

Potentiel chimique μ_i d'un constituant physicochimique A_i

Par définition

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (\mu_i \text{ en J.mol}^{-1})$$



Expression de $\Delta_r G$ en fonction des μ_i

Conséquence de la définition : $(dG)_{T,p} = \sum \mu_i dn_i$

Or $dn_i = \nu_i d\xi$ donc : $dG_{T,p} = \sum \nu_i \mu_i d\xi$

On en déduit :

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i$$



Equilibre entre deux phases

$$A(\alpha) = A(\beta)$$

evolution dans le sens 1 ($df > 0$) $\Rightarrow \begin{cases} \Delta_r G < 0 \\ A > 0 \end{cases}$

$$\Rightarrow 1 \cdot \mu_{(\beta)}(A) - 1 \cdot \mu_{(\alpha)}(A) < 0$$

$$\Rightarrow \mu_{(\beta)}(A) < \mu_{(\alpha)}(A)$$

Lors d'un changement d'état :

la matière "descend les potentiels chimiques

à l'équilibre : $A = \Delta_r G = 0$

$$\text{soit } \mu_{(\alpha)}(A) = \mu_{(\beta)}(A)$$

deux phases à l'équilibre ont même potentiel chimique.

À la température de fusion : $\Delta_{\text{fus}} G = 0$

Expression pratique du critère d'évolution

Expression de μ_i

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

où $\mu_i^\circ(T)$: potentiel chimique de A_i dans son état standard à T
 a_i : activité de A_i dans le milieu considéré (sans unité)



Rappel : Expression de a_i dans un environnement idéal

Constituant physico-chimique	Expression de a_i
A_i en phase gazeuse parfaite	$a_i = p_i/p^\circ$ où $p^\circ = 1 \text{ bar}$
A_i en mélange liquide ou solide idéal	$a_i = x_i$
A_i en solution aqueuse idéale <ul style="list-style-type: none"> - Solvant - Soluté 	$a_i = x_i \approx 1$ $a_i = \frac{[A_i]}{C^\circ}$ où $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$



Expression de μ_i dans un environnement non idéal

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}}(T) + \underbrace{RT \ln \gamma_i}_{\text{terme correctif}}$$

avec $\gamma_i = \text{coefficient d'activité}$.

Les coefficients γ_i sont déterminés expérimentalement

Relation entre l'affinité chimique, $\Delta_r G^\circ$ et Q_r

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i) \\ &= \sum_i \nu_i \mu_i^\circ(T) + RT \sum_i \nu_i \ln a_i \\ &= \Delta_r G^\circ(T) + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}\end{aligned}$$

$\Delta_r G^\circ$ nous renseigne sur la valeur de K°

$$\Delta_r G(\text{état}) = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r(\text{état})$$



Relation entre $\Delta_r G^\circ$ et K°

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln K^\circ = 0$$



Relation entre l'affinité chimique, K° et Q_r

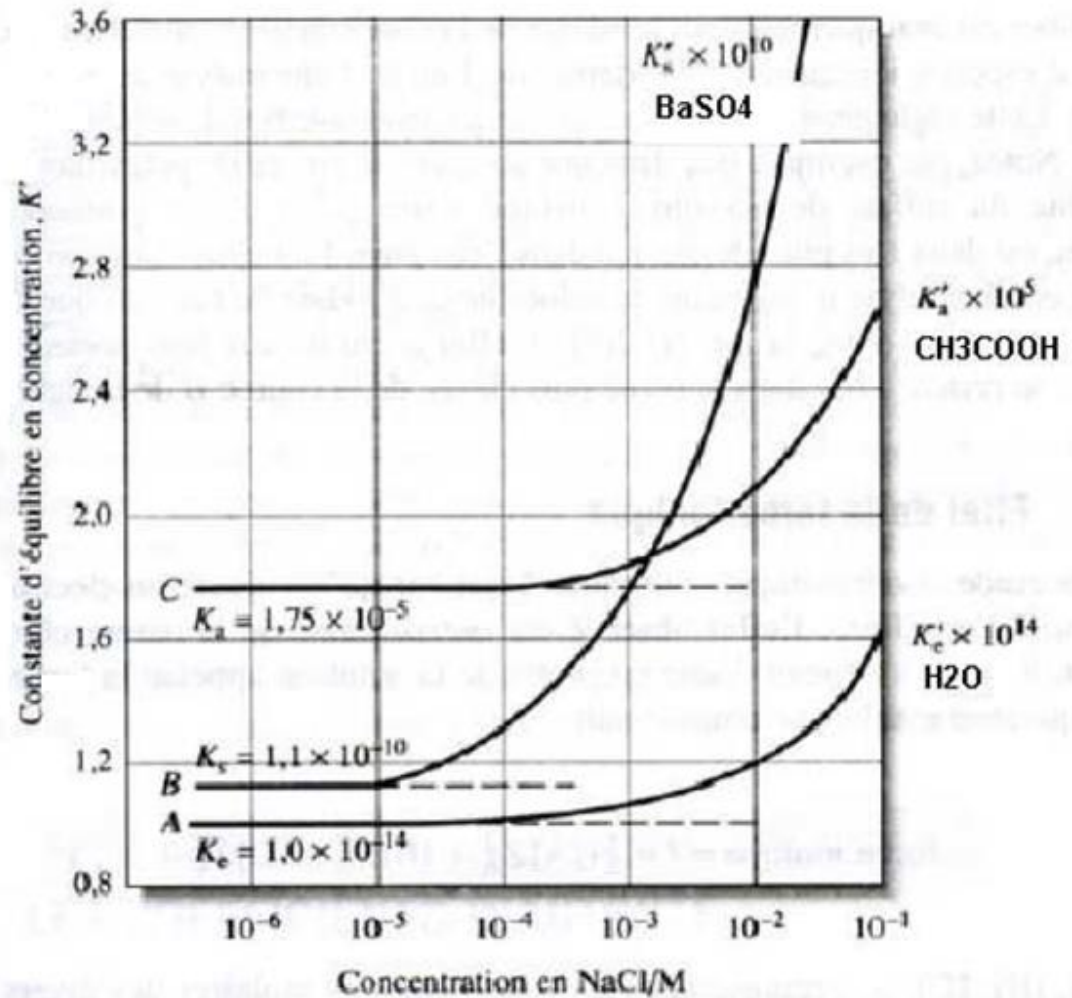
$$\Delta_r G = -RT \ln K^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

$Q_r < K^\circ$ $Q_r = K^\circ$ $Q_r > K^\circ$
 evolution équilibre evolution
 \rightarrow \leftarrow

Ecart au comportement idéal

Cf TP Capteurs :
loi de Nernst
pH d'un tampon

Figure 3 : Effet de la concentration en électrolyte sur des constantes d'équilibre exprimées en concentrations [4]



En solution aqueuse : Modèle de Debye-Hückel

Coefficient d'activité moyen pour $C_{\nu+} A_{\nu-}$:

$$\gamma_{C,A} \text{ (ou } \gamma_{\pm}) = (\gamma_{C^{+}}^{\nu_{+}} \gamma_{A^{-}}^{\nu_{-}})^{\frac{1}{\nu_{+} + \nu_{-}}} \quad (\text{sans dimension})$$

Force ionique:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{mol kg}^{-1})$$

Ref : Bernard et Busnot

Calcul des coefficients d'activité :

$$\begin{aligned} \text{pour } I_m \ll 0,01 \text{ mol kg}^{-1} & \left\{ \begin{array}{l} \lg \gamma_{\pm} = -A |z^{+} z^{-}| \sqrt{I_m} \\ \lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I_m} \end{array} \right. \\ \text{pour } I_m \approx 0,01 \text{ mol kg}^{-1} & \left\{ \begin{array}{l} \lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z^{+} z^{-}| \sqrt{I_m}}{1 + Ba \sqrt{I_m}} \\ \lg \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + Ba_i \sqrt{I_m}} \end{array} \right. \end{aligned}$$

(Relations de Debye-Hückel) : a paramètre d'interaction ionique en solution ; a_i diamètre « effectif » de l'ion solvaté en solution (cf. C et D).

Expression de G en fonction des μ_i

$$G = \sum n_i \mu_i$$

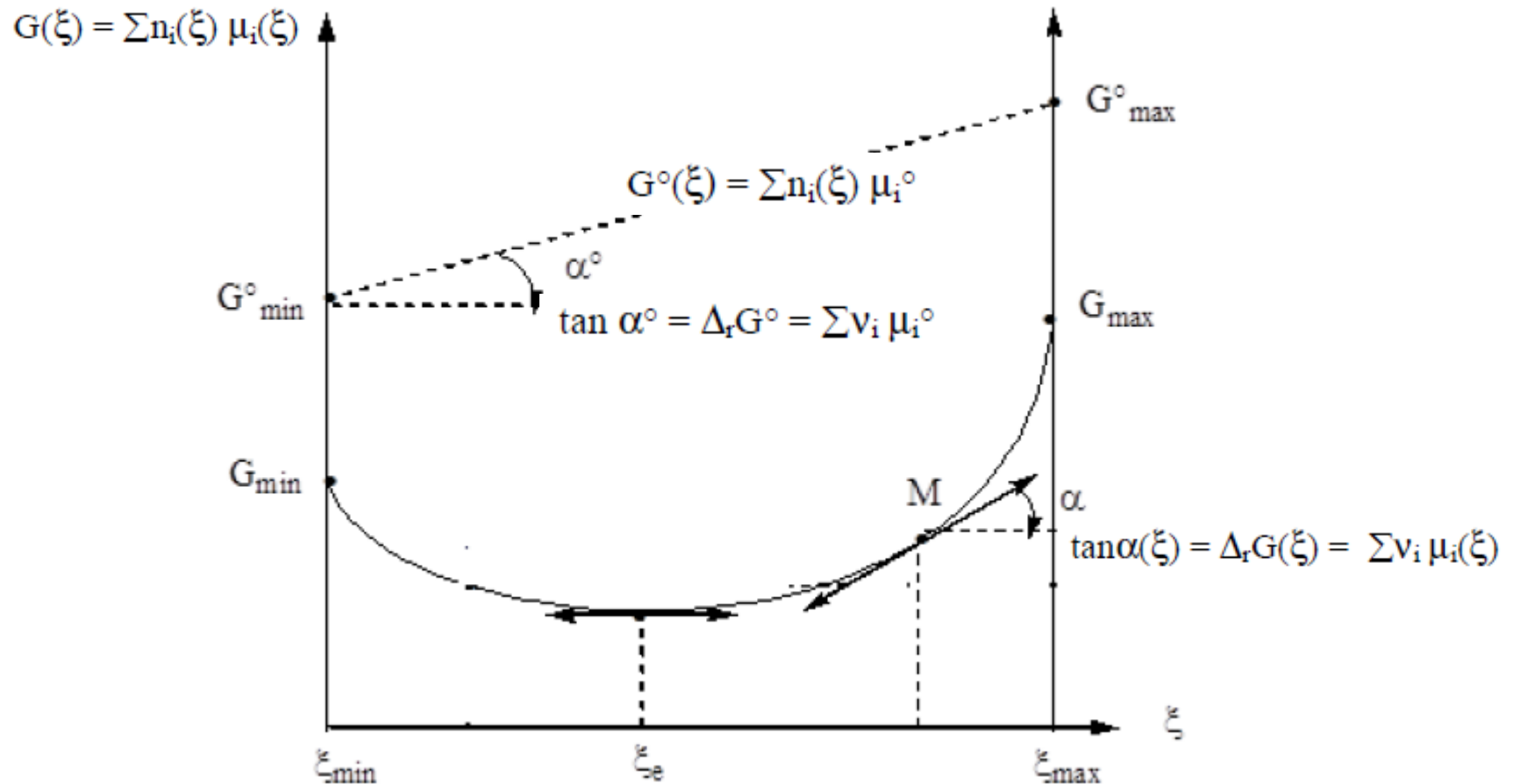
Toute grandeur Z
extensive est
homogène de
degré 1 des n_i

f = fonction homogène de degré n \Rightarrow
 $f(\lambda x, \lambda y, \dots) = \lambda^n f(x, y, \dots)$

Démonstration : Théorème d'Euler

soit f une fonction homogène de degré n

$$x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} + \dots = n f(x, y, \dots)$$

Figure 2 : Représentation $G = f(\xi)$ à T et p fixées [2]

Utilisation des tables thermodynamiques

Si $\mathcal{R}_1 = a_2 \mathcal{R}_2 + a_3 \mathcal{R}_3 + \dots + a_N \mathcal{R}_N$

alors $\Delta_r G^\circ_T(1) = a_2 \Delta_r G^\circ_T(2) + a_3 \Delta_r G^\circ_T(3) + \dots + a_N \Delta_r G^\circ_T(N)$

L'enthalpie libre standard de formation d'un constituant physico-chimique A_i à la température T , notée $\Delta_f G^\circ_T(A_i)$, est l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de 1 mole de A_i à partir des corps simples pris dans leur état standard de référence (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$\Delta_r G^\circ_T = \sum \nu_i \Delta_f G^\circ_T(A_i)$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \Delta_r S^\circ_T$$

L'entropie molaire standard d'un constituant physico-chimique A_i à la température T , notée $S^\circ_T(A_i)$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), est l'entropie d'une mole de ce constituant pris dans son état standard à T .

$$\Delta_r S^\circ_T = \sum \nu_i S^\circ_T(A_i)$$

Signe de $\Delta_r S^\circ$

3^{ème} principe

$S(0\text{K}, A_i \text{ pur, cristallisé}) = 0$

Si $\mathcal{R}_1 = a_2 \mathcal{R}_2 + a_3 \mathcal{R}_3 + \dots + a_N \mathcal{R}_N$

alors $\Delta_r S^\circ_T(1) = a_2 \Delta_r S^\circ_T(2) + a_3 \Delta_r S^\circ_T(3) + \dots + a_N \Delta_r S^\circ_T(N)$

Un bijou en argent est-il oxydé à 25°C à l'air libre ($P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$) ?

L'équilibre susceptible de s'établir est le suivant : $4Ag_{(s)} + O_{2(g)} = 2Ag_2O_{(s)}$

Même question si le bijou est cette fois porté à 300°C à l'air libre

($P_{O_2} = 0,2 \text{ bar}$).

Données :

	$Ag_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$Ag_2O_{(s)}$
$\Delta_f H^\circ_{298} / \text{kJ.mol}^{-1}$	0	0	-31
$S^\circ_{298} / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	42,5	205	121

Influence de T

Sur tout intervalle de température $[T_1, T_2]$ **sur lequel il n'y a pas de changement d'état**, on a :

$$\Delta_r S^\circ_{T_2} = \Delta_r S^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \left(\sum_i \nu_i C_{p,i}^\circ \right) \frac{dT}{T}$$

Si $[T_1; T_2]$ pas trop grand

En général, l'influence de T sur $\Delta_r S^\circ_T$ est faible.

Si l'influence de T est négligeable sur $\Delta_r S^\circ_T$ alors elle est négligeable sur $\Delta_r H^\circ_T$.
et réciproquement.

Une approximation couramment faite sera de négliger l'influence de T sur $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ (**approximation d'Ellingham**).

L'influence de T sur $\Delta_r G^\circ$ ne peut pas être négligée.

La température pour laquelle $\Delta_r G^\circ = 0$ est appelée « **température d'inversion** » de la réaction

Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à une température quelconque

