

LC 17 : Affinité chimique. Potentiel chimique en phase condensée.

Niveau: L2

Prérequis: - Thermodynamique vu en physique (L1)

- Fonctions d'état (L1)

- Grandeurs de réaction (L1, L2)

- Etat standard (L2)

- Potentiel chimique (L2)

Intro péda: → Après une introduction à la thermochimie

→ Prérequis...

→ Déjà vu les potentiels chimiques, mais notion difficile donc rappelée aux élèves.

→ Difficulté: jusqu'à maintenant, étude seulement d'équilibre ⇒ notion d'évolution hors équilibre difficile à comprendre

+ lien entre irréversibilité et potentiel chimique.

Objectifs: - compréhension de l'évolution d'un système

- utilisation des outils de la thermochimie

TD: optimisation des procédés à l'aide des notions abordées.

Intro: → Deux principes de la thermo:

* $dU = \delta W + \delta Q$ → conservation de l'énergie

* $dS = \delta S_{\text{ech}} + \delta S_c$ → irréversibilité
 $\delta S_c \geq 0$

→ Physique (T, P, V)

chimie (T, P, V, {n_i})

→ Outil pour les chimistes: potentiel chimique..

Objectif: - faire le lien entre potentiel chimique et irréversibilité

- utiliser l'affinité chimique pour comprendre l'évolution d'un système.

I - Traduction du second principe en thermodynamique chimique.

A) Le potentiel chimique

→ Def: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \{n_j\}_{j \neq i}}$

slide avec expression:

→ OdG: $H_2O(l)$ à $P=5\text{bar}$: $\mu^\circ = -278 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$$\int_{P^\circ}^P V_m dP \approx 7,2 \text{ J.mol}^{-1}$$

→ Potentiel chimique = travail à fournir par mole pour amener le constituant d'un état de ref. à la phase considérée

⇒ on va chercher à le minimiser.

Tr: Il existe un outil pour quantifier l'évolution?

B) L'affinité chimique.

→ Def : $A = \sum_i \nu_i \mu_i$

Avec les variables T, P et $\{n_i\}$: $A = -\Delta_r G$

→ $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q} \Rightarrow$ dépend de la constante d'équilibre et des conditions initiales

→ lien avec δS_c :

$$dG = \sum \nu_i \mu_i + VdP - T\delta S_c - SdT = -SdT + VdP - Ad\xi$$

$$SdT = 0 \Rightarrow Ad\xi = T\delta S_c \geq 0$$

→ Critère d'évolution spontanée : $Ad\xi > 0$

Critère d'équilibre : $Ad\xi = 0$

→ Transfert de phase \Rightarrow minimisation du potentiel chimique.

Tr : le sens d'évolution dépend aussi des conditions initiales.
Comment le prévoir ?

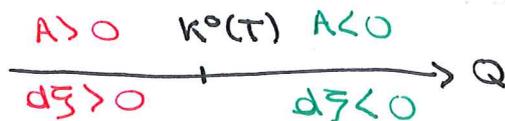
II - Prévoir le sens d'évolution

A) Evolution spontanée

→ Graphe $G = f(\xi)$ et $A = f(\xi)$

Evolution selon les cas : $\xi > \xi_{eq}$ et $\xi < \xi_{eq}$

→ Signification de $A > 0$?



Tr : En jouant sur Q ou sur $K^\circ(T)$, on peut modifier l'évolution du système.

B) Déplacement d'équilibre

* Modification de T : HP Prépa p. 146

$$A_1(T, \xi) \xrightarrow[\text{évolution } d\xi]{\text{perturbation } dT} A_2 = A_1 + dA$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{T} dT d\xi > 0$$

* Modification de $\{n_i\}$:

→ on pose le cas de la dilution d'Ostwald

→ Explication:

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i^\circ - RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{V C^\circ} \right)^{\nu_i}$$

$$\frac{dA}{dV} = - \frac{d}{dV} RT \ln \prod_i \left(\frac{n_i}{V C^\circ} \right)^{\nu_i} = RT \sum_i \nu_i \times \frac{1}{V}$$

$$\Rightarrow dA d\xi = \underbrace{RT}_{>0} \sum_i \underbrace{\nu_i}_{>0} \frac{dV}{V} d\xi > 0 \Rightarrow \text{on dissocie plus.}$$

quand on dilue.

Conclusion: → A permet de comprendre l'évolution

→ Les gaz et sa dépendance en P dans la prochaine leçon.

→ Ouverture: blocage cinétique comme en redox où les réactions favorable thermo. ne se font pas.

Biblio: - H Prépa thermo PC/PC*

- Burneau

- Brénon - Audet.