

Potentiel Chimique en phase condensée

Niveau L3.

Pré requis: 1^{er} et 2nd princ^{es} de la thermo
fond^o d'état
Equilibre chimique

Introduction:

react^o en solut^o car mise en contact facile +
contrôle T facile
→ Chimie verte: react^o en phase solide

I/ Conditions d'évolution d'un système

$$K = K^0$$

↳ standard

1) Affinité chimique

Réaction de référence: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \xrightarrow{\frac{1}{2}} \nu_R A_R + \nu_L A_L + \dots$

A T et P cte évolue spontanée au milieu réactionnel
⇒ décroissance monotone de G.

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

Soit à T et P cte $dT=0$; $dP=0$

$$(dG)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} d\xi$$

L'affinité chimique du milieu réactionnel $\mathcal{A}$ étant l'opposé
de la variation élémentaire $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$.

$$\mathcal{A}(T, P, \xi) = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

ou: $(dG)_{T,P} = -\mathcal{A} d\xi$

admis ac. emprunté

2) Critère d'évolution

Considérons un sys fermé subissant une évolⁿ infiniment lente mais irréver

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$= -PdV + \delta Q$$

+ pdv - TS
- dG = vdp - dT - Ad\xi
comme pch 1

faire sur 6

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

échange

création (car irréver)

$$= \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$$

$$dU = -PdV + TdS - \underbrace{T \delta S_c}_{\downarrow}$$

$$\text{or } dU = -PdV + TdS - \mathcal{A}d\xi$$

$$\text{donc } \delta S_c = \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi$$

$$\text{or } \delta S_c \geq 0 \quad \text{dc } \mathcal{A}d\xi \geq 0$$

$$\text{dc } d\xi > 0 \quad \mathcal{A} > 0 \quad \text{sens 1}$$

$$d\xi < 0 \quad \mathcal{A} < 0 \quad \text{sens 2}$$

$$\text{Condition d'équilibre: } \mathcal{A}d\xi = 0$$

ds 2nd principe

Figure 2 et 3 p 787

3) Potentiel chimique et cte d'équilibre

$$\text{Or } X = \frac{x}{d\xi}$$

$$\text{Le potentiel chimique est déf par: } \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$(dG)_{T, P} = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

Soit l'enthalpie de réaction:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = -A$$

Potentiel chimique en phase condensée

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

$\hookrightarrow$ activité
contient la dépendance en P

sauf mention explicite, a_i négligeable car on suppose le corps pur incompressible de $a_i = 1$ ~~de~~ pr corps purs solides

donc $\mu_i = \mu_i^\circ(T)$

soluents.

pour les solutés: $a_i = \frac{c_i}{c_{ref}}$

mélange liq idéal
Raoult

$$\begin{aligned} A &= -\sum_i \nu_i \mu_i = -\sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i) \\ &= -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \end{aligned}$$

$$A^\circ = -\sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

$$A = A^\circ - RT \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right)$$

$$A = A^\circ - RT \ln(Q) \quad Q \text{ quotient de réaction}$$

A l'équilibre $A = 0$

$$A^\circ = RT \ln \left(\prod_i (a_i^\circ)^{\nu_i} \right)$$

On définit l'enthalpie libre standard de réaction:

$$\Delta_r G^\circ = -A^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\prod_i (a_i^\circ)^{\nu_i} \right) = 0$$

(4)

donc $\prod_i (a_i^{eq})^{\nu_i} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = K.$

Par définition, K est une cte d'équilibre grandeur sans dimⁿ associée à une réaction qui ne dépnd que de la T° .

On a donc une nouvelle écriture de l'affinité:

$$A = RT \ln \frac{K}{Q}$$

$A < 0$ dc $Q > K$ sens indirect

$A > 0$ dc $Q < K$ sens direct

$Q = K$ équilibre $A = 0$.

II) Evolution d'un système

1) Perturbation d'éq par un sys fermé.

Regardons l'influence de la T° ($P = cte$).



$$K = \frac{[I_2]}{a_{I_2}}$$

Tableau de données p97 Fosset.

$T \uparrow \Rightarrow S \uparrow$ (solubilité)

Comment l'expliquer?

D'après la loi de Gibbs-Helmholtz:

savoir démontrer $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{+H}{T^2}$ $\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$

$\frac{dG}{dT} = \frac{S}{T} + \frac{\Delta_r H}{T^2}$

$$= \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Relatⁿ de Van't Hoff: l'effet de la T° sur la cte d'éq est dc lié à $\Delta_r H^\circ$.

melange : $a_i \neq c_i$ ms $a_i = x_i$
 ↳ exp estéuifiéat°

(5)

$$\frac{A}{T} = R \ln \frac{K}{Q}$$

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = R d \ln K \quad (Q \text{ indep de } T)$$

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = R \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT$$

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

- cas ou $a \neq c$

NaCl

indépend° coef activité

0
> 0
< 0

juste calculer ach
 dep de l'éq.

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{dA}{T} - A \frac{dT}{T^2}$$

$$= \frac{dA}{T}$$

(car à l'équilibre initialement $A=0$)

$$dA = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} dT$$

melange idéal = $a_i = x_i$
 loi de Raoult.

Si la réaction est exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$ $dT > 0$ ($T^\circ \uparrow$)

$dA < 0$ sens indirect

et $dT < 0$ ($T^\circ \downarrow$) $dA > 0$ sens direct

endothermique

$$\Delta_r H^\circ > 0$$

$$dT > 0 \quad (T^\circ \uparrow)$$

$dA > 0$ sens direct

$$\Delta_r H^\circ < 0$$

$$dT < 0 \quad (T^\circ \downarrow)$$

$dA < 0$ sens indirect

Pour I_2 : $\Delta_r H^\circ = 21,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: endothermique
 $T \uparrow$ sens direct.

Rem: si react° athermique, la T° n'est pas un facteur d'équilibre

Influence de la pression ($T = \text{cte}$)

$$\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_{T, n_i} = - \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_i \quad (\text{volume molaire})$$

$$dA = -\Delta_r V dP$$



faire varier la p°

$$\Delta_r V = V^\circ(\text{diamant}) - V^\circ(\text{graphite}) = -1,89 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (\text{à } 298 \text{ K})$$

très faible de faible variat° de pression sera sans effet mesurable sur l'équilibre

De pour toutes les phases condensées considérées incompressibles la p° n'est pas un facteur d'équilibre.

2) Ajout d'un constituant

ajout d'un soluté achf à T = cte.

→ P = cte et on néglige la variat° de volume dV
↳ comme précédemment

de ajout d'un constituant achf, soluté cot dilué, en sol aqueuse à T, P et V = cte.

$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} = RT \ln \prod_i \eta_i^{v_i} + RT \ln \left(\frac{V}{c^\circ} \right)^{\sum v_i}$$

Figure 3 p 159. Brénon

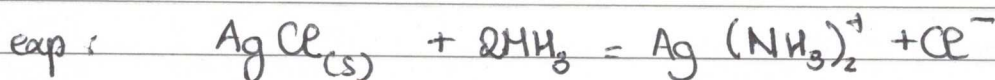
De l'état 1 à 2. $dA = - \sum_j RT \frac{dn_j}{\eta_j}$

la condit° d'évolut° spontanée s'écrit:

$$- \sum_j dn_j d\xi > 0$$

de pour $dn_j > 0$ $\sum_j$ et $d\xi$ ont de signes contraires

⇒ En solut° aqueuse, l'ajout à T, P et V = cte d'un constituant achf, soluté, provoque un déplacem° ds le sens qui le consomme



Affaire du jury

Ajout de NH_3 ⇒ augm de précipité
⇒ ds le sens $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$

• ajout d'un constituant inactif (solvant)

on aug le volume du mélange et dilue les solutés
 $c_i \rightarrow$

$$a_i = \frac{c_i}{c^\circ} = \frac{n_i}{c^\circ V}$$

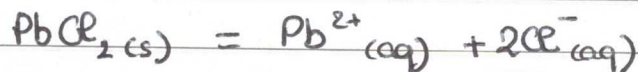
$$Q = \prod_i \frac{n_i^{v_i}}{(c^\circ V)^{\sum v_i}}$$

$$dA = RT \left(\sum_i v_i \right) \frac{dV}{V}$$

condition d'évo spontanée est $\sum_i v_i dV d\xi > 0$

se rapport à tous les particules dissoutes

Donc la dilut° déplace l'équilibre ds le sens de la react° qui aug la q^{te} de particules dissoutes, ce qui s'oppose à la dilut°.



$$\sum v_i = +3$$

$\Rightarrow$ dilution $\Rightarrow$ dissolut° $\nearrow$ jusqu'à éventuellement disparaître du précipité.

3) Osmose

~~Si besoin de temps.~~

à savoir: - état de ref

- état standard

act solvant = 1?

Conclusion

$\hookrightarrow$ Démonstration de loi empirique comme loi de modélisation. ~~la loi~~