

Potentiel Chimique et Équilibre

1 Grandeurs de réaction

On considère une réaction $\nu_1 \cdot A_1 + \nu_2 \cdot A_2 + \dots \longrightarrow \nu'_1 \cdot A'_1 + \nu'_2 \cdot A'_2 + \dots$, et une grandeur X associée au milieu. On définit :

◇ **L'avancement de la réaction :**
$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \forall i$$

◇ **Grandeur relative au constituant i :**
$$X_i = \frac{\partial X}{\partial n_i}$$
, de sorte que

$$dX = \sum X_i \cdot dn_i$$

◇ **Grandeur de réaction :**
$$\Delta_r X = \sum \nu_i \cdot X_i = \frac{\partial X}{\partial \xi}$$
, de sorte que

$$dX = \Delta_r X \cdot d\xi$$

2 Relations, identités incontournables

À part les apprendre, il n'y a pas grand chose à faire :

Identités thermodynamiques classiques

$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$	$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$
$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$	$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$

Relations valables pour toutes les grandeurs

$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$	$\Delta_r S^0 = -\frac{\partial(\Delta_r G^0)}{\partial T}$
$\Delta_r C_P^0 = \left(\frac{\partial(\Delta_r H^0)}{\partial T}\right)_{P, n_i}$	$\frac{\Delta_r C_P^0}{T} = \frac{\partial(\Delta_r S^0)}{\partial T}$
$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$	

3 Le Potentiel Chimique

Il est défini par
$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$$
, de sorte que $G = \sum n_i \cdot \mu_i$,

et que $dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum \mu_i \cdot dn_i$, ou encore

$$dU = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum \mu_i \cdot dn_i^1$$

3.1 Deux phases à l'équilibre ont même potentiel

◇ Considérons deux phases (1,2) à l'équilibre. Alors :

$$\begin{cases} dU_1 = P_1 \cdot dV - T_1 \cdot dS_1 + \mu_1 \cdot dn_1 \\ dU_2 = P_2 \cdot dV - T_2 \cdot dS_2 + \mu_2 \cdot dn_2 \end{cases}$$

Avec : $dV = 0$, $dU_1 + dU_2 = dU$, $P_1 = P_2$, $T_1 = T_2$ et $dn_1 + dn_2 = 0$, on obtient en sommant : $dU = 0 = -(T_1 + T_2) \cdot dS + (\mu_2 - \mu_1) \cdot dn_1 \implies$

$$\mu_1 = \mu_2$$

◇ Par ailleurs, dans un système qui n'est pas à l'équilibre (où les potentiels ne sont pas égaux), il y a transfert de matière ($dn_1 + dn_2 \neq 0$) **du potentiel le plus haut vers le potentiel le plus bas.**

3.2 Propriétés fondamentales

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -S_i \quad ; \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial P} = V_{i,m}$$

où $V_{i,m}$ est le volume molaire du constituant i .

3.3 Expressions

On définit $\mu^0(T) = \mu(T, P^0)$

3.3.1 Cas d'un gaz

Lorsque le gaz est parfait : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$. S'il ne l'est pas, on peut apporter un terme correctif γ sans unité; on définit alors la **fugacité** $f = \gamma \cdot P$, auquel cas $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \cdot \ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right)$

¹Identité de GIBBS

3.3.2 Cas général

La formule générale est : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \cdot \ln(a_i)$ où a_i est l'activité du constituant i :

- ◇ Constituant gazeux parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^0}$
- ◇ Phase condensée, solvant : $a_i = 1$
- ◇ Constituant d'un mélange condensé idéal : $a_i = x_i$
- ◇ Constituant infiniment dilué en solution : $a_i = \frac{c_i}{c^0}$

4 Affinité chimique et Équilibre

4.1 Affinité – Définition & Propriétés

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = -\Delta_r G &= -\sum \nu_i \cdot \mu_i = -\frac{\partial G}{\partial \xi} \\ &= -\left(\underbrace{\sum \nu_i \cdot \mu_i^0}_{\Delta_r G^0} + RT \cdot \ln\left(\prod a_i^{\nu_i}\right) \right) \\ &= \mathcal{A}^0 - RT \cdot \ln(Q) \\ &= RT \cdot \ln\left(\frac{K^0}{Q}\right) \end{aligned}$$

- ◇ À l'équilibre, $\mathcal{A} = 0$. Le sens d'évolution hors équilibre doit être tel que $\mathcal{A} \cdot d\xi = T \cdot \delta_i S$ soit positif. Autrement dit :
 - $\mathcal{A} > 0$: évolution dans le sens \rightarrow
 - $\mathcal{A} < 0$: évolution dans le sens \leftarrow

- ◇ À l'équilibre, $\Delta_r G^0 + RT \cdot \ln(K^0) = 0 \iff \ln(K^0) = \frac{-\Delta_r G^0}{R \cdot T}$

- ◇ En dérivant, on obtient $\frac{d(\ln(K^0))}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{R \cdot T^2}$, la formule de VAN'T HOFF

4.2 Température d'inversion

C'est la température T_i telle que $\Delta_r G^0(T_i) = 0$, i.e telle que $K^0(T_i) = 1$.

On montre facilement que $T_i = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$

4.3 Variance : Calcul

On note φ le nombre de phases, p le nombre de constituants, q le nombre d'équilibres chimiques *indépendants*, alors on a la formule de GIBBS :

$$\mathcal{V} = (p - q) + 2 - \varphi$$

4.4 Lois de Modération de Van't Hoff et de Le Châtelier

- ◇ Loi de VAN'T HOFF : $\frac{d\xi_e}{dT} \cdot \Delta_r H^0 > 0$. Autrement dit : **une augmentation de T à P constante déplace l'équilibre de la réaction dans le sens endothermique** :
 - $\Delta_r H^0 > 0 \Rightarrow$ endothermique, $T \nearrow$, $\xi_e \searrow$, sens de la réaction : \rightarrow
 - $\Delta_r H^0 < 0 \Rightarrow$ exothermique, $T \searrow$, $\xi_e \nearrow$, sens de la réaction : \leftarrow

- ◇ Loi de LE CHÂTELIER : $\frac{d\xi_e}{dP} \cdot \Delta_r V_e < 0$. Autrement dit : **une augmentation de P à T constante déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeuses**

Ces deux dernières lois sont des lois de modération et des conditions de stabilité de tout système chimique.

4.5 Petite définition à connaître...

On définit le **rendement** d'une réaction pour un produit donné par :

$$\eta = \frac{\text{Quantité de produit obtenue}}{\text{Quantité de produit obtenue si la réaction était totale}}$$