

Potentiel chimique.

1/ Différentielle de G :

a) Corps pur monophasé: $G = U + PV - TS$

$$\Leftrightarrow G = H - TS$$

Alors $\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$

b) Mélange de corps purs:

Un seul
corps pur:
(dans une seule phase).

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \mu \Delta m$$

variation de q de matière.

potentiel chimique du corps pur (dans la phase considérée)

→ Pour un mélange de constituants sous plusieurs phases cette relation se généralise en:

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T + \sum_i \mu_i \Delta m_i$$

avec:

- m_i : qt de matière d'un corps pur sous une phase donnée (i).
- μ_i : le potentiel chimique associé.

$$\bullet V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, m_i}; \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, m_i}$$

$$\bullet \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right)_{T, P}$$

2/ Potentiel chimique ou enthalpie libre molaire.

On définit la grandeur molaire partielle de la fonction d'état X

par rapport au constituant physico-chimique i par: $X_{m_i} = \left(\frac{\partial X}{\partial m_i} \right)_{T, P, m_j}$

Propriété: Toute fonction d'état extensive X , fonction de T, P et des quantités de matière n_i vérifie:

$$X(T, P, n_i) = \sum_i n_i X_{m,i}$$

avec $X_{m,i} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$: grandeur molaire partielle associée à l'espèce i .

Ex: pour un sys constitué d'un seul corps pur: $X = n X_m$.

Application à l'enthalpie libre:

L'enthalpie libre molaire partielle $G_{m,i}$ de l'espèce i est en fait le potentiel chimique de l'espèce i :

$$G_{m,i} = \mu_i \quad \text{et} \quad G = \sum_i n_i G_{m,i} = \sum_i n_i \mu_i$$

$$\text{avec} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

Application aux changements d'état:

T: Le potentiel chimique est une fct décroissant de la T :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S_{m,i} < 0.$$

P: la variation du potentiel chimique avec la pression:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_{m,i} > 0. \quad \left(\begin{array}{l} \text{importante que pour les gaz.} \\ \text{elle est négligeable pour les} \\ \text{liquides et solides} \end{array} \right)$$

Relation de Gibbs-Duhem :

soit X grandeur extensive :

$$\sum_i m_i dX_i = \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, m_i} dT.$$

car d'une part : $X = \sum_i m_i X_i$

$$dX = \sum_i X_i dm_i + \sum_i m_i dX_i$$

et

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, m_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, m_i} dT + \sum_i \underbrace{X_i dm_i}_{\left(\frac{\partial X}{\partial m_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}$$

Relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{P, m} = -\frac{H}{T^2} ; \quad \left(\frac{\partial (G_i/T)}{\partial T} \right)_{m_i, P} = -\frac{H_i}{T^2}$$

avec H_i : enthalpie molaire partielle de (i) .

• Grandeurs standards :

~~ent~~ enthalpie standard.

$$H = \sum_i n_i \underline{H_{m,i}^{\circ}}(T) \quad \text{enthalpie molaire standard.}$$

$$S = \sum_i n_i S_{m,i}^{\circ}(T)$$

$$U = \sum_i n_i U_{m,i}^{\circ}(T)$$

$$C_p = C_p^{\circ}(T, n_i) = \sum_i n_i C_{p,m,i}^{\circ}(T)$$

• Grandeurs standards des réactions :

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i H_{m,i}^{\circ} \quad ; \quad \Delta_r S^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^{\circ}(T)$$

$$\Delta_r U^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i U_{m,i}^{\circ}(T) \quad ; \quad \Delta_r C_p^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m,i}^{\circ}(T)$$

• ~~Enthalpie~~ Enthalpie de formation :

$$\Delta_r H^{\circ}(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^{\circ}(T) \quad ; \quad \Delta_f H^{\circ}(\text{corps simple}(H_2)) = 0$$

• ~~Ma~~ Ma :

$$\Delta_r H^{\circ} = \Delta_r U^{\circ} + RT \sum_i \nu_{i,\text{gaz}}$$

• Loi de Kirchhoff :

$$\frac{d\Delta_r H^{\circ}}{dT} = \Delta_r C_p^{\circ}$$

$$\text{ou} \quad \Delta_r H^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^{\circ}(T) \cdot dT$$

$\Delta_r H^{\circ} > 0$: endo ; $\Delta_r H^{\circ} < 0$: exo ; $\Delta_r H^{\circ} = 0$: athermique.

Entropie standard;

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ$$

$$\Delta \nu_g = \sum_{\text{gaz } i} \nu_i$$

$\left\{ \begin{array}{l} \bullet \Delta_r S^\circ > 0, \Delta \nu_g > 0 : \text{le qt de gaz} \\ \text{de sorte augmente.} \\ \bullet \Delta_r S^\circ < 0, \Delta \nu_g < 0 : \text{le qt de gaz} \\ \rightarrow \text{de sorte diminue.} \end{array} \right.$

Loi de Kirchhoff: (sans changement de phase).

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_r C_p^\circ \frac{dT}{T}$$

si y a changement de phase:

$$\text{A(s)} \rightleftharpoons \text{A(l)} : \left\{ \begin{array}{l} \Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ(\text{A}) \\ \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}} \end{array} \right.$$

eq chimique

Affinité chimique: $A = -\Delta_r G$; $A^\circ = -\Delta_r G^\circ$

$A > 0 \Leftrightarrow \Delta_r G < 0 \Rightarrow$ sens direct.

$A = 0 \Leftrightarrow \Delta_r G = 0 \Leftrightarrow$ eq chimique.

Quotient réactionnel: $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(K(T))$$

à l'eq $\Delta_r G = 0 \Rightarrow RT \ln(K^\circ) = -\Delta_r G^\circ$

soit $K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

Loi d'action de masse : $\Delta G_{eq} = K(T) = \prod_i a_{i,g}$

Loi Relation de Van't Hoff:

Gibbs-Helmholtz:
$$\frac{\Delta(\Delta_r G^\circ / T)}{\Delta T} = -\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T^2}$$

or $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ)$

Alors

$$\frac{\Delta[\ln(K^\circ(T))]}{\Delta T} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

Repture et déplacement d'eq:

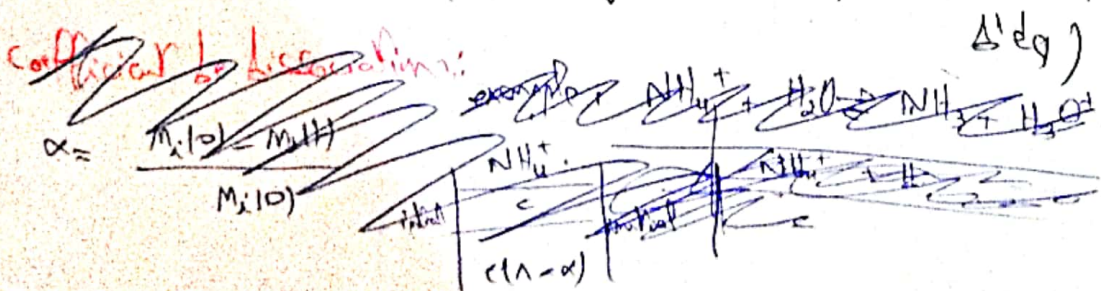
- si certaines espèces disparaissent totalement, on parle de repture d'équilibre.
- si toutes les espèces sont présentes mais que seules leurs quantités varient, on parle de $\neq$ déplacement.

→ loi de dérivation de Van't Hoff.

$T \uparrow \Rightarrow$ déplacement dans le sens endo.

$P \uparrow \Rightarrow$ déplacement dans le sens $\Delta V_g < 0$ (quantité de gaz)

| si $\Delta V_g = 0$: la pression n'affecte pas l'équilibre



Constituant	Potentiel chimique	Activité	État standard de référence
gaz parfait pur	$\mu(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$	$a = \frac{P}{P^0}$	Gaz parfait pur, à la pression $P^0 = 1$ bar et à la température T
gaz parfait dans un mélange idéal de gaz parfaits	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$ $= \underbrace{\mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)}_{\mu_i^{g,s}} + RT \ln \left(\frac{P_i}{P} \right)$	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	Gaz parfait pur, à la pression $P^0 = 1$ bar et à la température T
phase condensée pure (solide ou liquide)	$\mu(T, P) = \mu^0(T)$	$a = 1$	Corps pur condensée, à la pression $P^0 = 1$ bar et à la température T
espèce i sous phase condensée dans un mélange (solide ou liquide) idéal	$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$	$a_i = x_i$	Corps pur condensée, à la pression $P^0 = 1$ bar et à la température T , dans l'état physique du mélange
solvant d'une solution idéale diluée	$\mu(T, P) = \mu^0(T)$	$a = 1$	Corps pur condensée, à la pression $P^0 = 1$ bar et à la température T
soluté d'une solution idéale diluée	$\mu_i(T, P, c_i) = \mu_{i,c^0,\infty}^0(T) + RT \ln \left(\frac{c_i}{c^0} \right)$	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$	Constituant i , à la pression $P^0 = 1$ bar et à la température T , infiniment dilué dans une solution de concentration $c^0 = 1.0 \text{ mol.L}^{-1}$

Pour obtenir l'abaissement d'un système on a
l'abaissement.

$$\delta_{s,111} = \frac{m_{s,111} - m_{s,101}}{m_s}$$

$$\Rightarrow m_{s,111} = m_{s,101} + m_s \cdot \delta_{s,111}$$

Coefficient de dissociation:

$$\alpha = \frac{m_{s,101} - m_{s,111}}{m_{s,101}}$$

$$\Rightarrow m_{s,111} = m_{s,101} \cdot (1 - \alpha)$$

α p ou K p on peut déterminer
avec T° la sign. de ΔH°
après la relation
de Van't Hoff.

$$\alpha = \frac{\text{masse du mode dissocié}}{\text{masse du mode initial}}$$