

5.2. Potentiel chimique

5.2.1. Définition

On sait que:
$$Z = \sum_j n_j \bar{Z}_j = n_1 \bar{Z}_1 + \dots + n_j \bar{Z}_j$$
 Avec :
$$\bar{Z}_j = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

Si $Z = G$: **enthalpie libre**, ces 2 équations deviennent :

$$G = \sum_j n_j \bar{G}_j = n_1 \bar{G}_1 + \dots + n_j \bar{G}_j$$
 Avec :
$$\bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

\bar{G}_j est par définition appelée enthalpie libre molaire partiel.
 \bar{G}_j noté aussi μ_j , est appelée par définition le potentiel chimique du constituant j .

$$\mu_j = \bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

5.2. Potentiel chimique

potentiel chimique μ_j du constituant j dans un système

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

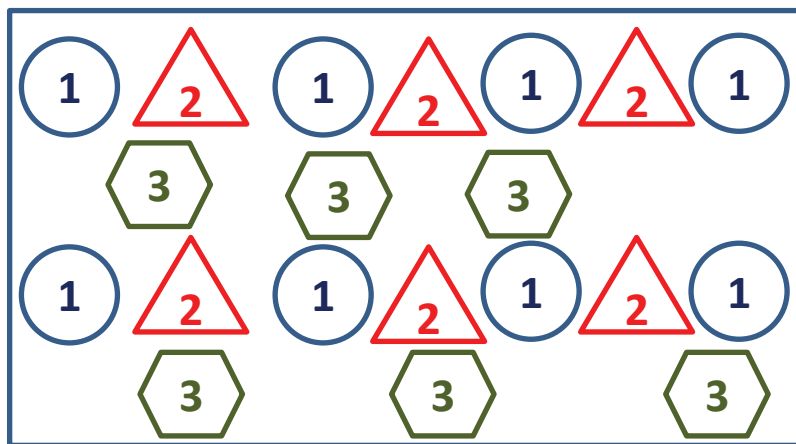
La variation de l'enthalpie libre de tous le système

Par rapport à la variation la quantité de matière du constituant j

A température, pression et $n_{i \neq j}$ étant constantes

μ_j : le coût énergétique d'introduction d'une mole du constituant j

Exemple



Constituant 1

$$\mu_1 = \left(\frac{\text{variation de } G}{\text{variation } n_1} \right)_{T, P, n_2, n_3}$$



Constituant 2

$$\mu_2 = \left(\frac{\text{variation de } G}{\text{variation } n_2} \right)_{T, P, n_1, n_3}$$



Constituant 3

$$\mu_3 = \left(\frac{\text{variation de } G}{\text{variation } n_3} \right)_{T, P, n_1, n_2}$$

5.2. Potentiel chimique

Comme dG étant une **différentielle totale exacte** :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$$

Les dérivées partielles:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} = V$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

La dérivée partielle de G par rapport à n_j (nombre de moles du constituant j) à P, T et n_i constants est, par définition, le **potentiel chimique μ_j du constituant j** (son enthalpie libre molaire partielle \bar{G}_j)

dG peut s'écrire sous la forme:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dn_j$$

5.2. Potentiel chimique

Par un raisonnement analogue, on obtient des expressions semblables pour les différentielles des autres fonctions d'état :

$$dU = -PdV + TdS + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dn_j$$

On constate que ces 4 expressions font apparaître le **potentiel chimique** μ_j du constituant j ; comme une dérivée partielle par rapport à n_j , ce qui amène à une définition étendue du **potentiel chimique** aux fonctions d'état G, U, H et F :

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

μ_j : une **grandeur molaire partielle**, une **grandeur intensive** qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. La relation qui sera constamment utilisée est:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$$

5.2.2. Relation de Gibbs-Duhem appliquée au potentiel chimique

On sait que l'**enthalpie libre (G)** peut s'écrire sous la forme :

$$G = \sum_j n_j \mu_j = n_1 \mu_1 + \dots + n_j \mu_j$$

La **variation d'enthalpie libre totale dG** d'un système peut être obtenue par différenciation de l'**enthalpie libre G** :

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j + \sum_j n_j d\mu_j$$

dG peut s'écrire aussi sous la forme:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dn_j$$

En comparant avec les 2 équations précédentes de dG :

$$dG = \sum_j \mu_j dn_j + \sum_j n_j d\mu_j = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dn_j$$

Donc

$$\sum_j n_j d\mu_j = -S dT + V dP$$



$$SdT - VdP + \sum_j n_j d\mu_j = 0$$

C'est la **relation de Gibbs-Duhem**. Elle relie la variation des potentiels chimiques μ_j aux variations correspondantes de T et P .

5.2.2. Relation de Gibbs-Duhem appliquée au potentiel chimique

De nombreuses transformations chimiques s'effectuent à T et P constantes. Dans ces conditions, la **relation de Gibbs-Duhem et (dG) peuvent** s'écrire sous la forme:

$$\cancel{SdT} - \cancel{VdP} + \sum_j n_j d\mu_j = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_j n_j d\mu_j = 0$$

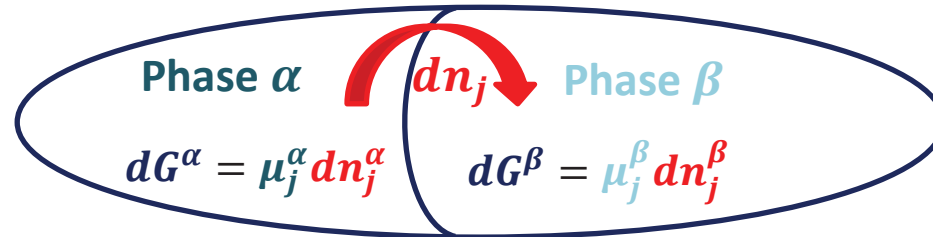
A T et P constantes, la **variation d'enthalpie libre totale:**

$$dG = \cancel{-SdT} + \cancel{VdP} + \sum_j \mu_j dn_j = \sum_j \mu_j dn_j = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_j dn_j$$

5.2.3. Condition d'équilibres multiphasiques

Soit 1 système fermé constitué d'1 constituant j repartit entre 2 phases α et β . Supposons à T et P constantes, dn_j de l'espèce j passe de la phase α à la phase β .

On déduit dans ce cas que :



Pour tout le système (phases α et β) :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \mu_j^\beta dn_j^\beta$$

Le système évolue à T et P constantes. L'enthalpie libre à l'équilibre est :

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \mu_j^\beta dn_j^\beta = 0$$

A composition globale constante ($n_j = n_j^\alpha + n_j^\beta$), la variation de la quantité totale de chaque constituant j est nulle : $dn_j = dn_j^\alpha + dn_j^\beta = 0$

$$dn_j^\beta = -dn_j^\alpha = dn'_j$$

$$-\mu_j^\alpha dn'_j + \mu_j^\beta dn'_j = 0$$

$$(\mu_j^\beta - \mu_j^\alpha) dn'_j = 0$$

Comme $dn'_j \neq 0$

Donc :

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\alpha$$

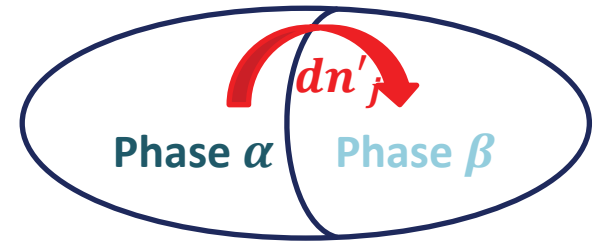
pour le même constituant j

5.2.3. Condition d'équilibres multiphasiques

Enoncé

Pour 1 constituant j donné reparti entre 2 phases en équilibre le potentiel chimique de ce constituant est le même dans les 2 phases:

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\alpha$$



A l'équilibre : $\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta$

Remarque

Dans un système fermé multiphasique à l'**équilibre thermodynamique** sans réaction chimique évoluant à T et P constantes, le **potentiel chimique d'un constituant** quelconque est identique dans chaque phase

Exemple

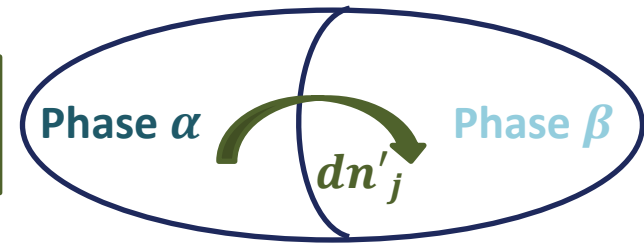
Au point triple dans le diagramme de corps pur de l'eau, l'eau coexiste sous les phases liquide, solide et gaz.

À l'équilibre, les potentiels chimiques dans chaque phase sont égaux :

$$\mu_{H_2O}^{liquide} = \mu_{H_2O}^{solide} = \mu_{H_2O}^{vapeur}$$

5.2.4. Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques

On considère 1 système constitué par 1 constituant (j) reparti entre 2 phases qui ne sont pas en équilibre.



On cherchera la condition pour que le constituant j passe **spontanément** de la **phase α** vers la **phase β** à P et T constantes.

➔ **Condition de spontané (transformation irréversible): $dG < 0$**

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_j^\alpha dn_j^\alpha + \mu_j^\beta dn_j^\beta < 0$$

On a: $dn_j^\beta = -dn_j^\alpha = dn'_j$

➔ $-\mu_j^\alpha dn'_j + \mu_j^\beta dn'_j < 0$

$$(\mu_j^\beta - \mu_j^\alpha) dn'_j < 0$$

On a : $dn'_j > 0$ Ce qui implique: $\mu_j^\beta - \mu_j^\alpha < 0$

Donc : $\mu_j^\alpha > \mu_j^\beta$ pour le même constituant j

Donc, la matière se déplace spontanément de la phase α vers phase β lorsque $\mu_j^\alpha > \mu_j^\beta$ pour le même constituant j

5.2.4. Potentiel chimique et le sens spontané des transformations physico-chimiques

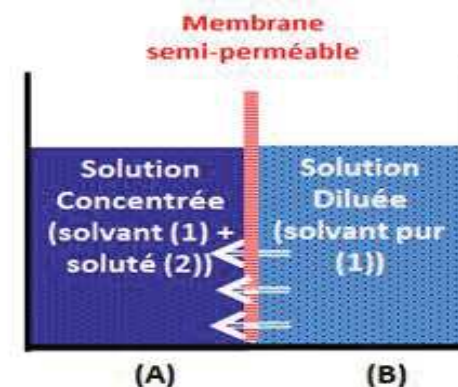


Énoncé

A P et T constantes, la matière se déplace **spontanément (naturellement, systématiquement, irréversiblement)** dans le **sens des potentiels chimiques décroissants** (la matière se déplace des phases aux **potentiels chimiques les plus élevés** vers les phases aux **potentiels chimiques les moins élevés**).

Exemple: Phénomène de l'osmose

L'osmose est un phénomène naturel de déplacement d'un solvant pur (1) vers une solution (solvant (1) + un soluté (2)) à travers une **membrane semi-perméable** dont les pores de la membrane sont suffisamment petits pour qu'ils soient **impermeables aux molécules de solutés (2), mais perméables aux molécules du solvant (1)**.



a) Phénomène de l'Osmose

$$\mu_1^{liq}(A) < \mu_1^{liq}(B)$$

déplacement du constituant (1) dans le compartiment B vers le compartiment A

5.2.5. Influence de la température, la pression et la composition sur le potentiel chimique

5.2.5.1. Influence de la température sur le potentiel chimique (Relation avec l'entropie molaire partielle \bar{S}_j):

On sait que :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} = V \quad \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

A P et n_j constants et on varie uniquement la T :

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

Donc

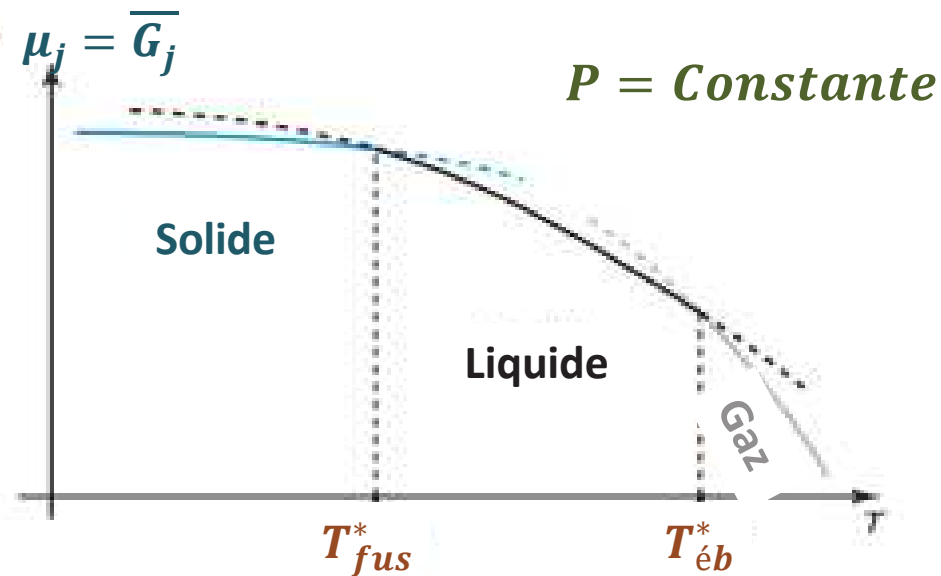
$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\bar{S}_j$$

\bar{S}_j est l'entropie molaire partielle

5.2.5.1. Influence de la température sur le potentiel chimique (Relation avec l'entropie molaire partielle \bar{S}_j):

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T}\right)_{P, n_j} = -\bar{S}_j$$

Variation du potentiel chimique d'un corps pur j (μ_j) en fonction de la T et à P et composition constante



Si on **augmente la T** du corps pur, le désordre augmente, donc \bar{S}_j **augmente (la pente augmente)**, par conséquent:
Lors des changements de phases d'un corps pur, d'un **état ordonné (solide)**, vers un **état moins ordonné (liquide)**, vers un **état désordonné (gaz)**, le **potentiel chimique μ_j** est une fonction **décroissante de la température T** .

5.2.5.2. Influence de la température sur le potentiel chimique (Relation de Gibbs-Helmholtz)

On a : $G = H - TS \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_j} \right)_{T,P,n_{i \neq j}}$

Donc, $\mu_j = \bar{H}_j - T\bar{S}_j$

A $P, n_{i \neq j}$ constantes et n_j ou T varient:

On a : $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j} = -\bar{S}_j \Rightarrow \mu_j = \bar{H}_j + T \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j}$

D'où, $\frac{\mu_j - T \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j}}{T^2} = \frac{\bar{H}_j}{T^2}$ De ce fait $-\frac{T \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{P,n_j} - \mu_j \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_{P,n_j}}{T^2} = \frac{\bar{H}_j}{T^2}$

Donc $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_j}{T} \right) \right)_{P,n_j} = -\frac{\bar{H}_j}{T^2}$

Cette dernière relation est analogue à celle de Gibbs-Helmholtz

5.2.5.3. Influence de la pression sur le potentiel chimique

On sait que :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} dP + \sum_j \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} dn_j$$

$$dG = -S dT + V dP + \sum_j \mu_j dn_j$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_j} = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_j} = V$$

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

A T et n_j constants et on varie μ_j en fonction de la P :

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} \right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{P, n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}} = \bar{V}_j$$

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \bar{V}_j$$

Ou

$$d\mu_j = \bar{V}_j dP$$

On intègre cette relation entre les pressions P_0 et P , à T constante:

$$\int_{\mu_j^\circ(P_0, T)}^{\mu_j(P, T)} d\mu_j = \int_{P_0}^P \bar{V}_j dP$$

5.2.6. Expressions particulières du potentiel chimique

5.2.6.1. Potentiel chimique d'un gaz parfait pur

Pour un gaz parfait (GP) pur, on a : $\bar{V}_j = \bar{V}_{GP} = V_{GP}^* = \frac{RT}{P}$

Après intégration de l'équation:

$$\int_{\mu_j^{0,GP}(P_0, T)}^{\mu_j^{GP}(P, T)} d\mu_j = \int_{P_0}^P \bar{V}_j dP = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP$$

Donc

$$\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P_0, T) + RT \ln \frac{P}{P_0} = \mu_j^{*,GP}$$

→ Lorsque le système chimique se trouve initialement dans les conditions standards: $P_0 = P^\circ = 1 \text{ Bar}$.

→ $\mu_j^{0,GP}(P_0, T)$: le potentiel chimique standard du gaz parfait à $P_0 = P^\circ = 1 \text{ Bar}$ et à la température T.

Etat de référence :

- ✚ On appelle état de référence, l'état du constituant j pur sous une pression P° arbitrairement choisie par l'utilisateur.
- ✚ La température doit par contre être la même que la température d'étude.

5.2.6.2. Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits

Dans un mélange idéal de GP, pour chaque gaz j de ce mélange, on a:
 $P_j V = n_j RT$, avec P_j est la pression partielle du gaz j

Le potentiel chimique pour un GP pur: $\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P^\circ, T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

devient pour chaque constituant j du mélange de GP:

$$\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P^\circ, T) + RT \ln \frac{P_j}{P^\circ}$$

Si y_j la fraction molaire du constituant (j) dans le mélange GP et $P_j = y_j P$

On peut écrire: $\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P^\circ, T) + RT \ln \frac{y_j P}{P^\circ}$

$$\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P^\circ, T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln y_j$$

$$\mu_j^{GP}(P, T) = \mu_j^{*,GP}(P, T) + RT \ln y_j$$

Avec: $\mu_j^{*,GP}(P, T) = \mu_j^{0,GP}(P^\circ, T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

$\mu_j^{*,GP}(P, T)$: le potentiel chimique du GP pur j ($y_j = 1$) à T et P

5.2.6.3. Potentiel chimique d'un constituant condensé pur (liquide ou solide)

Dans ce cas, le volume est indépendant de la pression.

Soit la transformation isotherme de n mole d'un corps pur dans une phase condensée (liquide ou solide) à composition constante :

$$\int_{\mu_j^{\circ}(P_0, T)}^{\mu_j(P, T)} d\mu_j = \int_{P_0}^P \bar{V}_j dP$$

Cet intégrale mesure l'influence de la pression sur le potentiel chimique du corps pur.

$\bar{V}_j = V_j^*$: le volume molaire d'un corps pur dans la phase condensée

Le volume molaire d'une phase condensée pure $V_{\text{corps pur}}^*$ reste pratiquement constant si la variation de la pression envisagée n'est pas trop forte.

$$\mu_j^{cd}(P, T) = \mu_j^{0,cd}(P_0, T) + \bar{V}_j (P - P_0)$$

Le potentiel chimique du corps pur dans la phase condensée est :

$$\mu_{j \text{ pur}}^{cd}(P, T) = \mu_{j \text{ pur}}^{0,cd}(P_0, T) + V_{j \text{ pur}}^* (P - P_0)$$

Remarque: On fait souvent l'approximation :

$$\mu_{j \text{ pur}}^{cd}(P, T) = \mu_{j \text{ pur}}^{0,cd}(P_0, T)$$

Exemple

Prenons l'eau liquide et l'eau gaz à 25 °C, lorsque la pression passe de ($P_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) à ($P = 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ Pa}$). La variation de potentiel chimique d'une phase liquide par rapport à celle d'un gaz parfait:

-Pour l'eau dans la phase vapeur :

$$\begin{aligned}\mu_{\text{eau pure}}^{\text{gaz}}(P, T) - \mu_{\text{eau pure}}^{0, \text{gaz}}(P_0, T) &= RT \ln \frac{P}{P_0} = 8,31 \times 298,15 \times \ln \frac{10^6}{10^5} \\ &= 5705 \text{ J. mol}^{-1}\end{aligned}$$

-pour le l'eau liquide: ($V_{\text{eau pure}}^* = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25 °C)

$$\begin{aligned}\mu_{\text{eau pure}}^{\text{liq}}(P, T) - \mu_{\text{eau pure}}^{0, \text{liq}}(P_0, T) &= V_{\text{eau pur}}^* (P - P_0) = 18 \times 10^{-6} \times 9 \times 10^5 \\ &= 16,2 \text{ J. mol}^{-1}\end{aligned}$$

Remarque: Nous constatons que la variation du potentiel chimique d'une phase condensée avec la pression est général négligeable devant celle d'une phase gaz.

5.2.6.4. Potentiel chimique d'un corps dans un mélange idéal liquide ou solide

Soit une phase condensée (liquide ou solide) comportant **plusieurs constituants** j , de **fractions molaires** x_j , à la température T et sous la **pression** P . On dit que la solution est idéale si l'on peut écrire pour le constituant (j) une équation similaire à celle décrivant un mélange idéal de gaz parfaits :

Si j dans un mélange idéal de gaz parfaits:

$$\mu_j^{GP}(T, P) = \mu_j^{*,GP}(T, P) + RT \ln P_j$$

Si j dans une mélange idéale:

$$\mu_j^{cd}(T, P) = \mu_j^{*,cd}(T, P) + RT \ln x_j$$

L'état de référence est le corps pur (j) dans le même état, à la même T et sous la même P que la solution.

Avec
$$\mu_j^{*,cd}(T, P) = \mu_j^{0,cd}(T, P^\circ = 1\text{bar}) + \int_{P_0}^P V_j^* dP$$

$\mu_j^{0,cd}$: le potentiel chimique standard du corps pur (j) à la température T .

Donc pour un corps j dans une solution idéale, on a :

$$\mu_j^{cd}(P, T) = \mu_j^{0,cd}(T, P^\circ = 1\text{bar}) + RT \ln x_j + \int_{P_0}^P V_j^* dP$$

Le dernier terme est en général négligeable: $\int_{P_0}^P V_j^* dP \approx 0$

d'où l'expression approchée du potentiel chimique du constituant j :

$$\mu_j^{cd}(P, T) = \mu_j^{0,cd}(T, P^\circ = 1\text{bar}) + RT \ln x_j$$

Potentiel chimique d'un corps pur ou dans un mélange dans les phases : Gaz, Liquide, Solide

| Phases | Gaz | Liquide ou Solide |
|---------------|--|---|
| Pur | $\mu_{j\text{ pur}}^{*,GP} = \mu_{j,\text{pur}}^{0,GP} + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$ | $\mu_{j\text{ pur}}^{*,cd} = \mu_{j\text{ pur}}^{0,cd} + \int_{P_0}^P V_j^* dP$ |
| Mélange idéal | $\mu_j^{GP} = \mu_{j,\text{pur}}^{0,GP} + RT \ln \frac{P_j}{P^\circ}$ | $\mu_j^{cd} = \mu_{j,\text{pur}}^{0,cd} + \int_{P_0}^P V_j^* dP + RT \ln x_j$ |
| | $\mu_j^{GP} = \mu_{j,\text{pur}}^{0,GP} + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln y_j$ | $\mu_j^{cd} = \mu_{j,\text{pur}}^{*,cd} + RT \ln x_j$ |
| | $\mu_j^{GP} = \mu_{j,\text{pur}}^{*,GP} + RT \ln y_j$ | |
| | Avec: | Avec |
| | $\mu_{j\text{ pur}}^{*,GP} = \mu_j^{0,GP} + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$ | $\mu_{j\text{ pur}}^{*,cd} = \mu_{j\text{ pur}}^{0,cd} + \int_{P_0}^P V_j^* dP$ |