

# CHAPITRE III : LE POTENTIEL CHIMIQUE

*« Si quelqu'un vous fait remarquer que votre théorie chérie contredit les équations de Maxwell, tant pis pour les équations de Maxwell. Si on découvre qu'elle contredit l'observation, qu'importe : ces expérimentateurs s'embrouillent parfois. Mais si votre théorie est convaincue d'aller à l'encontre de la deuxième loi de la thermodynamique, je ne peux vous donner aucun espoir ; elle n'a pas d'autre destin que de s'effondrer dans l'humiliation la plus profonde. »*

*Arthur EDDINGTON (1928)*

# I – DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS

- **Systemes physico-chimiques (comp. variable)**  
 $Z = f(T, P, n_1, \dots, n_i, \dots)$  ← nb moles
- **Comment évoluent l'entropie  $S$  et la fonction dérivée  $G$  pendant une transformation chimique ?**
- **Comment décrire les équilibres physiques entre phases pour les fluides réels purs ?**
- **Introduction au comportement des solutions**

# 1 – DÉFINITION DU POTENTIEL CHIMIQUE

- ➡ Rappel des équations de Gibbs pour un système fermé thermoélastique physique ( $n_i$  constant)
- ➡ (Voir I-5-7 ; I-5-12 et I-5-14)

$$dU = T dS - P dV$$

$$dH = T dS + V dP \quad \text{et} \quad dH = dU + P dV + V dP$$

$$dF = -S dT - P dV \quad \text{et} \quad dF = dU - T dS - S dT$$

$$dG = -S dT + V dP \quad \text{et} \quad dG = dH - T dS - S dT$$

# EXPRESSION DE U, H, F, G, ...

➡ Système à composition variable

➡  $U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

➡  $H(S, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$

➡  $F(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$

➡  $G(T, P, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$  à T et P constant

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

# CONSÉQUENCE DE LA RELATION DE GIBBS

➡ Deux premiers coefficients → à  $n_i$  constant

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$d(U + PV - TS) = TdS - PdV + d(PV) - d(TS) + \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} dn_i$$

➡ Identification pour chacun des «  $i$  » car  $dn_i$  est fixé

# POTENTIEL CHIMIQUE

- ➡ Toutes les dérivées partielles pour un constituant « i » sont égales

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

- ➡  $\mu_i = f(T, P, \text{composition})$  – intensive (J/mol)
- ➡ Enthalpie libre molaire partielle (G)

Les gradients de potentiels chimiques contrôlent le changement de composition d'un système physico-chimique (2<sup>ème</sup> principe)

# POTENTIEL CHIMIQUE ET GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial (U + PV - TS)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$
$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} + P \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$$
$$\mu_i = \bar{u}_i + P \bar{v}_i - T \bar{s}_i$$

- ➡ Relation entre fonctions d'état applicable aux grandeurs molaires partielles

## 2 – POTENTIEL CHIMIQUE ET ÉCHANGE DE MATIÈRE

◆ Système homogène qcq

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dH = T dS + V dP + \sum \mu_i dn_i$$

$$dF = -S dT - P dV + \sum \mu_i dn_i$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i$$

◆ Fermé ou ouvert (production ou e/s de « i »)

$$\mu_i dn_i = (v_i \mu_i) d\xi + \mu_i dn_{i,e/s}$$

### 3 – LA RELATION DE GIBBS – DUHEM

- ➡ Voir (II-1-3 et II-1-4). Voir (T7 à T11) chap. 1
- ➡ Même démarche mais  $z : (\text{GMP}) \rightarrow \mu : (\text{Pot. chimique})$

$$\sum n_i d\mu_i = -S dT + V dP$$

- ➡ Si T et P sont fixées :

$$\sum n_i d_{T,P} \mu_i = 0$$

- ➡ En ramenant à une mole de mélange :

$$\sum x_i d_{T,P} \mu_i = 0$$

# 4 – INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION

$$\mu_i = \bar{u}_i + P \bar{v}_i - T \bar{s}_i$$

$\bar{z}_i$  défini à  $T, P, n_{j \neq i}$

Effet de  $T$   
toujours important

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \bar{s}_i$$

Effet important  
de  $P$  pour les  
gaz seulement

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \bar{v}_i$$

## II – FUGACITÉ ET ACTIVITÉ D'UN FLUIDE RÉEL PUR

- ▶ Gaz parfait : représentation simplifiée de la réalité.
- ▶ Solution idéale : représentation simplifiée de la réalité.

### **Cas général plus complexe**

- ▶ Fugacité (tendance à s'échapper)  $\neq$  pression
- ▶ Activité

# 1 – POTENTIEL CHIMIQUE A T D'UN GAZ PARFAIT PUR

➡ Composé pur (système physique)  $V = n R T / P$

➡  $\mu = \mu^* = g^*$  (corps pur) et  $G = n \mu^*$

$$dG = -SdT + VdP \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P}$$

➡ Intégration depuis état « standard » à  $P = p^\circ = 1 \text{ bar}$

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

➡ Influence de  $P$  sur  $\mu^*$

## 2 – NOTIONS DE FUGACITÉ ET ACTIVITÉ D'UN CORPS RÉEL PUR

- ➡ Pas de mesure directe du potentiel chimique, mais variation avec P

$$d_T \mu^* = v_{(T,P)}^* d_T P$$

- ➡  $v_{(T,P)}^* \neq RT / P$  (fluide réel !)

- ➡ Lewis  $\rightarrow$  fugacité (*fugare*) : [pression]  $\rightarrow f^*$

- ➡ Même forme différentielle que pour un gaz parfait

$$d_T \mu^* = RT d_T \ln f^*$$

# FUGACITÉ D'UN GAZ PARFAIT ET D'UN GAZ RÉEL

- ➡ Gaz parfait : fugacité = pression

$$d_T \mu^* = RT d_T \ln P$$

- ➡ Gaz réel  $\rightarrow$  gaz parfait quand  $P \rightarrow 0$

$$d_T \mu^* = RT d_T \ln f^*$$

$$\lim ( f^* / P ) = 1 \text{ quand } P \rightarrow 0$$

- ➡ Coef. de fugacité  $\Phi = f^* / P$  : écart réel  $\Leftrightarrow$  parfait

$$d_T \mu^* = RT d_T \ln (\Phi P)$$

$$\Phi \rightarrow 1 \text{ quand } P \rightarrow 0$$

# ÉTAT DE RÉFÉRENCE ET ACTIVITÉ

## Etat de référence à la temp. T

- ➡ Gaz parfait pur dans l'état standard :  
 $f^{\text{Ref}} = p^{\circ} = 1 \text{ bar}$
- ➡ Gaz parfait pur à T et P :  
 $f^{\text{Ref}} = P$
- ➡ Gaz réel pur à T et P :  
 $f^{\text{Ref}} = f^*$

## Activité

- ➡ Activité état de référence = 1
- ➡ Adimensionnel (rapport de fugacités)  
 $a^* = f^* / f^{\text{Ref}}$

# EXEMPLE DE L'EAU VAPEUR

- ➡ Vapeur à  $T = 260^\circ\text{C}$  et  $P_0 = 0,069$  bar  
Comportement gaz parfait : Etat de référence
- ➡ Vapeur à  $T = 260^\circ\text{C}$  et  $P = 20$  bar

$$RT \ln (f^*/P_0) = \mu^* - \mu_0^* = (h^* - T s^*) - (h_0^* - T s_0^*)$$

$$f^* = 18,54 \text{ bar}$$

$$\Phi = 0,927 \text{ (adimensionnel)}$$

## REMARQUE

- ➡ Le potentiel chimique  $\mu^*$  et la fugacité  $f^*$  ne dépendent pas de l'état de référence. Seuls  $\mu^{\text{Ref}}$  et  $f^{\text{Ref}}$  en dépendent !

$$\mu^*(T, P) = \mu^{\text{Ref}}(T) + RT \ln\left(\frac{f^*}{f^{\text{Ref}}}\right)$$

- ➡ L'activité dépend de l'état de référence !

$$a^* = \frac{f^*}{f^{\text{Ref}}}$$

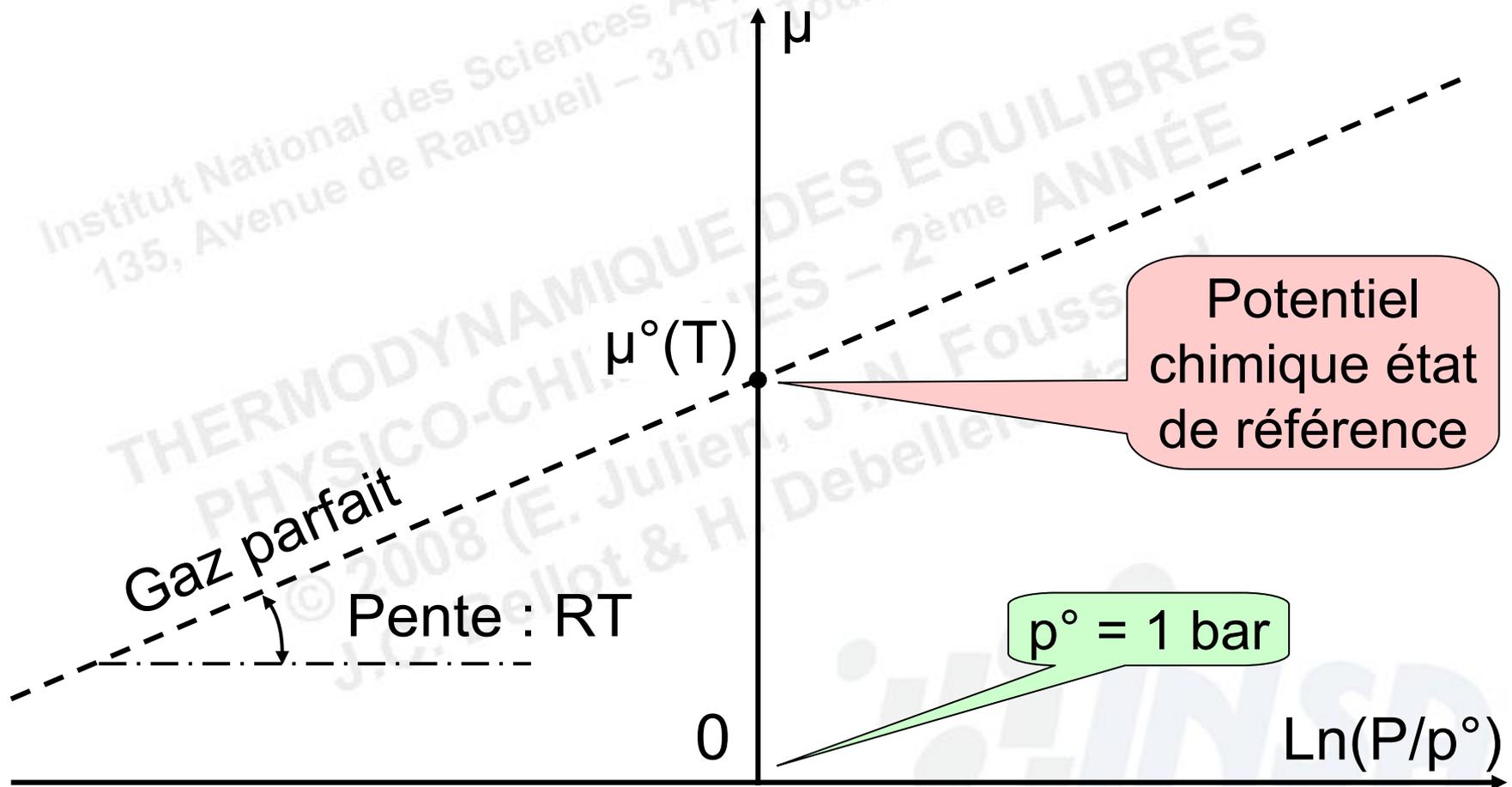
# COMPARAISON GAZ RÉEL – GAZ PARFAIT

➡ Expression de la fugacité d'un gaz réel

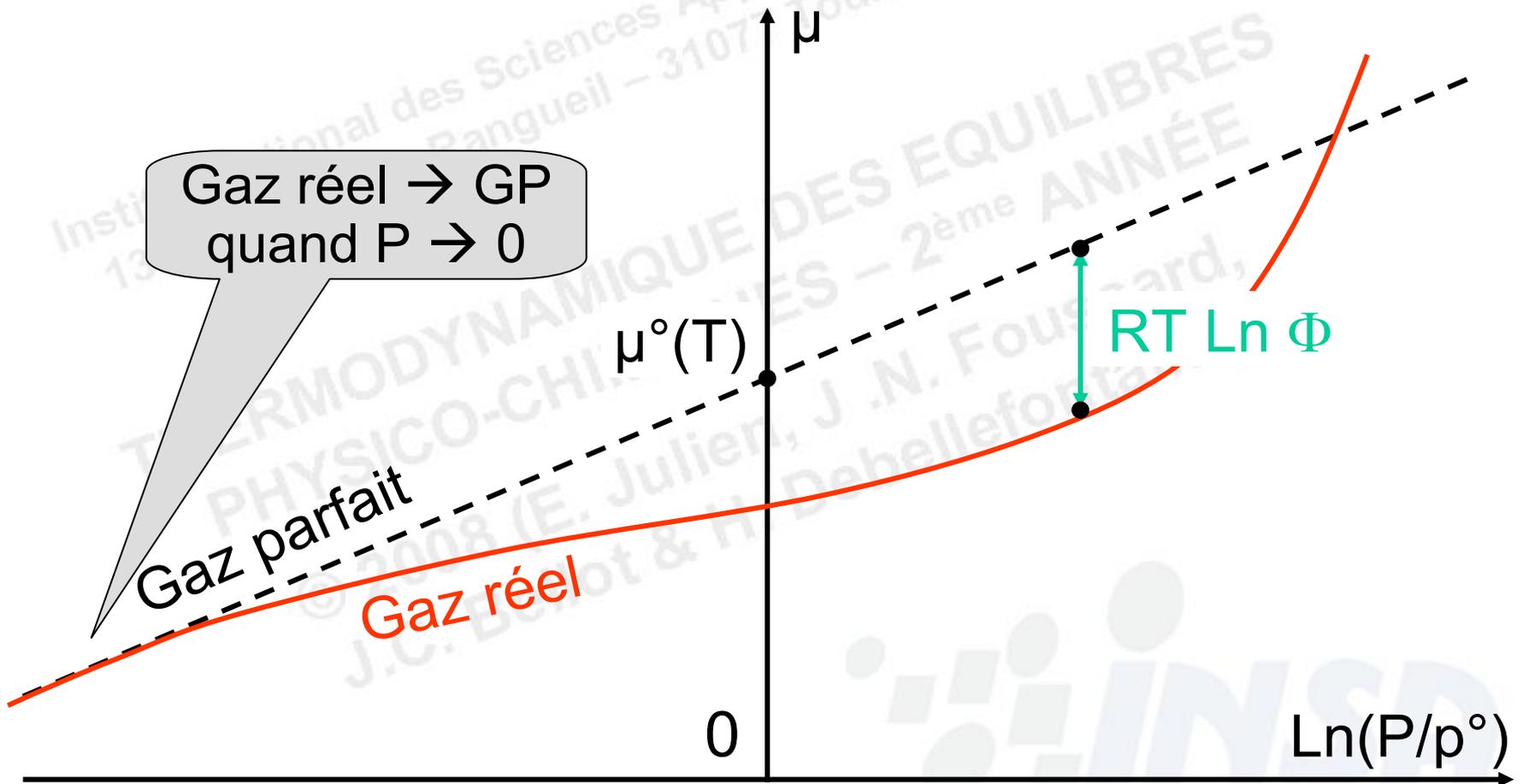
➡ Etat de référence :  $f^{\text{Ref}} = p^\circ = 1 \text{ bar}$

$$\mu^*(T, P) = \underbrace{\mu^\circ(T) + RT \ln \left( \frac{P}{p^\circ} \right)}_{\text{Etat gaz parfait}} + \underbrace{RT \ln \Phi}_{\text{Ecart}}$$

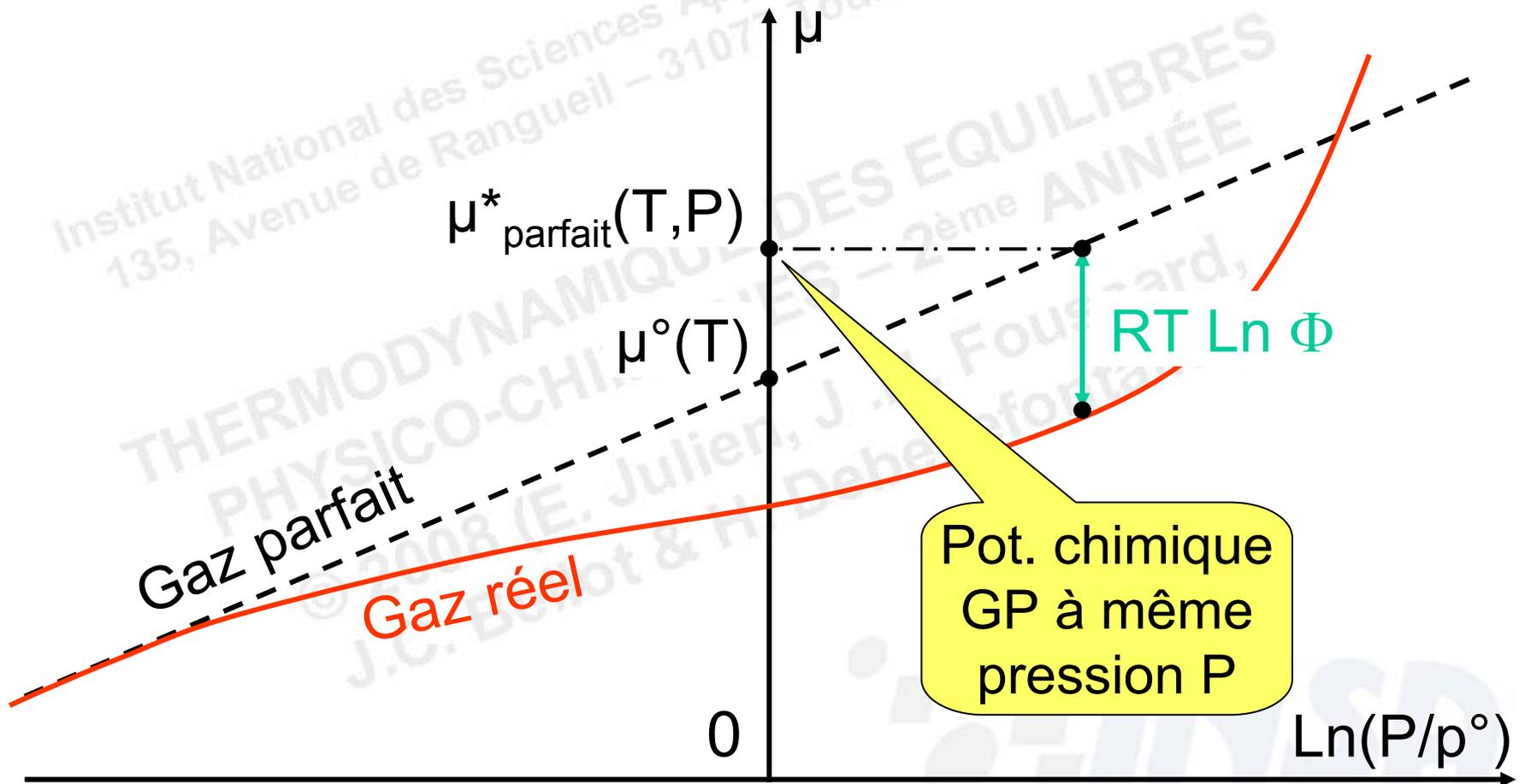
# COMPARAISON GAZ RÉEL – GAZ PARFAIT



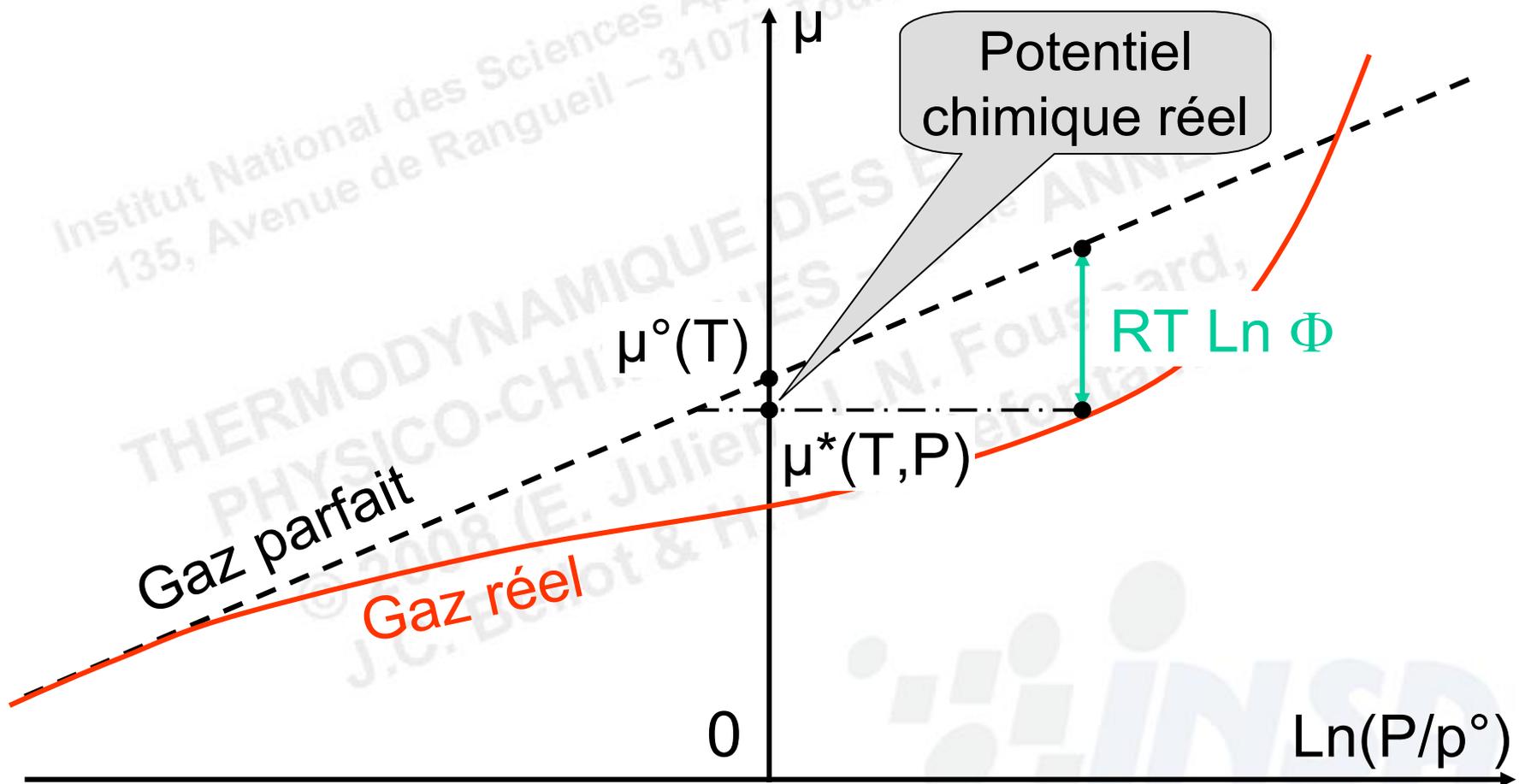
# COMPARAISON GAZ RÉEL – GAZ PARFAIT



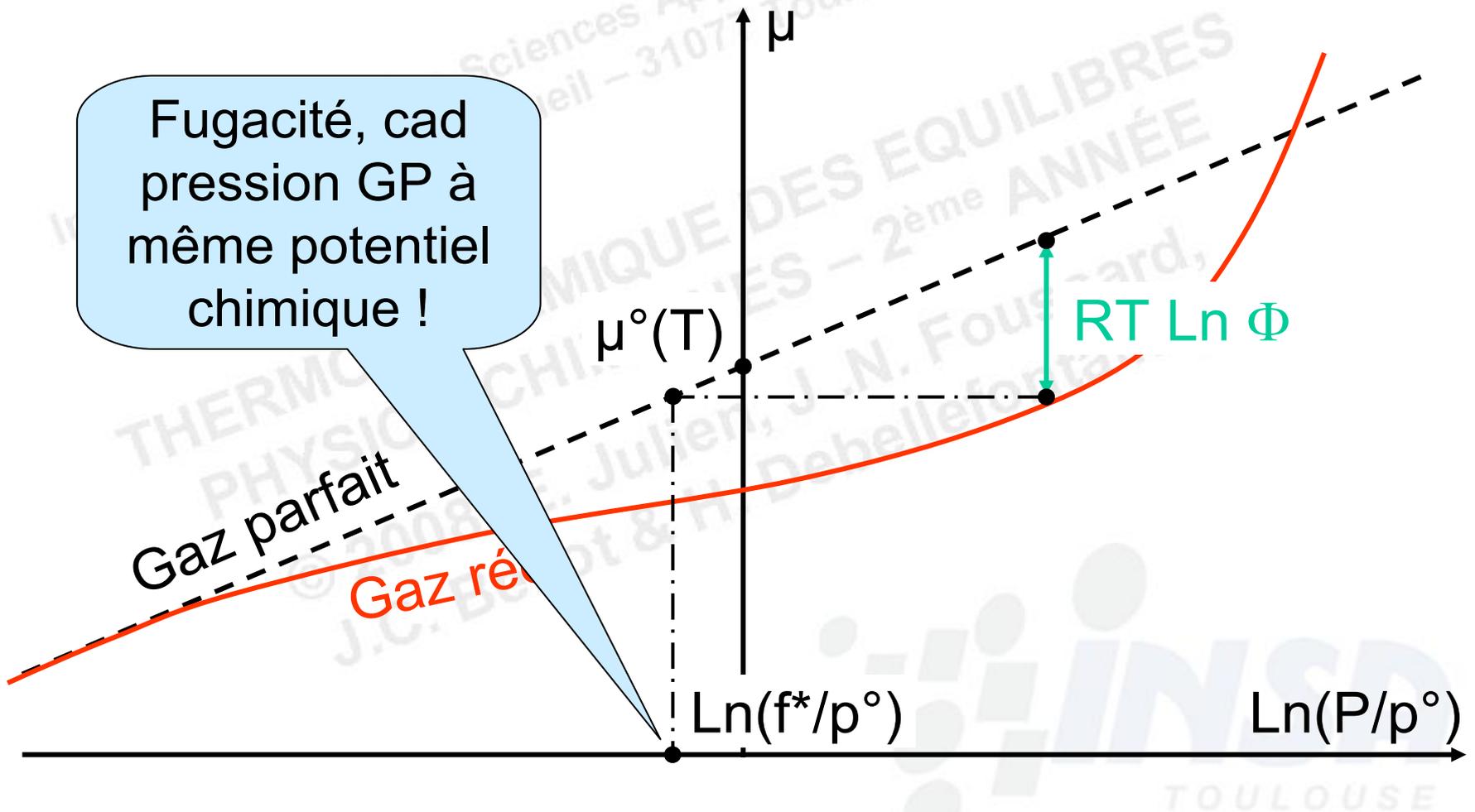
# COMPARAISON GAZ RÉEL – GAZ PARFAIT



# COMPARAISON GAZ RÉEL – GAZ PARFAIT



# COMPARAISON GAZ RÉEL – GAZ PARFAIT



### 3 – FUGACITÉ ET ÉQUILIBRES PHYSIQUES ENTRE PHASES

- Un corps pur à P et T – Système fermé
- Plusieurs phases en équilibre (1, 2, ..., k, ...,  $\varphi$ )
- Une seule relation entre tous les  $dn_i$

$$dG_{T,P} = \sum_{k=1}^{\varphi} \mu_k dn_k = 0 \quad \text{avec} \quad \sum_{k=1}^{\varphi} dn_k = 0$$

$$dn_1 = -\sum_{k=2}^{\varphi} dn_k$$

A l'équilibre, égalité des potentiels chimiques dans toutes les phases

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k = \dots = \mu_{\varphi}$$

# ÉGALITÉ DES FUGACITÉS

- Relation entre fugacités dans 2 phases en équil :

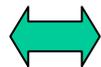
$$\mu_{\alpha}^* = \mu_{\beta}^* \Leftrightarrow \mu_{\alpha}^{\text{Ref}} + RT \ln \left( \frac{f_{\alpha}^*}{f_{\alpha}^{\text{Ref}}} \right) = \mu_{\beta}^{\text{Ref}} + RT \ln \left( \frac{f_{\beta}^*}{f_{\beta}^{\text{Ref}}} \right)$$

- Relation entre fugacités et potentiels chimiques dans les états de référence :  $\text{Ref}_{\alpha} \neq \text{Ref}_{\beta}$  !



$$\mu_{\beta}^{\text{Ref}} = \mu_{\alpha}^{\text{Ref}} + RT \ln \left( \frac{f_{\beta}^{\text{Ref}}}{f_{\alpha}^{\text{Ref}}} \right)$$

Equilibre :  
Egalité des  
fugacités !



$$f_1^* = f_2^* = \dots = f_k^* = \dots = f_{\varphi}^*$$

# ILLUSTRATION POUR ÉQUILIBRE $L \rightleftharpoons V$

- Equation de Lewis – fluide réel :  $Pv^* = z_{(T,P)} RT$
- Gaz parfait :  $z = 1$

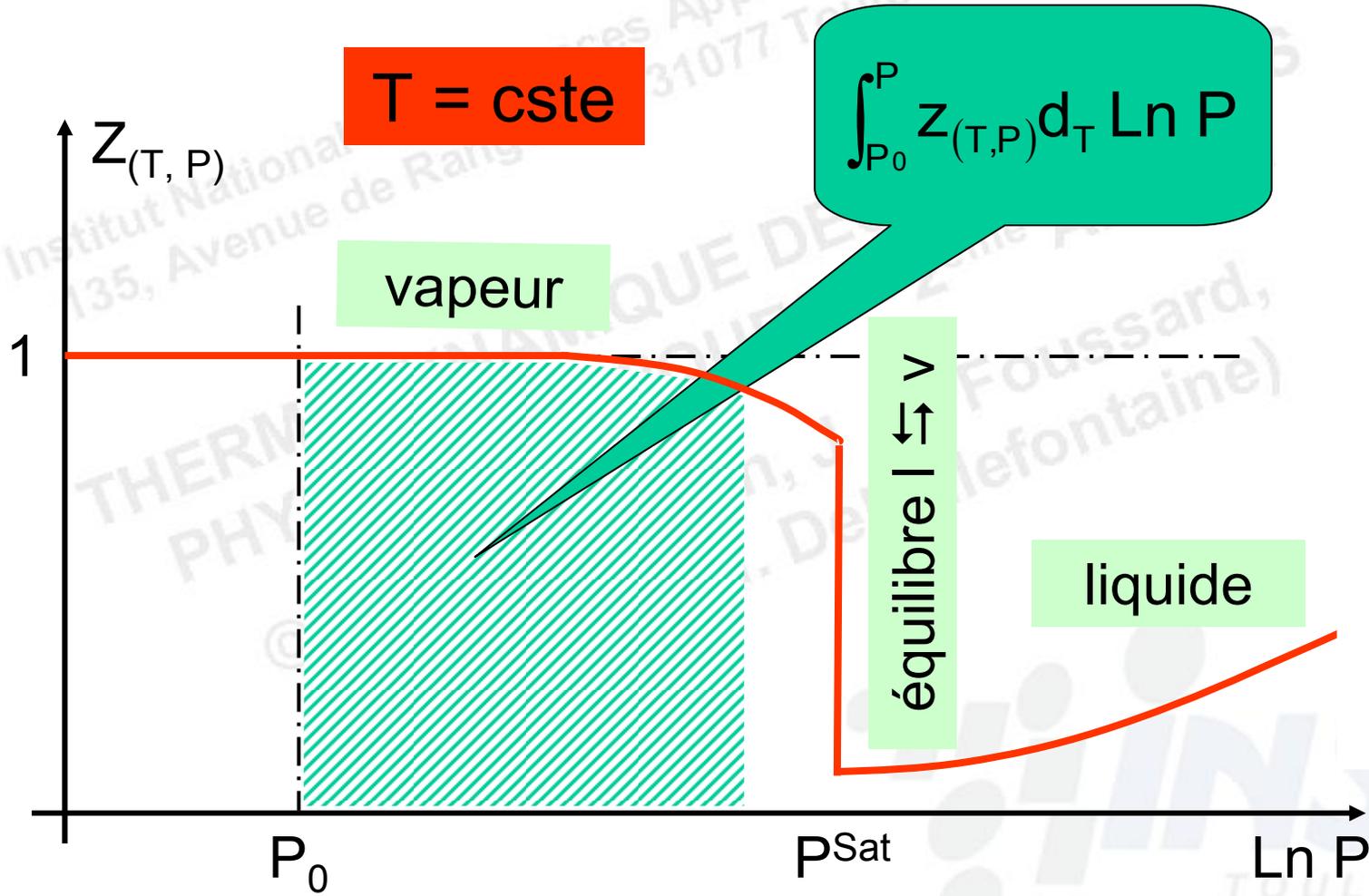
$$d_T \mu^* = v^*_{(T,P)} d_T P = RT d_T \ln f^*$$
$$z_{(T,P)} d_T \ln P = d_T \ln f^*$$

- Etat de référence à  $P = P_0$  (faible)  
Gaz réel  $\rightarrow$  gaz parfait

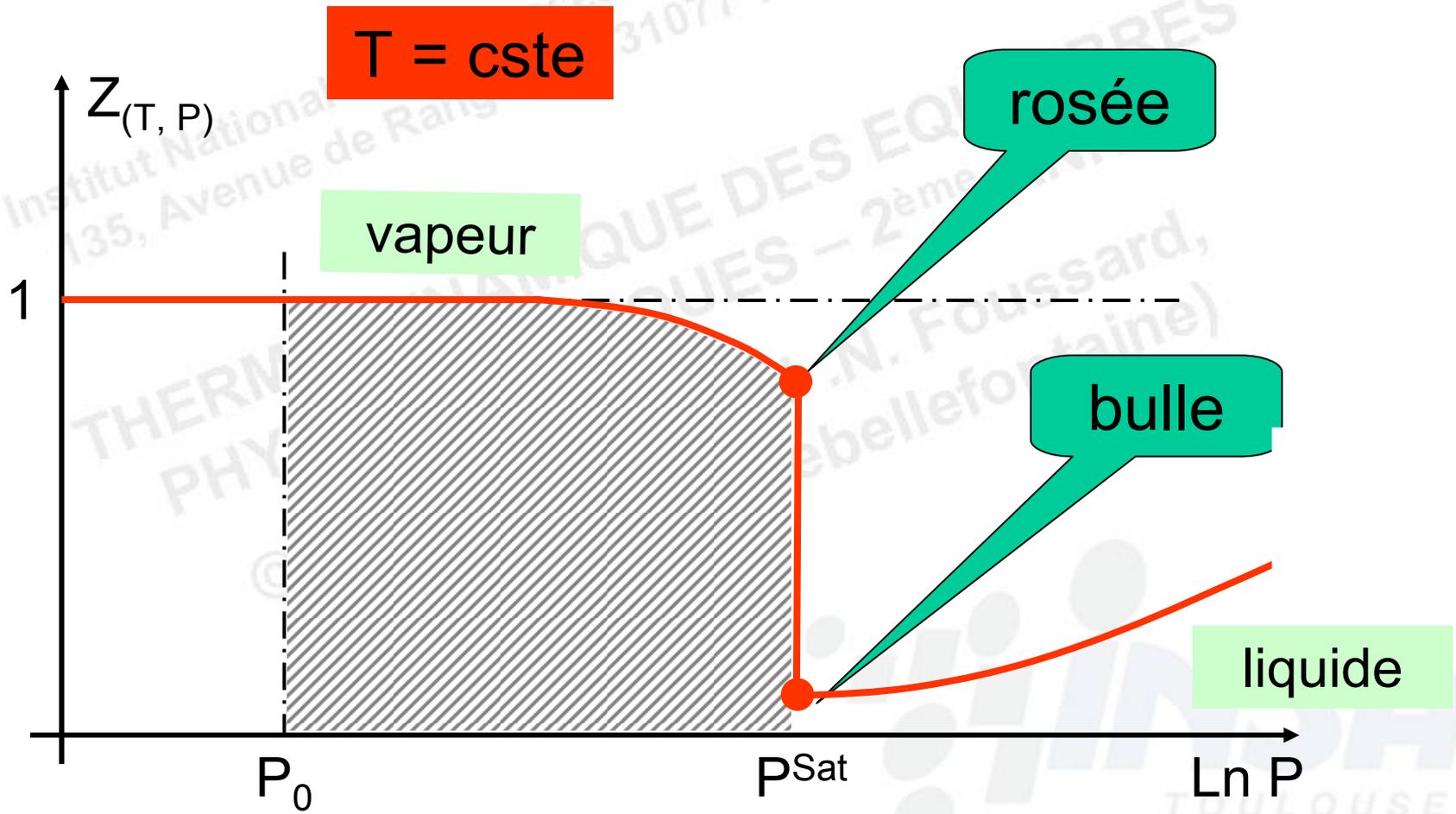
$$\ln f^* = \ln P_0 + \int_{P_0}^P z_{(T,P)} d_T \ln P$$

- A température constante

# ILLUSTRATION (SUITE)



# ILLUSTRATION (SUITE)



# 5 – CALCUL DE LA FUGACITÉ D'UN CORPS PUR

## Exemple de l'eau à 260°C

- ➡  $P < 0,1 \text{ bar}$  : gaz parfait
- ➡  $P > 0,1 \text{ bar}$  : gaz réel ( $f^* \neq P$ )
- ➡  $P = 46,937 \text{ bar}$  : équilibre liquide – vapeur
- ➡  $P > 46,937 \text{ bar}$  : liquide

# À PARTIR DE H ET S – VAPEUR OU LIQUIDE

➡ Vapeur à  $T = 260^\circ\text{C}$  et  $P_0 = 0,069$  bar  
Comportement gaz parfait : Etat de référence

➡ Vapeur à  $T = 260^\circ\text{C}$  et  $P = 20$  bar

$$RT \ln (f^*/P_0) = \mu^* - \mu_0^* = (h^* - T s^*) - (h_0^* - T s_0^*)$$

$$f^* = 18,54 \text{ bar}$$

$$\Phi = 0,927 \text{ (adimensionnel)}$$

➡ Même démarche si l'état final est liquide

# CAS D'UNE PHASE CONDENSÉE

1ère étape : calcul de la fugacité à  $p^{\text{sat}}$

➡ Vapeur à  $T = 260^\circ\text{C}$  et  $P_0 = 0,069$  bar

Comportement gaz parfait : Etat de référence

➡ Phase vapeur en équilibre avec liquide  
à  $T = 260^\circ\text{C}$  et  $p^{\text{Sat}} = 46,937$  bar

$$RT \ln (f^*/P_0) = \mu^* - \mu_0^* = (h^* - T s^*) - (h_0^* - T s_0^*)$$

➡  $f_G^{*,\text{Sat}} = 39,29$  bar

➡  $f_L^{*,\text{Sat}} = 39,29$  bar (même fugacité car équilibre)

# CAS D'UNE PHASE CONDENSÉE (SUITE)

2ème étape : variation de fugacité entre  $p^{\text{Sat}}$  et  $P$

$$d_T \mu^* = v_{(T,P)}^* d_T P = RT d_T \ln f^*$$

► Intégration entre  $p^{\text{sat}}$  et  $P$  avec  $v_L^* = \text{cste}$

$$\ln \left( \frac{f_L^*}{f_L^{*,\text{Sat}}} \right) = \int_{p^{\text{Sat}}}^P \left( \frac{v_L^*}{RT} \right) d_T P$$

$$f_L^* = f_L^{*,\text{Sat}} \left\{ \exp \left[ \frac{v_L^*}{RT} (P - p^{\text{Sat}}) \right] \right\} = f_L^{*,\text{Sat}} \times FP$$

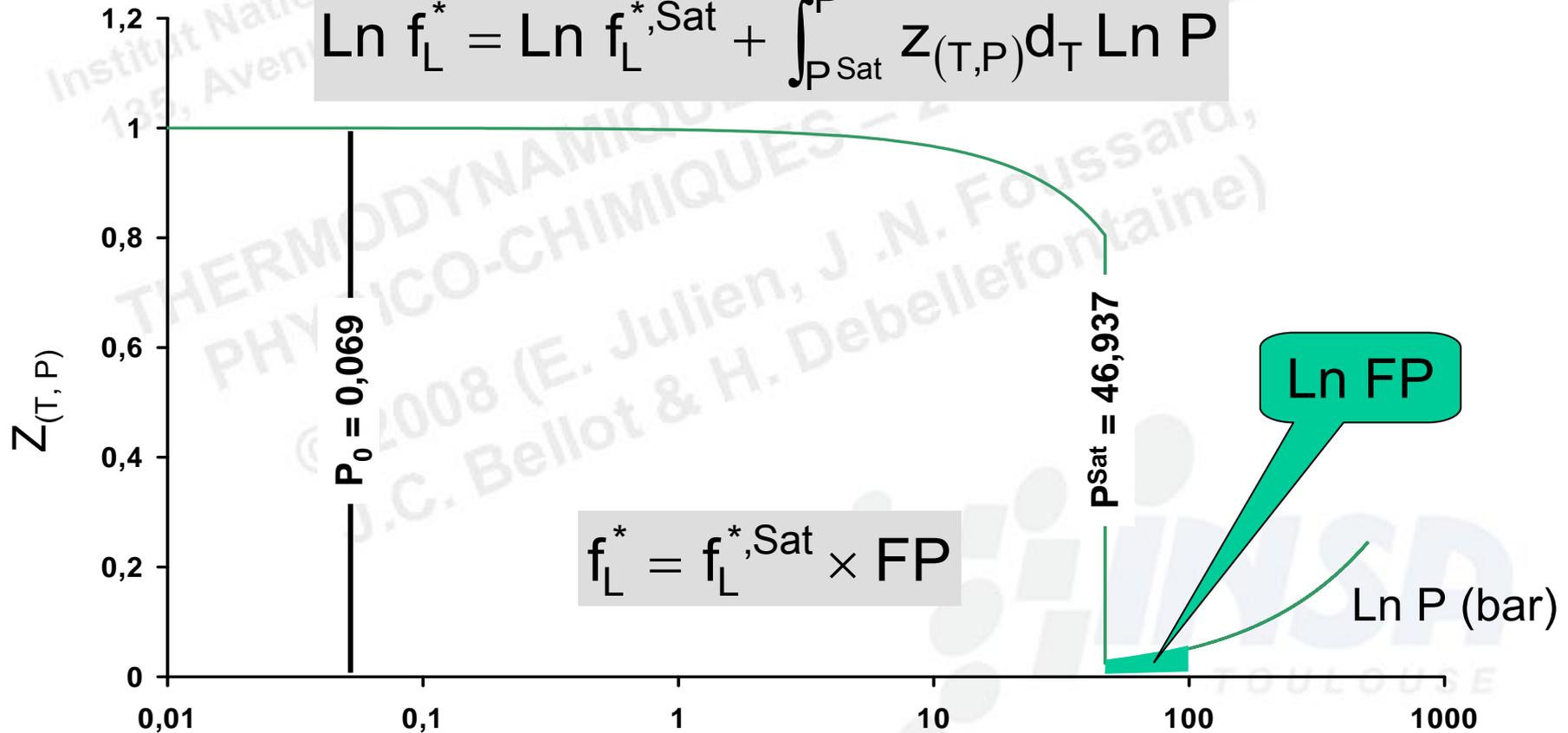
► Facteur de Poynting  $\Leftrightarrow f_L^*$  proche de  $f_L^{*,\text{Sat}}$

$$P = 100 \text{ bar} \quad FP = 1,0279 \quad f_L^* = 40,38 \text{ bar}$$

# EXEMPLE DE L'EAU VAPEUR ET LIQUIDE À 260°C

$$\ln f^* = \ln P_0 + \int_{P_0}^P z_{(T,P)} d_T \ln P$$

$$\ln f_L^* = \ln f_L^{*,\text{Sat}} + \int_{P^{\text{Sat}}}^P z_{(T,P)} d_T \ln P$$



# ÉQUATION D'ÉTAT DE LEWIS – PHASE VAPEUR

Equation de Lewis – fluide réel :  $Pv^* = z_{(T,P)} RT$

$$d_T \mu^* = v_{(T,P)}^* d_T P = RT d_T \ln P + RT d_T \ln \Phi$$

$$d_T \ln \Phi = \left( \frac{v_{(T,P)}^*}{RT} - \frac{1}{P} \right) d_T P = \left( \frac{z-1}{P} \right) d_T P$$

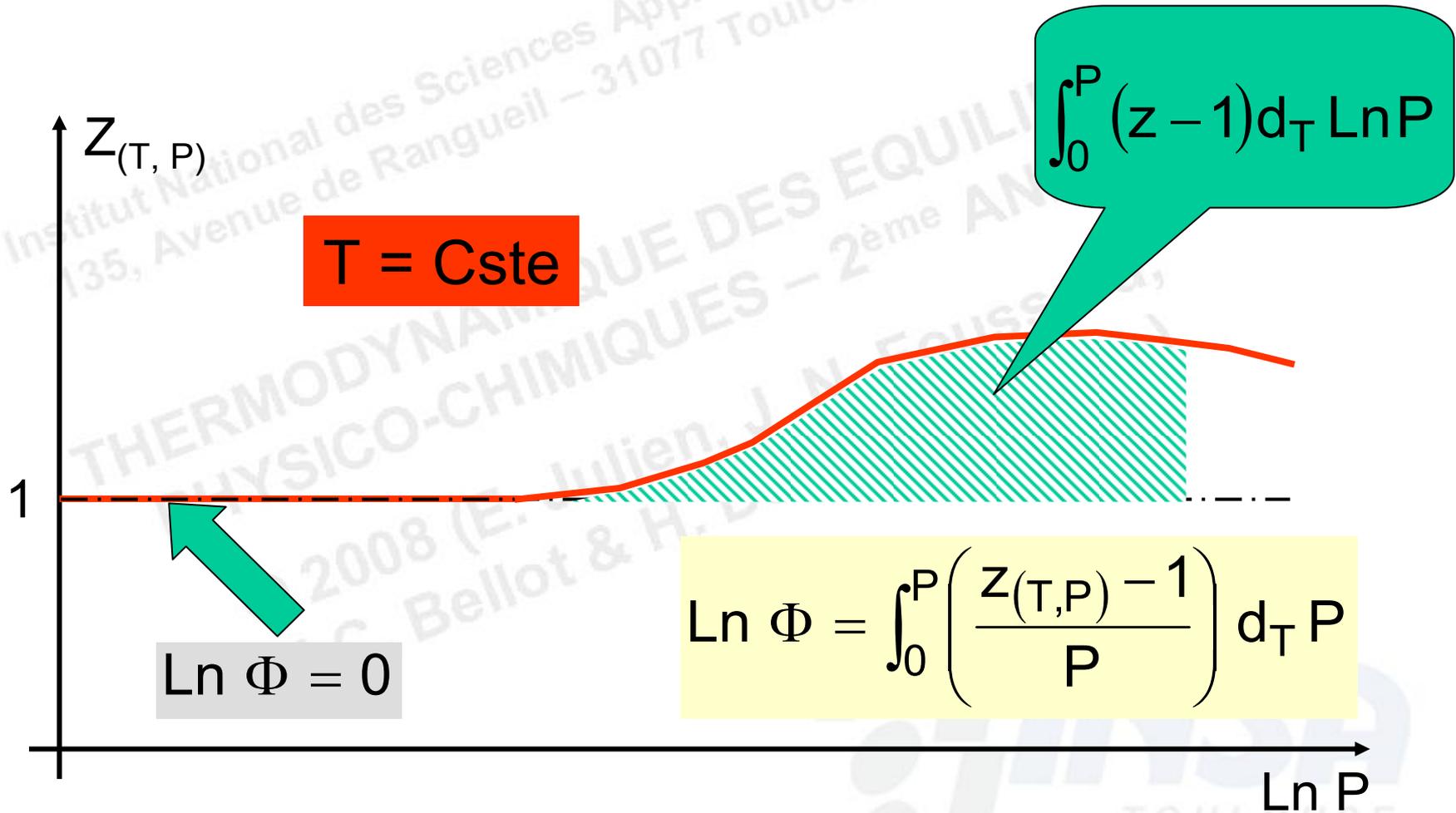
Origine à  $P_0 = 0$   
Gaz réel  $\rightarrow$  gaz parfait

$$z = 1$$

$$\Phi = 1$$


$$\ln \Phi = \int_0^P \left( \frac{z_{(T,P)} - 1}{P} \right) d_T P$$

# INTÉGRATION GRAPHIQUE



# III – THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

- Solution phase homogène contenant **plusieurs** constituants
  - solide (verre...)
  - liquide (saumure...)
  - gaz (air...)
- Comment utiliser la notion de potentiel chimique pour décrire le comportement des solutions ?

# 1 – MÉLANGE IDÉAL DE GAZ PARFAITS

➡ Voir page II-3-4 et T10

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \bar{v}_i = RT/P$$

➡  $p_i = y_i P$

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T, n_i} = RT / y_i P = RT / p_i$$

➡ **Etat de référence** : composé « i » pur à  $p^\circ = 1 \text{ bar}$

$$\begin{aligned} \mu_i(T, P, n_i) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln(p_i / p^\circ) \\ &= \underbrace{\mu_i^*(T, P)}_{\text{pur}} + RT \underbrace{\ln y_i}_{<0} \end{aligned}$$

➡ Solution idéale

pur

<0

## 2 – FUGACITÉ ET ACTIVITÉ D'UN CONSTITUANT EN SOLUTION NON IDÉALE

- ➡ Analogie avec le corps pur (II-3-6 et T14).

Remplacer :  $d_T \mu_i = RT d_T \text{Ln } p_i$  par :

$$d_T \mu_i = RT d_T \text{Ln } f_i$$
$$\text{Lim } (f_i / p_i) = \text{Lim } (f_i / y_i P) = 1 \text{ quand } P \rightarrow 0$$

- ➡ Coef. de fugacité  $\Phi_i = f_i / p_i$  : écart réel  $\Leftrightarrow$  idéal

$$d_T \mu_i = RT d_T \text{Ln } (\Phi_i p_i)$$

$$\Phi_i \rightarrow 1 \text{ quand } P \rightarrow 0$$

# UTILISATION DE L'ACTIVITÉ

- ➡ Activité (adimensionnel) :  $a_i = f_i / f_i^{\text{Ref}}$
- ➡ Etat de référence à la temp. T (obligatoire !)

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} + RT \ln a_i$$

- ➡ Exemple (mélange de gaz parfaits)

Ref = constituant pur "i" parfait à T et P  $\rightarrow f^{\text{Ref}} = P$

$$\mu_i = \mu_i^{\text{Ref}} + RT \ln y_i$$

# EXEMPLE – BINAIRE MÉTHANE PROPANE

Composés purs à  $T = 344 \text{ K}$  et  $P = 13,6 \text{ atm}$

$$v_{1}^{*} = 2,04458 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad v_{2}^{*} = 1,74558 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

■ Coefficients de fugacité des corps purs : voir T35

$$d_T \mu^* = v_{(T,P)}^* d_T P = RT d_T \ln P + RT d_T \ln \Phi$$

■ Origine à  $P_0 = 1 \text{ Pa}$  (faible)  $\rightarrow \Phi = 1$

$$d_T \ln \Phi = \left( \frac{v_{(T,P)}^*}{RT} - \frac{1}{P} \right) d_T P$$

$$\Phi_{1,\text{pur}} = 0,98518$$

$$f_{1,\text{pur}}^* = 13,398 \text{ atm}$$

$$\ln \Phi = \int_{P_0}^P \left( \frac{v^*}{RT} - \frac{1}{P} \right) d_T P$$

$$\Phi_{2,\text{pur}} = 0,85300$$

$$f_{2,\text{pur}}^* = 11,601 \text{ atm}$$

# EXEMPLE – BINAIRE MÉTHANE PROPANE

Mélange à  $T = 344 \text{ K}$ ,  $P = 13,6 \text{ atm}$  et  $y_1 = 0,8$

$$\bar{v}_1 = 2,05154 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \bar{v}_2 = 1,85694 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

■ Coefficients de fugacité dans le mélange

$$d_T \mu_i = \bar{v}_i d_T P = RT d_T \ln p_i + RT d_T \ln \Phi_i \quad \text{avec} \quad p_i = y_i P$$

■ Origine à  $P_0 = 1 \text{ Pa}$  (faible)  $\rightarrow \Phi = 1$

$$d_T \ln \Phi_i = \left( \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) d_T P$$

$$\Phi_{1, \text{mél}} = 0,98848$$

$$f_{1, \text{mél}}^* = 10,755 \text{ atm}$$

$$\ln \Phi_i = \int_{P_0}^P \left( \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) d_T P$$

$$\Phi_{2, \text{mél}} = 0,90002$$

$$f_{2, \text{mél}}^* = 2,448 \text{ atm}$$

# EXEMPLE – BINAIRE MÉTHANE PROPANE

Activité dans le mélange à  $y_1 = 0,8$  atm

➡ Référence gaz parfait pur à 1 bar

➡  $a_i = \Phi_i y_i P / p^\circ$        $a_{1,\text{mél}} = 10,897$        $a_{2,\text{mél}} = 2,481$

➡ Référence gaz parfait pur à 13,6 atm

➡  $a_i = \Phi_i y_i$        $a_{1,\text{mél}} = 0,791$        $a_{2,\text{mél}} = 0,180$

➡ Référence gaz réel pur à 13,6 atm

➡  $a_i = f_i / f_i^*$        $a_{1,\text{mél}} = 0,803$        $a_{2,\text{mél}} = 0,211$

## 4 – ACTIVITÉ ET GRANDEURS DE MÉLANGE

➡ Voir II-1-4 et T13

➡ **Grandeur de mélange** = écart lié au mélange, c à d différence avant ( $Z^*$ ) et après mélange ( $Z$ )

$$\Delta_m Z = Z - Z^* = \sum_1^n n_i \cdot (\bar{z}_i - z_i^*) \longrightarrow \sum_1^n n_i \cdot (\bar{z}_i - z_i^{\text{Ref}})$$

➡ Remplacer composé « i » pur à T, P ( $z_i^*$ ) par composé « i » dans état de référence ( $z_i^{\text{Ref}}$ )

➡ **Attention** : préciser état de référence ! La grandeur de mélange dépend de l'état de référence choisi.

# GRANDEURS MOLAIRES DE MÉLANGE

## ➡ Enthalpie libre molaire de mélange

$$\Delta_m g = \frac{\Delta_m G}{\sum n_i} = \sum_{i=1}^n y_i (\mu_i - \mu_i^{\text{Réf}}) = RT \sum_{i=1}^n y_i \ln a_i$$

## ➡ Volume molaire de mélange

$$\Delta_m v = \sum_{i=1}^n y_i (\bar{v}_i - v_i^{\text{Réf}}) = RT \sum_{i=1}^n y_i \left[ \frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right]_{T, x_i}$$

# EXEMPLE – BINAIRE MÉTHANE PROPANE

## Enthalpie libre molaire partielle de mélange à $y_1 = 0,8$

➡ Référence gaz parfait pur à 1 bar

➡  $a_{1,\text{mél}} = 10,897$        $a_{2,\text{mél}} = 2,481$        $\Delta_m g = 5985 \text{ J/mol}$

➡ Référence gaz parfait pur à 13,6 atm

➡  $a_{1,\text{mél}} = 0,791$        $a_{2,\text{mél}} = 0,180$        $\Delta_m g = -1518 \text{ J/mol}$

➡ Référence gaz réel pur à 13,6 atm

➡  $a_{1,\text{mél}} = 0,803$        $a_{2,\text{mél}} = 0,211$        $\Delta_m g = -1393 \text{ J/mol}$

## 5 – LA RÈGLE DES PHASES

- ➡ Système thermoélastique avec  $C$  constituants répartis dans  $\varphi$  phases en équilibre physique entre elles.
- ➡ Objectif : **définir le système**, c à d préciser toutes les grandeurs intensives qui le caractérisent
- ➡ Trouver autant d'équations que d'inconnues ou fixer, arbitrairement (mais intelligemment), certaines de ces inconnues afin de pouvoir calculer les autres

# BILAN DES VARIABLES INTENSIVES

- Température  $T$
- Pression  $P$
- Fraction molaire  $x_i$  de chaque constituant dans chaque phase. Soit  $C_\varphi$  variables de composition
- Total :  $2 + C_\varphi$  variables

# BILAN DES RELATIONS

- ➡  $\sum x_i = 1$  dans chaque phase  $\rightarrow \varphi$  relations
- ➡  $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \dots = \mu_{i,\varphi} \rightarrow (\varphi - 1)$  relations par constituant
- ➡ C constituants
- ➡ Total :  $\varphi + C (\varphi - 1)$  équations

## CALCUL DE VARIANCE (EQUILIBRE PHYSIQUE)

- ➡ C'est la différence entre le nb des variables et celui des relations (voir page I-6-2)

$$v = (2 + C \varphi) - (\varphi + C (\varphi - 1)) = C + 2 - \varphi$$