

Chapitre 12

Expressions du potentiel chimique en mélange

Après avoir introduit la notion de potentiel chimique sur l'exemple du corps pur, nous en généralisons l'étude à un constituant au sein d'un mélange.

Dans un système constitué d'espèces physico-chimiques de différente nature, la situation à l'échelle particulière est évidemment bien plus complexe que dans un corps pur ; en effet, dans un mélange, les molécules d'un constituant B_i y sont entourées de diverses molécules B_j et il est clair qu'en général, les interactions entre constituants différents ne sont pas identiques aux interactions qui règnent au sein du corps pur.

Bien entendu, si les constituants du mélange ont, à l'échelle microscopique, des tailles et des propriétés physico-chimiques très voisines, leurs propriétés macroscopiques ne sont pas très différentes de ce qui se passe dans le corps pur. En revanche, si les caractéristiques des molécules sont trop différentes, le mixage (opération consistant à réaliser le mélange) devient impossible et les constituants restent à l'état de corps purs juxtaposés, comme dans le cas du système eau-octane.

Dans un premier temps, nous étudions, dans le cas d'un mélange eau-éthanol, une grandeur facilement mesurable, le volume. Puis nous généralisons aux autres grandeurs extensives pour n'importe quel mélange en introduisant la notion de **grandeur molaire partielle**. Le potentiel chimique apparaît alors comme l'**enthalpie libre molaire partielle**.

L'étude est menée par complexité croissante des interactions : dans un premier temps nous nous intéressons au mélange parfait de gaz parfaits, puis nous passons au mélange idéal en phase condensée. Dans ces deux cas, l'expression du potentiel chimique peut être démontrée assez facilement. Dans les situations plus complexes, notamment dans le cas des espèces en solution aqueuse, nous admettons dans ce chapitre l'expression du potentiel chimique.

Pour obtenir des expressions ayant la même forme analytique que celle d'un gaz parfait, il nous faut construire des états de référence dont l'exotisme est croissant avec la complexité du modèle de description du mélange. Nous nous contentons par conséquent de décrire sans justification ces états dont l'utilisation est beaucoup plus simple que la conceptualisation.



Sommaire

12.1 Grandeur molaire partielle	1
12.1.1 Préliminaire : mixage monotherme monobare en phase liquide	1
12.1.2 Grandeur molaire partielle	2
12.1.3 Théorème d'EULER	2
12.2 Propriétés générales du potentiel chimique	4
12.2.1 Rappels	4
12.2.2 Variation du potentiel chimique avec les paramètres physiques	4
12.2.3 Lecture : relation de GIBBS-DUHEM	5
12.3 Potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange parfait de gaz parfaits	5
12.3.1 Définitions	5
12.3.2 Expressions du potentiel chimique	5
12.3.3 États de référence, état standard	6
12.4 Potentiel chimique en mélange liquide idéal	7
12.4.1 Expression du potentiel chimique	7
12.4.2 État standard en mélange idéal	7
12.5 Expression générale du potentiel chimique	8
12.5.1 Activité d'un constituant physico-chimique	8
12.5.2 Corps pur en phase condensée	8
12.5.3 Mélange liquide idéal	9
12.5.4 Potentiel chimique en solution aqueuse extrêmement diluée	9
12.6 Transitions de phase dans un système polyphasé fermé	10
12.6.1 Modélisation du système	10
12.6.2 Condition d'évolution	11
12.6.3 Condition d'équilibre entre phases	11
A Annexes	13
A.1 Démonstration du théorème d'EULER	13
A.2 « Activité » des gaz parfaits – purs ou en mélange parfait	13
A.3 Mélange gazeux quelconque	14

12.1 Grandeur molaire partielle

12.1.1 Préliminaire : mixage monotherme monobare en phase liquide

Dans un premier temps, mélangeons de manière monotherme (à $T = 298\text{ K}$) et monobare (sous pression standard) deux volumes d'éthanol, par exemple $V_1 = 48,0\text{ mL}$ et $V_2 = 55,6\text{ mL}$. Dans ces conditions, le volume molaire de l'éthanol V_{mE}^* vaut $V_{mE}^*(T = 298\text{ K}, p^\circ) = 58,4\text{ mL mol}^{-1}$. Les quantités apportées sont donc $n_1 = 0,822\text{ mol}$ et $n_2 = 0,952\text{ mol}$.

Le bon sens – et l'expérience – montrent que le volume final est égal à la somme des volumes mélangés, soit $V = 103,6\text{ mL}$. La quantité de matière totale est bien entendu égale à la somme des quantités de matière apportées, soit $1,774\text{ mol}$.

De la même manière, considérons un système constitué d'éthanol E, contenant une quantité $n = 1\,000,0$ moles de ce corps pur. Le volume de ce système, grandeur extensive, est défini par la relation : $V(T, p, n) = n V_{mE}^*(T, p)$

De manière isotherme et isobare, ajoutons à ce système une quantité $a = 1,0\text{ mol}$ d'éthanol. Le volume du système prend la nouvelle valeur $V(T, p, n + a) = (n + a) V_{mE}^*(T, p)$ et augmente donc de la quantité $a V_{mE}^*(T, p)$.

Plus généralement, le volume molaire du corps pur représente l'accroissement molaire du volume du système lorsque celui-ci varie de manière isotherme et isobare.

Mélangeons maintenant, dans les mêmes conditions :

- un volume $V_1 = 48,0\text{ mL}$ d'éthanol, soit une quantité $n_1 = 0,822\text{ mol}$;
- un volume $V_2 = 55,6\text{ mL}$ d'eau (notée W), soit une quantité $n_2 = 3,09\text{ mol}$ – le volume molaire V_{mW}^* de l'eau vaut $V_{mW}^*(T = 298\text{ K}, p^\circ) = 18,0\text{ mL mol}^{-1}$.

Lors du mixage monotherme et monobare, deux phénomènes sont observés :

- une légère et temporaire augmentation de température, avec retour à la température ambiante au bout d'un certain temps ;
- un volume final inférieur à la somme des volumes mélangés, qui se stabilise, une fois la température revenue à la température $T = 298\text{ K}$, à $V = 100,0\text{ mL}$...

La fraction molaire x_E en éthanol dans le mélange final est égale à $0,210$.

Dans les mêmes conditions de température et de pression, considérons le système constitué des quantités $n_W = 7\,900,0\text{ mol}$ d'eau (W) et $n_M = 2\,100,0\text{ mol}$ d'éthanol (E). Notons $V(T, P, n_W, n_E)$ le volume du mélange, qui dépend désormais de quatre variables.

Ajoutons alors à ce système, toujours de manière isotherme et isobare, une quantité $a = 1,0\text{ mol}$ d'éthanol tout en notant qu'au cours de cette opération, la composition du mélange peut être considérée comme constante \S . Nous observons que la variation de volume n'est plus égale au volume molaire de l'éthanol pur, mais à $55,3\text{ mL}$. Notons en outre que si la composition du mélange était de $6,000\text{ kmol}$ d'eau pour $4,000\text{ kmol}$ d'éthanol, l'accroissement de volume correspondant serait différent et vaudrait $57,7\text{ mL}$.

Par conséquent, le volume occupé par une mole d'éthanol dans le mélange, c'est-à-dire l'accroissement molaire du volume, **n'est plus égal au volume molaire du corps pur**. Il est maintenant appelé **volume molaire partiel du constituant** et sa valeur dépend beaucoup de la composition du système.

De même, la somme des volumes d'eau et d'éthanol n'est pas conservée lors du mixage monotherme monobare des deux corps purs : une quantité donnée d'un des deux constituants n'occupe pas, dans le mélange, le même volume que dans le corps pur mais le produit du volume molaire partiel (et non du volume molaire) par la quantité de matière correspondante.

Sur la figure 12.1 on a représenté :

- à gauche, la variation, avec la fraction molaire en éthanol, du « volume molaire d'excès » V_{xs} , grandeur qui représente la différence entre le volume du mélange obtenu en mélangeant deux quantités d'eau et d'éthanol et le volume qu'on obtiendrait si les volumes des corps purs étaient additifs (ce qui arrive dans le cas particulier du mélange idéal), dans le cas où la quantité totale de matière est unitaire ;
- à droite, la variation de « l'enthalpie molaire de mélange », grandeur qui représente – dans les mêmes conditions que ci-dessus – le transfert thermique échangé par le système avec l'extérieur lors du mélange de deux quantités d'eau et d'éthanol (celui qu'on obtiendrait si le mélange était idéal serait nul).

\S La fraction molaire en éthanol passe en effet de $x_E = 0,210\,00$ à $x'_E = 0,210\,08$ donc varie de moins de $0,04\%$!

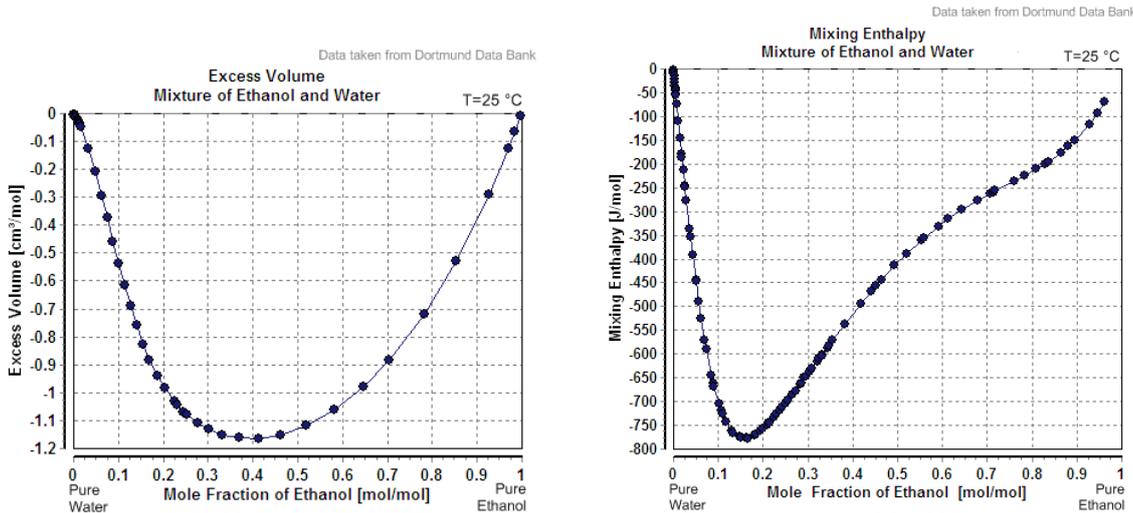


FIGURE 12.1 – Variation de volume et effet thermique pour le mélange isotherme isobare de l’eau et de l’éthanol – repris de Wikipédia (données de la D.D.B)

12.1.2 Grandeur molaire partielle

Considérons une grandeur X extensive caractérisant un système de q constituants physico-chimiques B_k . Ce peut être le volume, la masse, l’enthalpie, etc. Cette grandeur est homogène de degré un vis-à-vis des quantités de matière et possède toutes les caractéristiques mathématiques utiles.

DÉFINITION

À la grandeur extensive X est associée, pour chaque constituant, la **grandeur molaire partielle** \overline{X}_k définie par la relation :

$$\overline{X}_k = \left. \frac{\partial X}{\partial n_k} \right|_{T,p,\{n_j\}_{j \neq k}}$$

Elle représente l’accroissement molaire de la grandeur X puisque nous pouvons écrire, au premier ordre du développement limité, pour une petite variation δn_k de la quantité de matière de ce constituant :

$$\delta X = X(T, p, \{n_j\}_{j \neq k}, n_k + \delta n_k) - X(T, p, \{n_j\}_{j \neq k}, n_k) = \overline{X}_k \cdot \delta n_k$$

C’est aussi l’accroissement de la grandeur X lorsque, à température, pression et composition constantes, une quantité de matière unitaire du constituant correspondant est ajoutée à un système d’extension infinie.

Nous définissons ainsi l’enthalpie, l’entropie, l’énergie interne ou l’enthalpie libre molaires partielles, notées respectivement \overline{H}_k , \overline{S}_k , \overline{U}_k et \overline{G}_k .

Observons que, selon la définition générale énoncée au chapitre précédent :
le potentiel chimique d’un constituant n’est donc rien d’autre que l’enthalpie libre molaire partielle de ce constituant dans le mélange.

$$\mu_k = \frac{\partial G(T, p, \{n_j\}_{j \neq k}, n_k)}{\partial n_k} = \overline{G}_k \tag{12.1}$$

12.1.3 Théorème d’EULER pour les fonctions extensives

Considérons une grandeur extensive X , homogène de degré un des quantités de matière, et les grandeurs molaires partielles associées. Exprimons comme précédemment X dans les variables température, pression et quantités de matière.

On démontre – et nous l’admettons volontiers ☞ –, la relation suivante entre la grandeur X et les grandeurs molaires partielles associées :

☞ La démonstration du théorème d’EULER est proposée en annexe.

Théorème d'EULER pour les fonctions extensives

$$X(T, p, n_1, n_2, \dots, n_q) = \sum_{k=1}^q n_k \overline{X}_k$$

La fonction X s'exprime donc aisément à l'aide de ses grandeurs molaires partielles, ce qui fait entre autres l'intérêt de cette notion si ces dernières sont accessibles indépendamment de la connaissance de X . Nous pouvons ainsi écrire les relations suivantes, en prenant garde de ne faire apparaître comme variables extensives dans les fonctions utilisées que les quantités de matière (donc en n'utilisant pas les variables canoniques des fonctions U , H et S !)

$$G(T, p, n_1, \dots, n_q) = \sum_k n_k \overline{G}_k = \sum_k n_k \mu_k \quad V(T, p, n_1, \dots, n_q) = \sum_k n_k \overline{V}_k \quad (12.2)$$

$$H(T, p, n_1, \dots, n_q) = \sum_k n_k \overline{H}_k \quad U(T, p, n_1, \dots, n_q) = \sum_k n_k \overline{U}_k \quad (12.3)$$

$$S(T, p, n_1, \dots, n_q) = \sum_k n_k \overline{S}_k \quad (12.4)$$

NOTE – X est appelée « grandeur totale » du système. Il est aussi intéressant de définir la grandeur totale x correspondant à une quantité totale de matière unitaire, souvent notée avec la même lettre que la grandeur correspondant au système complet, en écriture minuscule.

12.1.3.1 Variation avec la composition du système

Compte tenu de la complexité des interactions entre les particules au sein de chaque phase, il n'existe pas de loi générale (et encore moins analytique) de variation d'une grandeur molaire partielle avec la composition du système. Nous pouvons néanmoins remarquer que, du fait du caractère homogène de degré un de la grandeur X , toute grandeur molaire partielle \overline{X}_k est nécessairement homogène de degré zéro par rapport aux quantités de matière. En particulier, elle ne dépend pas de l'extension totale n du système – elle est donc **intensive**.

Il semble donc raisonnable d'exprimer les grandeurs molaires partielles non pas à l'aide des quantités de matière, mais à l'aide d'un paramètre intensif caractérisant la répartition des espèces dans chaque phase. La variable de choix est la **fraction molaire**, quotient de la quantité de matière du constituant physico-chimique et de la quantité de la phase qui le contient. Dans le cas des solutions (souvent aqueuses) diluées, où l'un des constituants – le solvant – est en proportion bien plus élevée [‡] que celles des autres espèces – les solutés, nous verrons que la variable la plus adaptée devient la **molalité**, quotient de la quantité de matière du soluté B_k et de la masse du solvant, même si l'usage est plutôt d'utiliser la « concentration en quantité de matière », quotient de la quantité de matière du soluté et du volume de solvant.

[‡] Sa fraction molaire est souvent supérieure à 99 %!

12.1.3.2 Application

L'expression de la grandeur totale obtenue grâce au théorème d'EULER nous permet d'en calculer la variation lors d'une transformation physico-chimique, par exemple lors du mixage de deux corps purs. Nous pouvons par exemple observer que le mixage monotherme monobare de deux corps purs miscibles conduit *a priori* à une variation de volume puisque le volume final du mélange n'est pas égal à la somme des volumes des constituants purs. De même, le mixage monotherme monobare de deux corps purs doit conduire à une variation de l'enthalpie du système donc à un transfert thermique avec l'extérieur.

Ainsi, comme nous l'avons vu en préambule :

- le mixage monotherme (à la température $\theta = 20^\circ\text{C}$) monobare de $V_1 = 48,00\text{ L}$ d'éthanol et de $V_2 = 55,61\text{ L}$ d'eau conduit à un mélange dont le volume est égal à $100,00\text{ L}$ et non $103,61\text{ L}$, somme des volumes des corps purs, ce qui représente une contraction d'environ $3,6\%$; cette valeur dépend d'ailleurs de la température.
- la même opération conduit à un échauffement temporaire notable du mélange, dû à la variation des interactions entre molécules lors du passage des corps purs au mélange.

12.2 Propriétés générales du potentiel chimique

Le système est constitué de constituants chimiques dispersés, éventuellement, dans plusieurs phases. Les équilibres physiques peuvent ne pas être établis (en pratique, dans les systèmes que nous étudierons, ils le seront systématiquement, ce qui amènera des simplifications notables). Pour alléger les notations, nous ne précisons pas, en plus de l'indice de numérotation, la phase dans laquelle se trouve le constituant chimique si cela n'est pas nécessaire ; par conséquent, B_k désigne sans plus de précision un constituant physico-chimique et sa quantité de matière est notée n_k . Au besoin, la quantité totale de matière du système est notée n .

12.2.1 Rappels

Comme nous l'avons déjà indiqué, le potentiel chimique μ_k du constituant physico-chimique B_k n'est rien d'autre que l'enthalpie libre molaire partielle \overline{G}_k de celui-ci :

$$\mu_k = \frac{\partial G(T, p, \{n_j\}_{j \neq k}, n_k)}{\partial n_k} = \overline{G}_k \quad (12.5)$$

Dès lors, la différentielle de l'enthalpie libre s'écrit, dans ses variables naturelles que sont la pression, la température et les quantités de matière :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_k \mu_k dn_k$$

Lors d'une transformation isotherme isobare élémentaire, purement chimique, où les quantités de matière varient de δn_k , la petite variation d'enthalpie libre δG du système se calcule à l'aide de la différentielle dG de l'enthalpie libre, sous la forme :

$$\delta G = \sum_k \mu_k \delta n_k$$

Enfin, nous avons indiqué au chapitre CG02 les expressions différentielles des fonctions d'état (identités thermodynamiques) dans leurs variables naturelles.

12.2.2 Variation du potentiel chimique avec les paramètres physiques

Nous allons transposer aux mélanges les relations obtenues dans le cas du corps pur.

12.2.2.1 Avec la température

Déterminons l'expression de la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la température, à pression et composition fixées. Un minimum de calcul différentiel, à l'aide du théorème de SCHWARZ, nous conduit à la relation :

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial G}{\partial n_k} \quad \text{soit} \quad \frac{\partial \mu_k}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial n_k} = -\overline{S}_k \quad (12.6)$$

Par une méthode analogue, nous obtenons une relation analogue à la seconde relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\overline{H}_k = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_k}{T} \quad (12.7)$$

Si nous arrivons à exprimer le potentiel chimique en fonction des différentes variables – température, pression et fractions molaires –, nous avons là un moyen de connaître l'entropie et l'enthalpie molaire partielles du constituant.

12.2.2.2 « Lecture » : avec la pression

Nous procédons de la même manière, en exprimant la dérivée partielle du potentiel chimique par rapport à la pression, à température et composition fixées. Il vient aisément :

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial n_k} = \overline{V}_k \quad (12.8)$$

Encore une fois, cette relation est particulièrement intéressante car elle nous fournit une entrée expérimentale au calcul du potentiel chimique d'un constituant.

12.2.3 Lecture : relation de GIBBS-DUHEM

⌘ Son historique est assez flou : il semble, d'après certains exégètes, qu'elle ne soit l'œuvre que de Pierre Maurice Marie DUHEM, physicien français, grand admirateur de GIBBS, ou simplement de GIBBS lui-même !



P. DUHEM
1861 – 1916

La relation de GIBBS-DUHEM ⌘ fait son apparition dans la littérature dans les années 1920. Elle relie les différentielles des potentiels chimiques des constituants d'un mélange.

Pour l'obtenir, différencions l'expression de l'enthalpie libre $G = \sum_k n_k \overline{G}_k = \sum_k n_k \mu_k$ obtenue par le théorème d'EULER ; il vient la relation : $dG = \sum_k \mu_k dn_k + \sum_k n_k d\mu_k$

Par comparaison avec l'expression différentielle de G obtenue précédemment, la relation de GIBBS-DUHEM s'obtient immédiatement :

$$-S dT + V dp = \sum_k n_k d\mu_k \quad (12.9)$$

À température et pression constantes et fixées, cette relation se simplifie en :

$$\sum_k n_k d\mu_k = 0 \quad (12.10)$$

C'est sous cette forme que nous l'utiliserons le plus souvent (enfin... pas trop car elle n'est pas au programme !), notamment dans le cas des mélanges binaires : si nous connaissons la variation d'un des potentiels chimiques en fonction de la composition, cette relation permet de déterminer l'expression analytique (au pire, numérique) du potentiel chimique de l'autre constituant.

12.3 Potentiel chimique d'un gaz parfait en mélange parfait de gaz parfaits

Nous avons indiqué que les difficultés surgissaient du fait de la complexité croissante des interactions intermoléculaires. Commençons donc l'étude par celle d'un mélange très particulier, le mélange parfait de gaz parfaits où les interactions entre les différents constituants sont... inexistantes !

Le mélange parfait de gaz parfaits est évidemment un modèle, mais l'expérience montre qu'un mélange gazeux d'hélium et de dihydrogène, à pression et température ordinaires, peut être considéré comme un mélange parfait de gaz parfaits, du fait de la quasi absence d'interactions entre deux entités (atomes et/ou molécules), petits objets gazeux apolaires et très peu polarisables.

12.3.1 Définitions

Une définition pragmatique d'un mélange parfait de gaz parfaits est la suivante :

DÉFINITION

Un mélange parfait de gaz parfaits est un gaz qui possède les propriétés d'un gaz parfait.

Outre l'écriture de l'équation d'état : $pV = nRT$ cette définition se traduit quantitativement par :

- la condition *unique* suivante : l'enthalpie libre du mélange est la somme des enthalpies libres des gaz parfaits B_k occupant seuls le volume du mélange (*id est* pris purs sous une pression égale à leur pression partielle dans le mélange).
- l'ensemble des deux conditions suivantes :
 - l'entropie du mélange est la somme des entropies des gaz parfaits occupant seuls le volume du mélange ;
 - l'énergie interne est la somme des énergies internes des gaz parfaits occupant seuls le volume du mélange.

Nous admettrons sans démonstration l'équivalence de ces propositions.

Une approche particulière, à l'échelle « microscopique », semble tout aussi satisfaisante : un mélange parfait de gaz parfaits est formé de particules à l'état gazeux, points matériels sans interactions.

12.3.2 Expressions du potentiel chimique

Conformément à l'usage, notons y_k la fraction molaire d'un constituant en phase gazeuse, réservant la notation x_k à la fraction molaire en phase condensée. Cela permet d'éviter d'alourdir les notations par des exposants du type ^L ou ^V.

Nous allons exprimer le potentiel chimique du constituant B_k dans le mélange en fonction de deux jeux de paramètres de composition :

- les variables naturelles – température T , pression totale p et fraction molaire y_k ;
- les variables d'usage – température T et pression partielle p_k , qui conduisent à l'écriture la plus compacte.

Du fait que les molécules d'un gaz parfait n'interagissent pas avec leurs voisines, il est tout à fait possible de considérer qu'un gaz parfait dans un mélange se comporte exactement comme s'il était pur et occupait l'ensemble du volume alloué, en l'absence des autres constituants, à une pression égale à sa pression partielle dans le mélange. Par conséquent, il n'est nul besoin d'effectuer le moindre calcul pour obtenir l'expression du potentiel chimique du gaz et il suffit d'utiliser la formule obtenue pour le constituant B_k pur, à la température T et sous la pression p_k , ce qui donne :

$$\mu_k(T, p, y_1, \dots, y_k, \dots, y_q) = \mu_k^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_k}{p^\circ} \quad \text{avec} \quad p_k = y_k p \quad (12.11)$$

ou, plus précisément, en faisant apparaître toutes les variables :

$$\mu_k(T, p, y_1, \dots, y_k, \dots, y_q) = \mu_k^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln y_k \quad (12.12)$$

En regroupant les deux premiers termes nous faisons apparaître le potentiel chimique du corps pur $\mu_k^*(T, p)$ et nous pouvons exprimer le potentiel chimique du constituant en mélange en fonction du potentiel chimique du corps pur et d'un terme de composition sous la forme :

$$\mu_k(T, p, y_1, \dots, y_k, \dots, y_q) = \mu_k^*(T, p) + RT \ln y_k \quad \text{avec} \quad \mu_k^*(T, p) = \mu_k(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (12.13)$$

DÉFINITION

Un mélange (en phase gazeuse comme en phase condensée) pour lequel le potentiel chimique de tout constituant prend l'expression précédente :

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_k, \dots, x_q) = \mu_k^*(T, p) + RT \ln x_k$$

quelles que soient les fractions molaires x_k des constituants, est par définition appelé **mélange idéal**. Nous revenons plus loin sur les conditions que doivent remplir les interactions à l'échelle particulière pour que le mélange puisse être idéal.

12.3.3 États de référence, état standard

Pour une valeur donnée de la température, il apparaît donc deux **états de référence** pour le gaz parfait en mélange parfait de gaz parfaits :

- l'état **corps pur sous pression standard**, pour lequel nous avons à la fois $y_k = 1$ et $p = p^\circ$;
- l'état **corps pur sous la pression p** , pour lequel nous avons seulement $y_k = 1$.

L'état standard du constituant gazeux en mélange parfait de gaz parfaits en découle naturellement :

État standard d'un constituant gazeux parfait en mélange idéal

L'état standard d'un constituant gazeux parfait dans un mélange parfait de gaz parfaits est le constituant, pris pur à l'état gazeux sous la pression standard $p = p^\circ = 10^5$ Pa, à la température T . Le potentiel chimique s'exprime par l'une ou l'autre des deux relations :

$$\mu_k(T, p, y_1, \dots, y_k, \dots, y_q) = \mu_k^\circ(T) + RT \ln \left[y_k \frac{p}{p^\circ} \right] = \mu_k^\circ(T) + RT \ln \frac{p_k}{p^\circ}$$

où $\mu_k^\circ(T) = \mu_k(T, p^\circ)$ représente le potentiel chimique du corps pur gazeux parfait, à la température T sous la pression standard.

12.4 Potentiel chimique en mélange liquide idéal

Après avoir étudié un mélange où les constituants n'interagissaient pas, envisageons désormais un mélange liquide d'espèces chimiques de nature et de taille très voisines, de sorte que les interactions entre constituants différents au sein du mélange soient pratiquement identiques à celles régnant au sein des corps purs. L'expérience montre qu'un mélange de benzène et de toluène, ou un mélange de pentane et d'hexane, chacun constitués de deux hydrocarbures de structures très voisines, se comporte comme un mélange idéal (nous en verrons les propriétés en exercice).

NOTE – On se limite à des constituants en phase liquide car :

- les mélanges idéaux en phase solide sont plus rares ;
- il est beaucoup plus difficile de réaliser un véritable mélange homogène à l'état solide : il faut d'abord faire fondre les deux solides, les mélanger puis attendre que le mélange liquide se refroidisse très lentement pour atteindre l'état d'équilibre.

12.4.1 Expression du potentiel chimique

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le potentiel chimique en mélange liquide s'exprime par la relation constitutive :

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_k, \dots, x_q) = \mu_k^*(T, p) + RT \ln x_k \quad (12.14)$$

où x_k est la fraction molaire du constituant en phase liquide et $\mu_k^*(T, p)$ son potentiel chimique à l'état corps pur.

⚠ REMARQUE – Indiquons qu'il est possible d'obtenir cette relation à partir d'une loi expérimentale valable pour des mélanges comme ceux que nous avons déjà mentionnés – il s'agit de la loi de **RAOULT** – avec quelques hypothèses supplémentaires de modélisation. Une approche microscopique conduit aussi à cette expression, mettant en jeu l'utilisation de la formule de **BOLTZMANN** concernant l'entropie.

Dans pratiquement tout l'ensemble de ce cours, nous négligeons l'influence de la pression sur le potentiel chimique du corps pur ⚠.

⚠ A contrario, la modélisation des phénomènes d'osmose nécessite la prise en compte de l'influence de la pression sur le potentiel chimique des liquides.

Dans ces conditions ou, ce qui revient au même, en se plaçant dans le modèle des phases condensées sans volume molaire, le potentiel chimique en mélange idéal a pour expression :

$$\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_k, \dots, x_q) = \mu_k^*(T, p^\circ) + RT \ln x_k$$

soit $\mu_k(T, p, x_1, \dots, x_k, \dots, x_q) = \mu_k^\circ(T) + RT \ln x_k \quad (12.15)$

12.4.2 État standard en mélange idéal

L'expression (12.14) montre que le potentiel chimique du constituant prend la valeur $\mu_k^*(T, p^\circ)$, potentiel chimique du corps pur dans son état standard, quand ledit constituant est pris pur, à la température T sous la pression standard. Il est donc légitime de choisir cet état comme état standard pour le constituant en mélange idéal.

État standard d'un constituant en mélange idéal

L'état standard d'un constituant en mélange idéal est le constituant pris pur dans l'état physique du mélange, sous la pression standard, à la température T . Son potentiel chimique s'exprime par la relation suivante, dans le modèle des phases condensées sans volume :

$$\mu_A^L = \mu_A^{L^\circ}(T) + RT \ln x_A$$

Dans le cas où l'influence de la pression ne peut être négligée, l'expression du potentiel chimique devient :

$$\mu_A^L = \mu_A^{L^\circ}(T) + \int_{p^\circ}^p V_{A,m}^*(T, p') dp' + RT \ln x_A$$

12.5 Expression générale du potentiel chimique

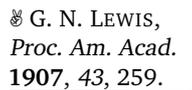
12.5.1 Activité d'un constituant physico-chimique

Comme nous l'avons indiqué en préambule, les interactions dans un mélange sont trop dépendantes des constituants qui le constituent pour qu'il soit possible d'obtenir une expression générale et explicite du potentiel chimique en mélange. En revanche, l'expérience montre que, dans certaines situations limites, sous pression raisonnable :

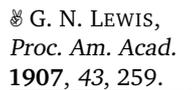
- corps pur en phase condensée ;
- mélange liquide (ou, à la rigueur, solide) de constituants moléculaires de taille et de structure très voisines (mélange idéal) ;
- solutions extrêmement diluées de solutés dans un solvant ;

des mesures expérimentales conduisent à une expression du potentiel chimique tout à fait analogue à celle que nous avons obtenue pour un constituant en phase gazeuse parfaite. Ainsi, le potentiel chimique d'un constituant se met sous la forme de la somme d'une fonction $f(T)$ de la température et d'un terme de la forme $RT \ln x_i$, où x_i est la fraction molaire du constituant en question. Il est donc tentant d'essayer de généraliser ce type d'expression à tous les constituants physico-chimiques, au prix parfois de la complication de la fonction $f(T)$. En outre, disposer d'une expression « uniforme » du potentiel chimique permet d'exprimer aisément l'affinité chimique d'un système en réaction et de faire apparaître le célèbre quotient de réaction.

Par conséquent, et sans démonstration dans ce chapitre, nous admettons qu'il est possible de généraliser le type d'expression obtenue pour le constituant en phase gazeuse parfaite, quitte à compliquer la fonction de la température et, souvent, à modifier l'argument de la fonction logarithme.

En accord avec Gilbert N. LEWIS , nous introduisons pour cela la notion d'*activité* d'un constituant, **en référence à un état donné**, plus ou moins exotique, que nous précisons dans chaque situation.

 REMARQUE – En toute rigueur, selon les plus fins thermodynamiciens, la notion d'activité ne devrait pas être utilisée pour les gaz ; mais tous les auteurs, le programme – et même l'IUPAC – ne s'accordent pas sur ce point. Conformément à un usage répandu, nous définissons en annexe de ce chapitre, mais avec circonspection, l'activité d'un gaz en précisant avec soin la référence utilisée.

 G. N. LEWIS,
Proc. Am. Acad.
1907, 43, 259.



DÉFINITION

L'activité a_k d'un constituant B_k dans un mélange en phase condensée est définie par la relation :

$$\mu_k = \mu_k^*(T, p) + RT \ln a_k \quad \text{avec} \quad \lim_{x_k \rightarrow 1} \frac{a_k}{x_k} = 1 \quad (12.16)$$

L'activité a_k du constituant B_k est *a priori* une fonction de la température et des fractions molaires de **tous** les constituants du mélange. Elle est définie **en référence au corps pur dans les mêmes conditions de température et de pression que le mélange** puisque, lorsque $x_k = 1$, l'activité a_k prend la valeur 1 et le potentiel chimique du constituant devient égal au potentiel chimique du corps pur dans ces conditions.

Plus généralement, LEWIS définit l'activité a_k d'un constituant, en référence à un état quelconque (mais toujours à la même température et à la même pression que le mélange étudié) par la relation :

$$\mu_k(T, p, \text{composition}) = \mu_k^{\text{réf}}(T, p) + RT \ln a_k$$

où l'activité a_k prend la valeur 1 quand le constituant est pris dans l'état de référence qui a été défini, plus ou moins exotique.

Dans les sous-sections suivantes, nous allons expliciter les différentes expressions de l'activité, en cohérence avec les états de référence correspondants, dans des situations simples : corps pur en phase condensée, constituant en mélange liquide (ou solide) idéal, solvant en solution très diluée, soluté en solution très diluée et moyennement diluée. Les autres situations ne sont pas au programme et ne seront abordées qu'en exercice. Le cas épineux des gaz sera évoqué en fin de chapitre.

12.5.2 Corps pur en phase condensée

En présence d'une phase gazeuse, il est souvent légitime de considérer que le volume molaire d'un corps pur en phase condensée est négligeable devant celui de la phase gazeuse. C'est pourquoi nous

avons développé un **modèle de phase condensée sans volume**, pour lequel le potentiel chimique est clairement indépendant de la pression :

$$\left. \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right|_T = V_m^*(T, p) = 0 \quad (12.17)$$

Dans ce modèle, l'expression du potentiel chimique est particulièrement simple puisque nous avons la relation :

$$\mu^*(T, p) = \mu^*(T, p^\circ) \quad (12.18)$$

Indépendamment du modèle retenu, l'état standard d'un corps pur quelconque en phase condensée, à la température T , est le constituant pris pur à la pression standard $p^\circ = 1,00 \times 10^5$ Pa, à la température T . Il est clair qu'en référence à la définition d'icelle, **l'activité d'un corps pur en phase condensée est égale à 1** (avec, mais c'est implicite, référence au corps pur!).

12.5.3 Mélange liquide idéal

L'étude aussi bien expérimentale que théorique a permis d'obtenir une expression du potentiel chimique de chaque constituant sous la forme :

$$\mu_k = \mu_k^*(T, p) + RT \ln x_k \quad (12.19)$$

expression dans laquelle $\mu_k^*(T, p)$ désigne le potentiel chimique du corps pur dans les mêmes conditions de température et de pression.

Par conséquent, **l'activité d'un constituant en mélange idéal, avec référence au corps pur, s'identifie à sa fraction molaire.**

12.5.4 Potentiel chimique en solution aqueuse extrêmement diluée

Dans une telle solution les constituants jouent des rôles totalement différents. L'eau (notée W) constitue le solvant, sa quantité de matière donc sa fraction molaire est beaucoup plus grande que celle des espèces dissoutes qui sont appelées solutés. Typiquement, les fractions molaires de ces derniers sont inférieures à 10^{-3} dans une solution de concentration molaire totale en solutés inférieure à $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

12.5.4.1 Potentiel chimique du solvant

En ce qui concerne le solvant, nous pouvons considérer qu'il se comporte quasiment comme un corps pur (sa fraction molaire est très proche de l'unité) et écrire que **son potentiel chimique s'identifie à son potentiel chimique standard, ce qui revient à identifier son activité à l'unité.** C'est ce que nous avons fait tout au long de l'étude de la chimie des solutions dans les classes antérieures.

Du point de vue microscopique, cela revient à considérer que les molécules de solvant n'interagissent qu'entre elles.

12.5.4.2 Potentiel chimique d'un soluté

Nous nous plaçons en solution infiniment diluée, là où, du point de vue du soluté, ne subsistent que les interactions entre le soluté et le solvant. Ont donc été artificiellement supprimées les interactions entre espèces dissoutes (ce qui, évidemment, est difficile à réaliser dès que la solution contient des ions). Il s'avère alors que la fraction molaire n'est plus une grandeur numériquement adaptée pour la description de la composition du système ; on utilise communément la concentration en quantité de matière c , rapport de la quantité de matière du soluté au volume de solution.

⚠ REMARQUE – Dans les études plus précises, il est plutôt fait usage de la **molalité** b – définie comme le rapport de la quantité de matière dissoute à la masse de solvant – car celle-ci ne dépend ni de la température ni de la pression.

Sur la base de résultats expérimentaux – il s'agit de la loi de HENRY – nous admettons que le potentiel chimique d'une espèce dissoute, dans le modèle des phases condensées sans volume, est pratiquement indépendant de la pression et prend la forme suivante :

**Potentiel chimique d'un soluté en solution aqueuse infiniment diluée,
dans l'échelle des concentrations molaires**

Dans l'échelle des concentrations molaires, le potentiel chimique d'un soluté en solution aqueuse infiniment diluée s'exprime par la relation :

$$\mu_k = \mu_{k,\infty,w}^{\text{aq,m}}(T, p^\circ) + RT \ln \frac{c_k}{c^\circ}$$

L'état standard correspondant est « la solution hypothétique molaire » ($c_k = c^\circ$) où le soluté est seul, infiniment dilué dans l'eau, à la température T et sous la pression standard. L'activité a'_k d'un soluté, dans l'échelle des concentrations molaires, avec référence dilution infinie dans l'eau, est donc définie comme le rapport de sa concentration molaire à la concentration standard.

Le symbole du potentiel chimique dans l'état standard est ici très lourd, mais la notation rappelle toutes les caractéristiques de l'état standard qui sont ici très complexes. On utilise souvent, pour simplifier, la notation $\mu_k^\ominus(T)$ pour ne pas la confondre avec $\mu_k^\circ(T)$, potentiel chimique du corps pur. Nous écrivons par conséquent le potentiel chimique d'un soluté en solution aqueuse sous la forme condensée, mais trompeuse :

$$\mu_k = \mu_k^\ominus(T) + RT \ln a'_k \quad \text{avec} \quad a'_k = \frac{c_k}{c^\circ}$$

NOTE – si la solution aqueuse n'est plus infiniment diluée en l'ensemble des solutés, les expressions précédentes ne sont plus utilisables et il faut introduire un « coefficient d'activité » pour tenir compte des interactions entre solutés. Insistons bien sur le fait qu'il suffit qu'un soluté, même chimiquement inerte, soit présent en concentration supérieure à $10^{-2} c^\circ$ pour que ces interactions ne soient plus négligeables !

L'expression du potentiel chimique prend alors la forme suivante :

$$\mu_k = \mu_{k,\infty,w}^{\text{aq,m}}(T, p^\circ) + RT \ln a'_k \quad \text{avec} \quad a'_k = \gamma'_k \frac{c_k}{c^\circ} \quad \text{et} \quad \lim_{x_w \rightarrow 1} \gamma'_k = 1 \quad (12.20)$$

La valeur du coefficient d'activité dépend des interactions solutés-solutés et, en solution contenant des espèces chargées, une théorie électrostatique proposée en 1933 par P. DEBYE et E. HÜCKEL permet de donner une expression approchée du coefficient d'activité des espèces chargées, dans un domaine de concentration pas trop élevée. Indiquons simplement que cette expression fait intervenir la « force ionique I de la solution », définie par la relation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

c_i désignant la concentration molaire de l'ion B_i de charge $\pm z_i$.

12.6 Transitions de phase dans un système polyphasé fermé

Ce qui change avec la transition de phase du corps pur, c'est le fait que le potentiel chimique de chaque constituant physico-chimique peut, dans le cas du mélange, varier pendant la transition (il dépend *a priori* de la composition du système, qui évolue).

12.6.1 Modélisation du système

Considérons un système fermé diphasé, en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur caractérisé par une pression et une température extérieures p_{ext} et T_{ext} supposées constantes. Ce système contient un certain nombre de constituants chimiques B_k répartis entre les deux phases notées α et β , comme le veut l'usage.

Pour simplifier l'étude, raisonnons sur un système binaire et examinons la situation où un seul constituant chimique, noté B_1 , est susceptible de changer de phase dans des conditions isotherme et isobare. Notons n_j^α et n_j^β les quantités de B_j dans chacune des phases, ainsi que μ_j^α et μ_j^β les potentiels chimiques de B_j dans les phases idoines. La quantité $n_1 = n_1^\alpha + n_1^\beta$ de B_1 est une constante du problème et il en est de même des quantités n_2^α et n_2^β .

L'enthalpie libre du système a pour expression :

$$G = G_1 + G_2 \quad \text{avec} \quad G_1 = n_1^\alpha \mu_1^\alpha + n_1^\beta \mu_1^\beta \quad \text{et} \quad G_2 = n_2^\alpha \mu_2^\alpha + n_2^\beta \mu_2^\beta$$

ce qui donne pour sa différentielle :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_2^\beta dn_2^\beta$$

§ Relation qui n'est évidemment pas valable si les potentiels chimiques sont égaux, donc si le système est à l'équilibre (voir plus loin).

Pour une évolution infinitésimale, les quantités de matière de l'espèce chimique B_1 dans chaque phase varient respectivement de δn_1^α et δn_1^β . Bien entendu, la conservation de la matière entraîne la relation $\delta n_1^\alpha = -\delta n_1^\beta$. Les deux quantités de matière n_2^α et n_2^β sont, quant à elles, invariantes.

Dès lors, pour la transformation isotherme isobare envisagée, la petite variation d'enthalpie libre δG du système s'écrit, au premier ordre du développement limité en δn_1^β § :

$$\delta G = (\mu_1^\beta - \mu_1^\alpha) \cdot \delta n_1^\beta$$

Il n'y a donc aucune différence par rapport à ce que nous avons trouvé dans le cas du changement d'état du corps pur, à part dans l'expression du potentiel chimique du constituant qui doit sûrement être plus complexe...

12.6.2 Condition d'évolution

La condition d'évolution spontanée s'écrit : $\delta G < 0$

Nous observons encore une fois que la phase dont la quantité de matière augmente est celle où le potentiel chimique du constituant chimique est le plus faible. Par exemple, si $\mu_1^\alpha < \mu_1^\beta$, la condition $\delta G < 0$ impose $\delta n_1^\alpha > 0$.

Nous retenons donc le résultat sous la forme suivante :

Condition d'évolution pour un constituant chimique dans un système polyphasé
Le transfert de matière se fait systématiquement vers la phase où le potentiel chimique est le plus bas, autrement dit dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

12.6.3 Condition d'équilibre entre phases

À l'équilibre de phases, l'enthalpie libre du système est minimale et, par conséquent, la dérivée partielle de l'enthalpie libre par rapport à n_1^β est nulle. Nous en déduisons $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$ pour les valeurs imposées de T et p [démonstration à faire !].

Condition d'équilibre pour un constituant chimique dans un système polyphasé
Dans un système polyphasé, l'équilibre de phase est établi lorsque le potentiel chimique du constituant est uniforme dans l'ensemble du système : le constituant chimique a un potentiel chimique indépendant de son état physique.

Nous précisons lors de l'étude des changements d'état des mélanges binaires les implications de la condition d'égalité des potentiels chimiques, selon la nature exacte des phases en présence et nous reviendrons sur tous ces points dans les chapitres dédiés aux transitions liquide – solide et liquide – vapeur des mélanges binaires.

*
* *

A Annexes

A.1 Démonstration du théorème d'EULER

Considérons un système de q constituants physico-chimiques et une grandeur X extensive. Les quantités de matière sont notées n_k .

Si nous faisons subir au système une homothétie de rapport λ réel, X subit l'homothétie de même rapport, ce que nous traduisons par la relation suivante, en posant $s_j = \lambda n_j$:

$$X(T, p, s_1, \dots, s_q) = \lambda X(T, p, n_1, \dots, n_q) \quad (21)$$

Soit la fonction u à variable réelle λ définie comme suit :

$$\lambda \in \mathbb{R} \rightarrow u(\lambda) = X(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k, \dots, \lambda n_q)$$

La relation (21) s'écrit alors : $u(\lambda) = \lambda u(1)$; dérivant cette relation par rapport à la variable λ nous obtenons :

$$u'(\lambda) = u(1) \quad (22)$$

Le cours de mathématiques nous enseigne comment dériver la fonction $u(\lambda)$ – c'est une fonction composée :

$$\frac{du}{d\lambda} = \sum_k \frac{\partial X(T, p, s_1, \dots, s_q)}{\partial s_k} \frac{ds_k}{d\lambda} \quad \text{soit} \quad \frac{du}{d\lambda} = \sum_k n_k \frac{\partial X(T, p, s_1, \dots, s_q)}{\partial s_k}$$

En reportant cette expression dans la relation (22) et en y faisant $\lambda = 1$ nous obtenons aisément la relation d'EULER pour les fonctions homogènes de degré un des quantités de matière :

$$X(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k, \dots, \lambda n_q) = \sum_k n_k \frac{\partial X(T, p, n_1, \dots, n_q)}{\partial n_k}$$

A.2 « Activité » des gaz parfaits – purs ou en mélange parfait

Le cas des gaz est particulièrement épineux. Au sens strict, il n'est pas licite de définir une activité pour un tel constituant, selon les spécialistes de la question. Néanmoins, l'usage (et le programme) consacrent l'écriture générale du potentiel chimique même dans le cas des constituants gazeux...

A.2.1 Corps pur gazeux parfait

Reprenant l'expression du potentiel chimique d'un corps pur gazeux parfait :

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

on se rend bien compte de l'impossibilité de définir l'activité, selon la formulation proposée par LEWIS :

$$\mu_k(T, p, \text{composition}) = \mu_k^*(T, p) + RT \ln a_k$$

autrement que par $a = 1$!

Or, malheureusement, la grandeur qui intervient dans le quotient de réaction et qui a, en première année, été appelée « activité du gaz » est le rapport p/p° ... Tout cela résulte du fait que l'activité d'un gaz a été définie en référence à l'état standard (c'est autorisé par l'IUPAC, qui permet même de définir une « activité absolue » a_{abs} par la relation $\mu = RT \ln a_{abs}$!), donc à un état où la pression de référence n'est pas la même que dans le système étudié.

Les chapitres ultérieurs éclairent la raison de ce choix, lié encore une fois à la nécessité de l'obtention d'une expression uniforme du potentiel chimique dans des situations modèles.

A.2.2 Gaz parfait en mélange parfait de gaz parfaits

On retrouve bien entendu la même difficulté : la grandeur appelée « activité du gaz parfait », intervenant dans le quotient réactionnel, est le rapport de la pression partielle p_k du constituant à la pression standard, du fait de l'expression suivante du potentiel chimique :

$$\mu_k = \mu_k^*(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_k}{p^\circ}$$

Elle ne peut donc pas s'identifier à l'activité du gaz, définie selon la relation générale rappelée plus haut.

Une autre difficulté apparaît si nous reprenons l'expression du potentiel chimique du gaz parfait en mélange parfait de gaz parfaits sous la forme :

$$\mu_k(T, p, \text{composition}) = \mu_k^*(T, p) + RT \ln y_k$$

En effet, cette relation permet de **définir** pour le constituant une activité, au sens de la relation générale, en référence au corps pur, par la relation :

$$a_k = y_k$$

Tout ceci est bien troublant... et devrait bien nous conduire à abandonner la notion d'activité pour les gaz !

Nous revenons sur ces difficultés de vocabulaire dans le chapitre dédié à l'étude des systèmes en transformation chimique, en proposant des solutions d'écriture pour le quotient de réaction, dans le cas de systèmes comportant des gaz.

A.3 Mélange gazeux quelconque

Dans le cas d'un mélange quelconque de corps gazeux, on démontre – et nous l'admettons volontiers – que le potentiel chimique d'un constituant prend la forme suivante :

$$\mu_k = \mu_{\text{GP}k}(T, p^\circ) + RT \ln \frac{f_k}{p^\circ} \quad (23)$$

Dans cette expression, $\mu_{\text{GP}k}(T, p^\circ)$ désigne le potentiel chimique du gaz parfait associé au gaz étudié, totalement hypothétique (rappelons que ce gaz est constitué des mêmes molécules, considérées comme ponctuelles, en l'absence de toute interaction intermoléculaire) ; f_k représente la « fugacité partielle du gaz », grandeur qui dépend de la pression, de la température et de la composition globale du mélange et que l'on met souvent sous la forme du produit de la pression partielle du gaz par un coefficient de fugacité dont la valeur tend vers zéro quand la pression totale tend vers zéro.

L'état standard est donc le gaz parfait associé, pris pur sous la pression standard, à la température T considérée.

*
* *