

Potentiel chimique, activité

On définit pression de référence $P^\circ = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ et concentration de référence $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Expression du potentiel chimique

Dans tous les cas, on écrit le potentiel chimique d'un constituant dans une phase sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$$

μ_i° est appelé potentiel chimique standard du constituant i . Il dépend uniquement de la température, du constituant étudié et du type de phase dans laquelle est le constituant (solide, liquide, vapeur, solution aqueuse ...). On écrira ainsi par exemple $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}})$ ou $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}})$ ou $\mu^\circ(\text{Na}^+_{\text{aqueux}})$...

a_i est appelée activité du constituant i . C'est une fonction des variables d'état intensives caractérisant la phase à laquelle appartient le constituant (en particulier pression et fractions molaires). Dans le cas d'une phase condensée l'activité sera considérée comme indépendante de la pression.

Remarque : Ceci ne définit pas de façon unique μ_i° et a_i . On peut en effet, sans changer μ_i , ajouter une fonction de T à μ_i° et compenser en multipliant l'activité par ce qu'il faut. On lève cette ambiguïté en ajoutant la convention : « l'activité doit tendre vers 1 lorsque le constituant tend vers son état standard » (l'état standard étant associé, sauf dans le cas d'un soluté, au corps pur sous la pression de référence).

Ceci justifie le nom « potentiel chimique standard » donné à μ_i° .

Expression de l'activité d'un corps pur

1. Gaz parfait : $a = \frac{P}{P^\circ}$ $\mu_{\text{gaz pur}}(T, P) = \mu_{\text{gaz pur}}^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$

2. Phase condensée (liquide ou solide) : les volumes molaires étant très faibles (par rapport à celui d'une phase gazeuse) le potentiel chimique est pratiquement indépendant de la pression. On peut alors prendre $a = 1$.

$$\mu_{\text{liquide pur}}(T, P) = \mu_{\text{liquide pur}}^\circ(T)$$

Expression de l'activité d'un constituant (noté i) d'un mélange

1. Gaz dans un mélange idéal de gaz parfaits : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ} = x_i \frac{P}{P^\circ}$ où P_i est la pression partielle du constituant. Les autres constituants du mélange n'interviennent pas dans cette expression. Le potentiel chimique standard est celui du constituant pris pur. $\mu_{i \text{ gaz mélange}} = \mu_{i \text{ pur gazeux}}^\circ(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ}$

2. Constituant d'une solution parfaite ou idéale (hors programme) : $a_i = x_i$ où x_i est la fraction molaire du constituant.

Une solution (solide ou liquide) parfaite correspond à la situation où cette expression est valable pour toutes les valeurs de x_i . En particulier, en passant à la limite où x_i tend vers 1, on constate que le potentiel chimique standard du constituant dans la solution parfaite est identique à celui du constituant pur.

Une solution idéale correspond à la situation où l'expression n'est valable que pour un certain intervalle de variation de x_i . Le potentiel chimique standard du constituant n'est alors pas, en général, identique à celui du constituant pur.

3. Solvant d'une solution diluée : une solution diluée est idéale. Pour le solvant a_i sera alors égal à sa fraction molaire qui est proche de 1. On prendra donc $a_{\text{solvant}} = 1$

Le potentiel chimique standard du solvant est alors celui du solvant pur et on pourra donc écrire :

$$\mu_{\text{solvant}}(T, P, \text{avec solutés dilués}) = \mu_{\text{solvant pur}}^\circ(T)$$

4. Soluté dans une solution diluée : $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$ où c_i est la concentration du soluté étudié.

$$\mu_{\text{soluté}} = \mu_{\text{soluté}}^\circ(T) + RT \ln \frac{c_{\text{soluté}}}{c^\circ}$$

L'état standard du soluté est donc : « le soluté infiniment dilué extrapolé à la concentration de référence ».