentre, en valeurs algébriques :

$$\overline{ML} x_L + \overline{MG} x_G = 0$$

ou en valeurs arithmétiques :

$$\boxed{ML x_L = MG x_G = 0}$$

qui ressemble formellement à l'équilibre des moments en  $M$  de deux forces  $x_L$  et  $x_G$  respectivement appliquées en  $L$  et  $G$ .

Attention ! Cette situation n'est pas celle du palier de liquéfaction d'un gaz en diagramme p-V, où l'on a la proportionnalité  $\frac{x_L}{ML} = \frac{x_G}{MG}$

Ce résultat montre aussi que  $x$  est forcément compris entre  $x_1$  et  $x_2$  et donc que le point correspondant à l'équilibre binaire diphasé défini par  $x$ ,  $p$  et  $T$  se trouve à l'intérieur de fuseau dans les deux sections isotherme et isobare ou entre les deux surfaces en trois dimensions. En dehors du fuseau on a forcément d'un côté du liquide monophasé et de l'autre du gaz monophasé, respectivement du côté des points  $L$  et  $G$  bien sûr. Dans la section isotherme de la figure 4 p. 32, le liquide est au-dessus, le gaz au-dessous, ce qui est normal : si l'on augmente la pression, on comprime le gaz qui se liquéfie. Dans une section isobare, où la position relative des courbes est inversée, le gaz est au-dessus et le liquide au-dessous, ce qui est tout aussi normal : quand on élève la température, le liquide se vaporise.

• **Distillation.**

Observons le diagramme en section isobare de la figure 6 p. 35, un mélange binaire décrit par le point  $M$ , se sépare (on parle parfois de *démixion*) à température  $T_0$  et pression  $P_0$  données en un liquide représenté par le point  $L_0$ , plus riche en  $A$  dans le cas de la figure (fuseau ascendant de gauche à droite) et un gaz représenté par le point  $G_0$ , moins riche en  $A$  donc plus riche en  $B$ .

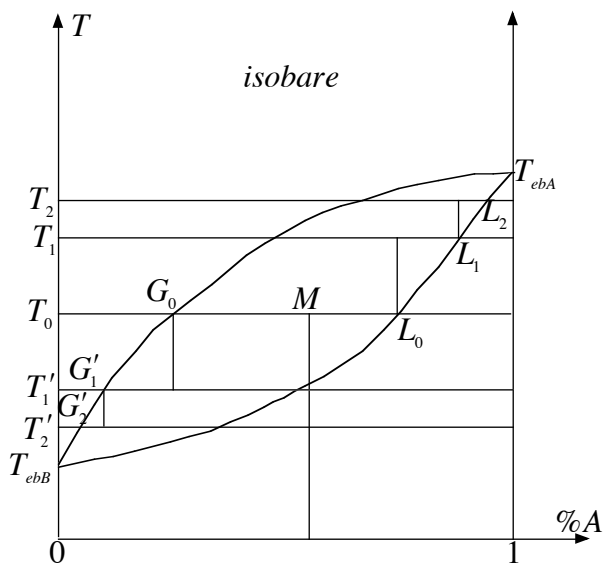


FIGURE 6 – Distillation.

Si l'on sépare le liquide  $L_0$  du gaz  $G_0$  et que l'on porte, à la même pression  $p_0$  donc sur la même section de même diagramme, le liquide à une température  $T_1$ , dans le cas de la figure supérieure à  $T_0$ , il se sépare en deux phases dont une liquide,  $L_1$ , encore plus riche en  $A$ ; si on isole  $L_1$  et qu'on la porte à  $T_2$ , il se forme une nouvelle phase liquide  $L_2$ . On conçoit aisément qu'en itérant le processus suffisamment de fois, on arrive à une phase liquide quasiment pure de l'espèce  $A$ . Symétriquement, si l'on isole les phases gazeuses et qu'on le refroidit successivement à  $T'_1, T'_2$ , etc., on arrivera à une phase gazeuse quasiment pure de l'espèce  $B$ . L'inconvénient de cette méthode est que l'on arrive à de faibles quantités de  $A$  pur et de  $B$  pur, ce qui peut être gênant, si l'on veut, par exemple, distiller un excellent armagnac<sup>24</sup> à partir d'un vin de peu d'intérêt.

La *distillation fractionnée* sur une *colonne à plateaux* (ou la colonne de VIGREUX chère aux chimistes qui fonctionne sur le même principe) permet de travailler en continu et d'obtenir ainsi des quantités importantes de produits presque purs. Son principe est expliqué sur la figure 7 p. 36 où seuls figurent trois plateaux numérotés 1, 2 et 3 ( $n - 1$ ,

24. Un pensée émue à Michel Audiard et aux *Tontons flingueurs* : « 50 kilos de patates, un sac de sciure de bois, il te sortait 25 litres de 3 étoiles à l'alambic; un vrai magicien Jo »

$n$  et  $n + 1$  eût été plus judicieux). Le dispositif est chauffé par le bas et les températures croissent vers le bas donc le plateau 2 est plus chaud que le 3 et moins chaud que le 1. La pression est pratiquement uniforme dans la colonne.

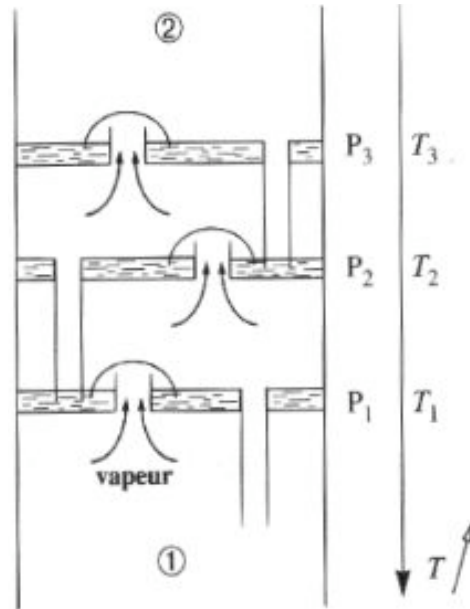


FIGURE 7 – Colonne à plateaux.

Lorsque le régime permanent est établi et dans le cas d'un diagramme comme celui de la figure 6 p. 35 où le fuseau monte vers la droite, le bilan pour le plateau 2, en équilibre à une température  $T_2$  est le suivant :

1. Il déverse par le trop plein du liquide enrichi en  $A$  sur le plateau 1,
2. il envoie par la cloche du gaz appauvri en  $A$  sur le plateau 3,
3. il reçoit du plateau 3 du liquide plus riche en  $A$  que le sien
4. et il reçoit du plateau 1 du gaz moins riche en  $A$  que le sien.

En régime permanent les échanges se compensent et globalement sur la colonne, les échanges de vapeur (2 et 4) créent un mouvement ascendant (vers les faibles températures) de vapeur de plus en plus pauvre en  $A$  donc riche en  $B$  (voir figure 6 p. 35) et les échanges de liquide (1 et 3) créent un mouvement descendant (vers les hautes températures) de liquide de plus en plus riche en  $A$  (voir la même figure). On recueille d'une part la vapeur dégagée par le plateau supérieur, pratiquement du  $B$  pur, et d'autre part le liquide qui s'écoule du plateau inférieur, pratiquement du  $A$  pur ; ces prélèvements sont compensés par un apport de mélange binaire à séparer au niveau du plateau médian.

## 7.c Diagrammes à deux fuseaux ou plus.

On trouve expérimentalement des situations plus compliquées, à deux fuseaux, comme ceux du mélange acétone-chloroforme ou benzène-méthanol, donnés en figure 8 p. 37 (section isobare).

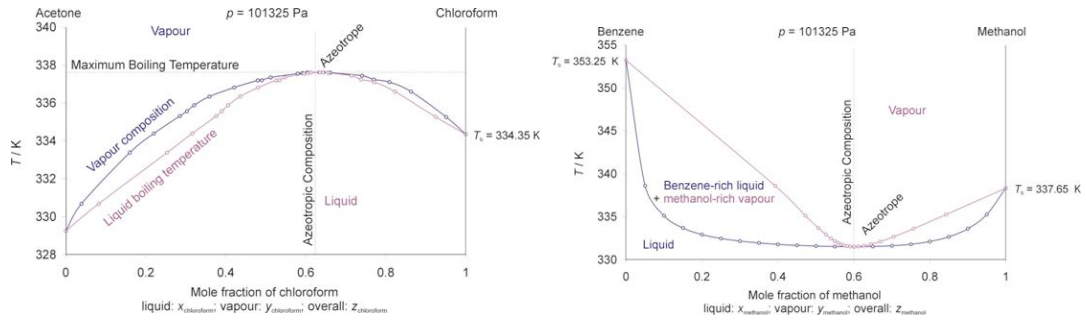


FIGURE 8 – Diagrammes acétone-chloroforme et benzène-méthanol

Une constatation s'impose : le point commun aux deux courbes (ébullition et rosée) correspond aussi à un extremum commun, tantôt un maximum, tantôt un minimum. Ce fait expérimental a pu être justifié de façon théorique sous le nom de théorème de GIBBS-KONOVALOV. Sa démonstration délicate, plus mathématique que physique est donnée en annexe pour les curieux et aussi parce que je n'aime pas, par principe, utiliser un théorème que je ne sache pas démontrer. De façon plus physique, on peut en donner une démonstration purement graphique et tout aussi convaincante.

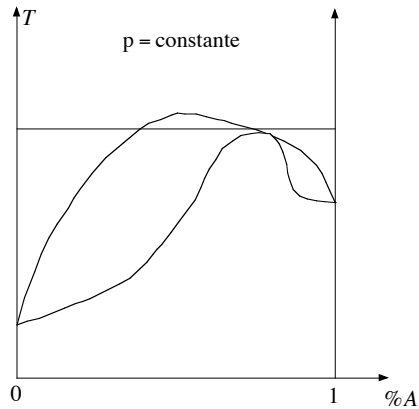


FIGURE 9 – Théorème de Gibbs-Konovalov

Sur la figure 9 p. 37 (section isobare), la courbe relative au gaz est entièrement au-dessus de celle relative au liquide (cf supra). Imaginons que la première passe par une température maximale  $T_G$ . La seconde peut-être monotone ou non ; sinon elle passe par un

maximum elle aussi et peut être tangente à la première (comme sur la figure) ou non. Si son maximum n'est pas confondu avec celui de la première, il est à une température strictement inférieure  $T_L$ , comme sur la figure. Si l'on recherche la composition des deux phases à la pression choisie et à une température comprise entre  $T_L$  et  $T_C$ , on constate qu'il y a deux possibilités pour la phase gazeuse mais aucune solution pour la phase liquide, ce qui est absurde. En étudiant tous les cas possibles, la seule façon de ne pas avoir d'absurdité c'est que les deux maximums soient confondus, donc si une courbe est maximale, l'autre l'est au même endroit, c'est-à-dire qu'alors liquide et gaz ont même composition.

La conséquence en est que si l'on chauffe le mélange particulier correspondant à l'extremum, la composition du gaz et celle du liquide restent inchangées et que donc la température reste constante, au contraire de tout autre équilibre diphasé ou la vaporisation modifie les fractions molaires donc la température d'équilibre. Un tel mélange binaire à cette concentration particulière ressemble assez à un corps pur<sup>25</sup> ; on l'appelle *azéotrope*. S'il s'agit d'un maximum en section isobare donc<sup>26</sup> un minimum en section isotherme, on parle d'*azéotrope négatif*, dans l'autre cas d'*azéotrope positif*.

Si l'on effectue une distillation à partir d'un point situé à gauche de l'extremum, on obtiendra (cf supra) les deux extrémités du fuseau de gauche, soit le corps  $B$  et l'azéotrope et si l'on part de la droite de l'extremum, on sépare le corps  $A$  et l'azéotrope mais on ne séparera jamais  $A$  et  $B$ .

## 7.d Cas des solides non miscibles.

Dans le cas des équilibres binaires solide-liquide (la courbe donnant les fractions molaires respectivement en phase liquide et solide s'appellent alors *liquidus* et *solidus*<sup>27</sup>), il n'est pas très fréquent que le mélange existe à l'état solide. Si ce n'est pas le cas, le solidus se résume à deux segments l'un sur l'axe  $x_{AS} = 0$  correspondant aux équilibres entre mélange liquide et  $B$  solide et l'autre sur l'axe  $x_{AS} = 1$  correspondant aux équilibres entre mélange liquide et  $A$  solide.

La courbe la plus fréquente est celle de la figure 10 p. 39, avec un minimum du liquidus à point anguleux ; la composition correspondant à ce minimum s'appelle mélange *eutectique*<sup>28</sup> car il fond à une température inférieure à la température de fusion (lisible sur les axes  $x = 0$  et  $x = 1$ ) de chacun de ses composants<sup>29 30</sup>. A une température supérieure à celle de l'eutectique selon que la composition globale est à gauche ou à droite, le liquide est en équilibre avec  $B$  ou  $A$ . Tout se passe comme si le fuseau de gauche du diagramme liquide-

25. Cependant, la composition de l'azéotrope dépend de la pression, à la différence du corps pur.

26. Adapter la figure 3 p. 29 pour s'en convaincre.

27. Jadis le langage international utilisé par les physiciens était le latin. Désormais, c'est l'anglais, version américaine. O tempora, o mores !

28. en grec : qui fond bien.

29. On réalise sur ce principe les baguettes de soudure ou de brasure qui servent à solidariser les éléments d'une canalisation métallique. Quand on chauffe au chalumeau, la baguette de brasure fond mais pas la canalisation, ce qui serait fâcheux.

30. C'est aussi pour cela que répandre du sel sur la neige la fait fondre.

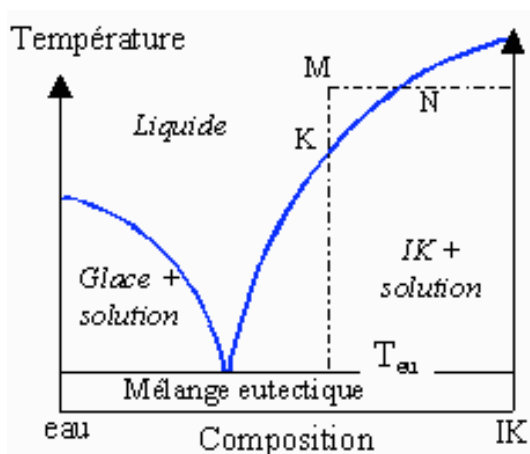


FIGURE 10 – Diagramme binaire eau-iodure de potassium

gaz avec azéotrope positif voyait sa courbe d'ébullition remplacée par un segment de l'axe vertical  $x = 0$  et la courbe d'ébullition du fuseau de droite remplacée par un segment de l'axe vertical  $x = 0$  et ainsi interprété le diagramme s'utilise de façon classique.

Le point anguleux correspondant à l'eutectique est en fait l'intersection de la courbe d'équilibre liquide-solide  $A$  et de la courbe d'équilibre liquide-corps  $B$  qui se prolongent mathématiquement mais en états thermodynamiquement métastables ; c'est un banal point triple comme le point triple solide-liquide-gaz d'un corps pur.

Un cas particulier est celui où existe un ou des mélanges solides mais avec une ou des proportions bien définies, mélanges que l'on appelle *composés définis* qui correspondent à des assemblages cristallins, ce qui explique la composition bien précise. La figure 11 p. 40 montre l'exemple du diagramme eau-acide nitrique (avec de façon peu adroite les fractions massiques et non molaires en abscisse). Les points  $C$  et  $E$  sont les composés définis de formules respectives<sup>31</sup>  $HNO_3, H_2O$  et  $HNO_3, 3H_2O$

Pour interpréter le diagramme, il suffit de le considérer comme juxtaposition de trois diagrammes, avec donc trois eutectiques  $B, D, F$ , respectivement les diagrammes binaires du mélange  $HNO_3$  et  $HNO_3, H_2O$  du point  $A$  au point  $C$  via l'eutectique  $B$ , du mélange  $HNO_3, H_2O$  et  $HNO_3, 3H_2O$  du point  $C$  au point  $E$  via l'eutectique  $D$  et du mélange  $HNO_3, 3H_2O$  et  $H_2O$  du point  $E$  au point  $G$  (invisible!) via l'eutectique  $F$

L'obtention expérimentale de ces diagrammes est précieuse : elle met en évidence l'existence de ces composés définis et permet d'en découvrir la formule chimique.

31. On est persuadé que le lecteur saura lui-même passer des fractions massiques aux fractions molaires ; on lui rappelle simplement que les masses molaires de l'acide nitrique et de l'eau sont respectivement 63 et 18 grammes par mole.

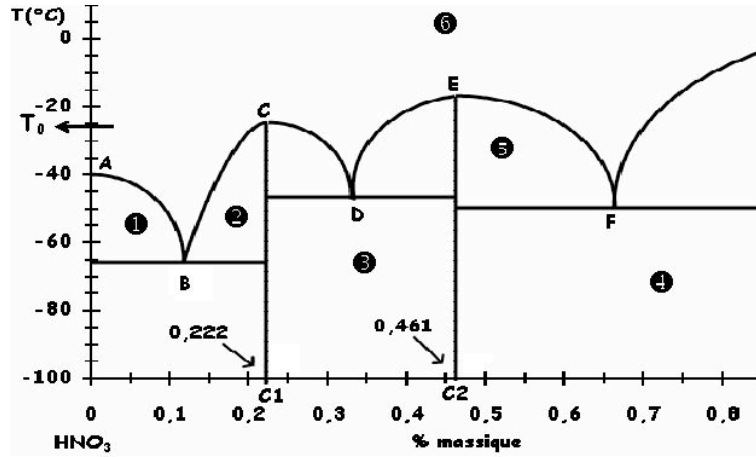


Figure 3

FIGURE 11 – Diagramme binaire eau-acide nitrique

## 8 Annexe.

Ce qui suit peut être ignoré si l'on ne veut faire que de la physique.

### 8.a Démonstration du théorème de Gibbs-Konovalov.

En reprenant l'étude menée plus haut et les notations choisies alors, l'équilibre se traduit par :

$$\begin{cases} \mu_{A1}(p, T, x_{A1}) = \mu_{A2}(p, T, x_{A2}) \\ \mu_{B1}(p, T, x_{A1}) = \mu_{B2}(p, T, x_{A2}) \end{cases}$$

Nous travaillerons, par exemple sur une section isobare, la pression  $p$  est alors fixée et n'apparaît plus comme variable. Allégeons en conséquence :

$$\begin{cases} \mu_{A1}(T, x_{A1}) = \mu_{A2}(T, x_{A2}) \\ \mu_{B1}(T, x_{A1}) = \mu_{B2}(T, x_{A2}) \end{cases}$$

Bien sûr, sur une section isotherme, on escamotera la température  $T$ .

Il y a deux relations pour trois paramètres  $T$ ,  $x_{A1}$  et  $x_{A2}$  ; on peut donc en exprimer deux en fonction de la troisième et nous considérerons ici que  $p$  et  $x_{A2}$  sont fonctions de  $x_{A1}$ . Différentions les deux relations en deux temps. De façon brute, nous avons :

$$\begin{cases} \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} = \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} dx_{A2} \\ \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} = \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} dx_{A2} \end{cases}$$



Utilisons maintenant que  $T$  et  $x_{A2}$  ne sont fonctions que de  $x_{A1}$ . Profitons-en pour alléger la notation :  $\mu$  est homogène a une enthalpie molaire  $G_{\text{mol}}$ , dont la dérivée par rapport à la température est  $-S_{\text{mol}}$ , pour un corps pur. Nous noterons<sup>32</sup> donc formellement  $\frac{\partial \mu_{A1}}{\partial T} = -s_{A1}$  mais ce n'est là qu'une notation et absolument rien d'autre. D'où :

$$\begin{cases} -s_{A1} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} + \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} = -s_{A2} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} + \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} dx_{A1} \\ -s_{B1} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} + \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} = -s_{B2} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} + \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} dx_{A1} \end{cases}$$

Simplifions par  $dx_{A1}$  et réorganisons :

$$\begin{cases} (s_{A2} - s_{A1}) \frac{dT}{dx_{A1}} + \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} - \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0 \\ (s_{B2} - s_{B1}) \frac{dT}{dx_{A1}} + \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial x_{A1}} - \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0 \end{cases}$$

Plaçons-nous maintenant dans l'hypothèse d'un extremum de la courbe  $T(x_{A1})$ , soit  $\frac{dT}{dx_{A1}} = 0$ , alors le système devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} - \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0 \\ \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial x_{A1}} - \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0 \end{cases}$$

Remarquons que dans un contexte isobare, l'hypothèse d'un maximum de la courbe  $p(x_{A1})$ , soit  $\frac{dp}{dx_{A1}} = 0$  conduira bien évidemment à ce même système.

Jusqu'ici, le travail est routinier, seule l'écriture est compliquée mais pas les calculs. C'est ici que l'on introduit une astuce : la relation de GIBBS-DUHEM appliquée à la seule phase 1 (rappelons que l'on a vu qu'elle peut s'appliquer soit à l'ensemble multiphasé, soit à chacune des phases, le potentiel chimique d'un corps dans une phase étant identique dans les deux contextes), c'est à dire :

$$n_{A1} d\mu_{A1} + n_{B1} d\mu_{B1} = V_1 dp - S_1 dT$$

où  $S_1$  et  $V_1$  sont l'entropie et le volume de la phase 1, soit en divisant par  $n_1 = n_{A1} + n_{A2}$  et en introduisant les fractions molaires et dans un contexte isobare (donc  $dp = 0$ ) et en procédant comme plus haut pour le calcul des  $d\mu$  :

$$x_{A1} d\mu_{A1} + x_{B1} d\mu_{B1} = -S_{\text{mol},1} dT$$

$$\begin{aligned} x_{A1} \left( -s_{A1} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} + \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} \right) + x_{B1} \left( -s_{B1} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} + \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial x_{A1}} dx_{A1} \right) = \dots \\ \dots = -S_{\text{mol},1} \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} \end{aligned}$$

---

32. dans un contexte isotherme, nous noterions de même  $\frac{\partial \mu_{A1}}{\partial p} = v_{A1}$

d'où, à l'extremum de la fonction  $T(x_{A1})$ , soit  $dT = \frac{dT}{dx_{A1}} dx_{A1} = 0$ , on a, après simplification par  $dx_{A1}$  :

$$x_{A1} \frac{\partial \mu_{A1}}{\partial x_{A1}} + x_{B1} \frac{\partial \mu_{B1}}{\partial x_{A1}} = 0$$

Revenons à la dernière formulation de notre système d'équations, multiplions la première par  $x_{A1}$  et la seconde par  $x_{B1}$  et effectuons la somme membre à membre. En vertu de ce qui précède, les premiers termes de chaque équation génèrent une combinaison linéaire nulle et l'on arrive à :

$$\left( x_{A1} \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} + x_{B1} \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} \right) \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0$$

On ne change pas une astuce qui gagne, la même relation de GIBBS-DUHEM appliquée cette fois à la seule phase 2 conduit de la même façon à :

$$x_{A2} \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} + x_{B2} \frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} = 0$$

$$\frac{\partial \mu_{B2}}{\partial x_{A2}} = -\frac{x_{A2}}{x_{B2}} \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}}$$

que l'on reporte dans l'équation précédente, d'où :

$$\left( x_{A1} - x_{B1} \frac{x_{A2}}{x_{B2}} \right) \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0$$

Triturons le premier facteur :

$$x_{A1} - x_{B1} \frac{x_{A2}}{x_{B2}} = \frac{x_{A1} x_{B2} - x_{B1} x_{A2}}{x_{B2}} = \frac{x_{A1} (1 - x_{A2}) - (1 - x_{A1}) x_{A2}}{x_{B2}} = \frac{x_{A1} - x_{A2}}{x_{B2}}$$

que l'on reporte dans la dernière équation obtenue, après multiplication par le dénominateur  $x_{B2}$ .

Donc, dans un contexte isobare, si la fonction  $T(x_{A1})$  est extrémale, on a :

$$(x_{A1} - x_{A2}) \frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} \frac{dx_{A2}}{dx_{A1}} = 0$$

dont un des facteurs doit être nul. Nous allons montrer qu'il ne peut pas raisonnablement s'agir des deux derniers. Jusqu'ici, nous avons utilisé la pure rigueur mathématique; maintenant place à un peu de physique.

Pour le terme  $\frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}}$ , si l'on est en phase gazeuse dans les équilibres liquide-gaz, le modèle du gaz parfait reste une bonne approximation et l'on a vu plus haut que

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left( \frac{x_i p}{p_0} \right)$$

ce qui conduit, en adaptant la notation à :

$$\frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} = RT$$

Même avec des correctifs, on restera près de cette valeur non nulle.

Si l'on est en phase liquide, le modèle de la solution parfaite donne :

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_{A1} = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i$$

$$\frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}} = RT$$

Toutefois, pour une solution dans les équilibres solides miscibles-liquide, on observe des écarts parfois importants à ce modèle mais il est peu vraisemblable, bien que non impossible logiquement, que  $\frac{\partial \mu_{A2}}{\partial x_{A2}}$  s'annule en s'écartant énormément de la valeur précédente. En tout cas, on n'a pas expérimentalement trouvé de contre-exemple.

Pour le terme  $\frac{dx_{A2}}{dx_{A1}}$ , la première idée consiste à dire que si une phase s'enrichit en  $A$ , l'autre s'appauvrit, donc  $\frac{dx_{A2}}{dx_{A1}}$  est strictement négatif. Ce n'est pas totalement convaincant car ce raisonnement suppose implicitement que les deux phases ont chacune une quantité de matière (nombre de moles) immuable, ce qui n'est pas le cas : le liquide peut se vaporiser ou le gaz se condenser. On peut bâtir des contre-exemple aisément<sup>33</sup> dans lesquels  $x_{A2}$  reste constant quand  $x_{A1}$  varie.

Donc on ne peut pas logiquement affirmer que  $\frac{dx_{A2}}{dx_{A1}}$  est forcément non nul.

Mais il ne faut pas oublier que  $x_{A2}$  et  $x_{A1}$  sont solutions d'un système faisant intervenir des fonctions complexes de  $p$  et  $T$ , ce qui rend la condition peu probable ; en tout cas, on n'en connaît pas d'exemples.

Revenons au cas d'un maximum commun en section isobare. On en déduit finalement que  $x_{A1} = x_{A2}$ . Si l'on étudie sur le même schéma la section isotherme, de l'hypothèse  $x_{A1} = x_{A2}$ , on déduit assez aisément que  $\frac{dp}{dx_{A1}} = 0$  donc que le même état est un extremum dans les deux sections, maximum dans l'un et minimum dans l'autre à cause de l'inversion des positions relatives.

---

33. par exemple un mélange binaire contient une mole de  $A$  et  $B$  confondus. Dans un premier état, il y a 0,2 mole de liquide dont 25% de  $A$  et 0,8 mole de liquide dont 75% de  $A$ , donc  $0,2 \times 0,25 + 0,8 \times 0,75 = 0,65$  mole de  $A$ . Dans un second état, il y a 0,4 mole de liquide dont 50% de  $A$  et 0,6 mole de liquide dont 75% de  $A$ , donc  $0,4 \times 0,5 + 0,6 \times 0,75 = 0,65$  mole de  $A$ . La composition globale n'a donc pas changé et il s'agit bien d'un système. La fraction molaire de  $A$  dans la phase 1 a changé de 25% à 50% alors que dans la phase 2 elle est restée constant à 75%. On laisse au lecteur le soin de comprendre comment cet exemple a été construit ; il suffit de le relire.