

LC17 - Affinité Chimio Potentiel chimio en phase condensée

Niveau: L2

Prerequis

- * Grandeurs de réaction
- * Thermodynamio (identilethermo)
- * 2nd principe
- * Etat Standards
- * Loi Goldberg Waage
- * Avancement / eq chimio
- * Activite d'un constituant

Bibliographie

- * Carr Tl Verdt
- * Brenon - Audart
- * Duraphy Thermo

Introduction Pédagogique

- * Cours niveau L₁ car besoin d'avoir de bonnes bases en thermodynamique
- * Les élèves ont eu un cours avant sur l'utilisation du premier principe
- * Ils sont familiers avec les grandeurs de réaction, les états standards (du ref), les identités thermo et l'utilisation du 2nd principe.
- * Dans ce cours on fait le choix d'introduire le potentiel chimique et l'affinité chimique en même temps aux élèves
- * On fait ce choix car il permet aux élèves de mieux comprendre l'intérêt de l'utilisation de ces nouveaux outils
- * Il est difficile pour les élèves de comprendre la notion d'évolution hors équilibre car ils ont toujours travaillé dans des systèmes à l'équilibre
- ↳ pour les aider on posera bien les problèmes qu'on rencontre et pourquoi il est nécessaire d'introduire des nouvelles grandeurs
- * Pour étudier ça on aura besoin que les élèves soient familiers avec l'utilisation de l'avancement et l'activité des constituants
- * Cette leçon est difficile car très théorique et abstraite pour l'élève, elle nécessitera des exemples, qui seront vus en TD
- * Pour permettre à l'élève de se raccrocher à quelque chose de connu, on regardera l'évolution des systèmes, jusqu'à l'équilibre, et on se servira des nouvelles grandeurs introduites pour retrouver la loi de Goldberg et Voage qu'ils connaissent.
- * On a fait le choix de ne pas parler de SG par ne pas avoir de confusion avec les signes
- * Comme il y a beaucoup d'informations et de formules on gardera toujours affichés les essentiels
- * On fera des TD sur des calculs de μ , A et on regardera l'évolution de systèmes
- * Ouverture sur le cours suivant avec les déplacements eq en phase gaze

Introduction

* Il y a 2 grand principes en thermo

$dU = \delta W + \delta Q$: on s'en est servi au cours précédent

$dS = \delta S_e + \delta S_g$: on va s'en servir aujourd'hui

* Ce qu'on va regarder aujourd'hui c'est l'évolution d'un système chimique qui n'est pas à l'équilibre

objectif : Comprendre l'intérêt du potentiel chimique et de l'affinité chimique, et savoir comment les utiliser pour prévoir l'évolution d'un système

Transition : Comment on va pouvoir se servir du second principe en chimie?

I. Adaptation du Second principe

A. Le potentiel chimique

* Le Second principe est un principe d'évolution, or quand on fait de la chimie, on a la composition du système qui évolue, il nous faut des grandeurs pour décrire ça.

* La variable qui change quand on regarde l'évolution d'un système c'est la quantité de matière.

* Si on regarde l'évolution de l'enthalpie libre, en prenant en compte les n_i

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{n_i\}} dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{n_i\}} dp + \sum_i \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T, p} dn_i$$
$$= -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

* On définit ainsi le potentiel chimique $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p}$

* En fait μ est une enthalpie libre molaire en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

* On a défini le potentiel chimique, mais est-ce qu'on en a une expression?

↳ En première approximation on a :

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)}$$

avec a_i l'activité du constituant
 μ_i° le potentiel dans l'état standard

* On a le potentiel chimique, et son expression

Transition : Mais quel est l'intérêt du potentiel chimique ?

B- L'affinité chimique

* Comme on l'a vu juste avant μ est une enthalpie libre molaire, on a donc $G = \sum_i n_i \mu_i$

↳ à l'équilibre à T et p fixés on a $dG = 0$ car G est un potentiel thermodynamique, entre 2 phases on a

$$\Rightarrow \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

$$\Leftrightarrow (\mu_1 - \mu_2) dn_1 = 0 \Rightarrow \mu_1 = \mu_2 \text{ à l'équilibre}$$

* À l'équilibre on a équilibre des potentiels entre les phases.

* Mais il est difficile de travailler avec les potentiels chimiques, il y en a un pour chaque constituant, on aimerait bien avoir une grandeur plus générale.

* Reprenons l'expression de la différentiel de G , mais prenons en compte l'entropie

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \delta Q/T$$
$$\delta S_c \geq 0$$

$$dG = d(U + PV - TS)$$

$$= dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= \cancel{\delta W} + \delta W' + \delta Q + \cancel{\delta PdV} + VdP - TdS - SdT$$

$$= \delta W' + VdP - SdT + T\delta S_e - T\delta S_c - T\delta S_e$$

$$= \cancel{\delta W'} + VdP - SdT - T\delta S_c$$

$$= 0 \text{ si aucun travail ext}$$

* Au cours précédent on avait vu qu'on pouvait utiliser S par d'écrire l'évolution du système, comme troisième variable

$$dG = VdP - SdT - T\delta S_c = VdP - SdT + \frac{\partial G}{\partial S} dS$$

* On définit donc l'affinité chimique $A = -\partial G / \partial S = -DrG$

On a aussi

$$AdS = T \delta S_c$$

* On a une nouvelle grandeur qui nous donne une nouvelle equation

Transition : L'entropie est une fonction qui permet de caracteriser l'evolution d'un systeme, est ce qu'on peut se servir de cette equation pour determiner l'evolution d'un systeme ?

II - Evolution d'un Systeme Chimique

A - Evolution spontanée

* Si on reprend l'expression qu'on a trouvée : $T > 0$ et $\delta S_e \geq 0$

$$\Rightarrow \boxed{A dS > 0}$$

* Ça nous permet d'avoir l'évolution d'un système en fonction du signe de l'affinité chimique

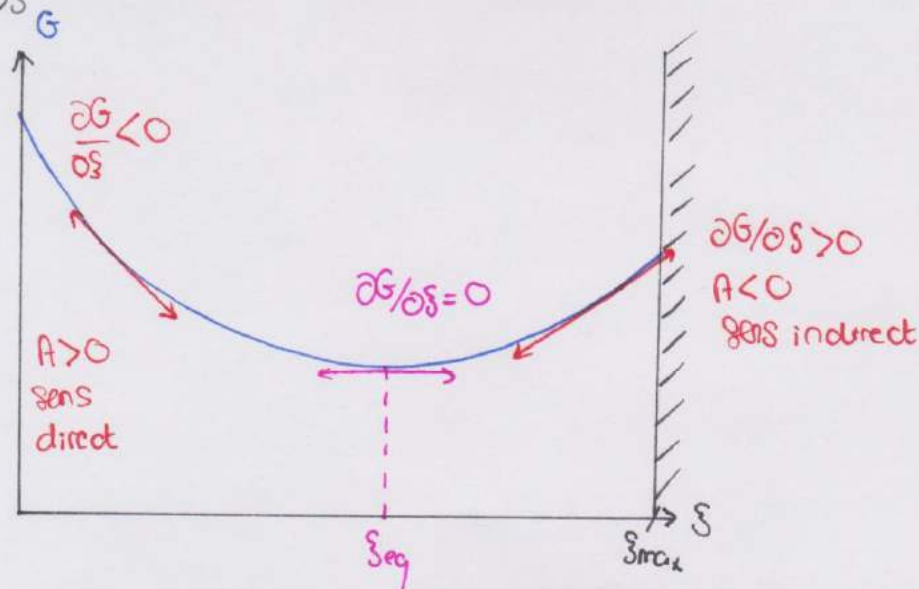
• $A > 0 \Rightarrow dS > 0$: Evolution dans le sens direct

• $A < 0 \Rightarrow dS < 0$: " " " indirect

* Mais pour plus de clarté on peut voir ça graphiquement

* G est un potentiel Thermo, donc minimal à l'équilibre

* $A = -\frac{\partial G}{\partial \xi}$: est ce que c'est bien en accord ?



* Au minimum on n'a plus d'évolution $\Rightarrow$ on est à l'équilibre

Transition : L'affinité chimique nous permet de prédire l'évolution du système

et aussi de déterminer l'équilibre. Est ce qu'on peut avoir une

expression de A , ça nous permettrait de donner l'équilibre par tout

système

B. Determination de l'équilibre

* Est ce qu'on peut avoir une ~~équation~~ expression par l'affinité avec des grandeurs pratiques parrues ?

* Revenons à la définition de A :

$$A = - \frac{\partial G}{\partial \xi} \quad \text{or} \quad G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i (n_i(0) + \xi \nu_i) \mu_i$$

$$\Rightarrow \boxed{A = - \sum_i \nu_i \mu_i}$$

* On reinjecte l'expression qu'on a vu par le potentiel : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i)$

$$A = - \sum_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln(a_i))$$

$$= - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - \sum_i \nu_i RT \ln(a_i)$$

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

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

* On définit la constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = e^{A^\circ/RT}$

$$\Rightarrow \boxed{A = RT \ln(K^\circ/Q_r)}$$

* En fait on retrouve la loi de Goldberg et Waage que vous avez vu l'an dernier

• A l'équilibre $A = 0 \Rightarrow K^\circ = Q_r$

• Si $K^\circ > Q_r \Rightarrow A > 0$ évolution sens direct

• Si $K^\circ < Q_r \Rightarrow A < 0$ évolution sens indirect

Transition : On voit ici qu'en jouant sur Q_r ou sur K° on peut changer l'équilibre

C. Déplacement d'équilibre

* Si on regarde l'expression de A , il faut que K° soit le plus grand possible pour avoir le plus de produit

* Comme on l'a vu en première année, K° ne dépend pas des quantités de chaque produit à des conditions initiales, mais uniquement de la température

* La loi de Van't Hoff nous dit

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

• Si $\Delta_r H^\circ > 0$: endothermique : augmenter T

• Si $\Delta_r H^\circ < 0$: exothermique : diminuer T

↳ Δ souvent compromis avec cinétique

• Quand $K = 1$ on a appelé la température d'inversion

* En phase condensées on peut ajouter du réactif ou du produit et voir comment le système réagit

$$Q = \prod_i (a_i/c^\circ)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{n_i}{V} \cdot \frac{1}{c^\circ} \right)^{\nu_i}$$

$$A = RT \ln(K^\circ/Q) = \sum_i RT \ln[(K^\circ / c^\circ)^{\nu_i}] - \sum_i RT \ln(n_i^{\nu_i})$$

$$dA = -RT \sum_i \nu_i \frac{dn_i}{n_i}$$

$$\Rightarrow dA/dS = -RT \sum_i \nu_i \frac{dn_i}{n_i} dS > 0$$

$$\Rightarrow \sum_i \nu_i dn_i dS < 0$$

• Réactif $\nu_i < 0$: ajout $dn_i > 0 \Rightarrow dS > 0$ sens direct

• Produit $\nu_i > 0$: retrait $dn_i < 0 \Rightarrow dS > 0$ sens direct

↳ Deen Stark, filage Nylon

Conclusion

- * Dans ce cours on a introduit le potentiel chimique comme un outil permettant de décrire l'évolution d'un système chimique
- ↳ l'égalité des potentiels à l'équilibre
- * On a aussi introduit l'affinité chimique comme un outil nous donnant le sens d'évolution d'un système
- * En le reliant au potentiel chimique on obtient la loi de Guldberg et Waage
- * Au prochains cours on étudiera les déplacements d'équilibre en phase gazeuse