Détermination de constante d'équilibre

Enzo DALLOZ

Mai 2020

Par définition

$$A = -\Delta_R G(T,P) = -\sum_{i=R,P}^{n} \nu_i \mu_i(T,P) = -\sum_{i=gaz}^{n} \nu_i \mu_i(T,P) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \mu_i(T,P)$$

On sait que pour un gaz le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{f_i}{P^\circ}\right)$$

Avec f_i la fugacité du gaz i. On notera que si le gaz est parfait alors $f_i = P_i$.
Pour une phase condensée on a :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^\circ(T) + \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP + RT\ln(a_i)$$

Donc si on écrit l'expression entière de l'affinité chimique on a :

$$A = -\sum_{i=gaz}^{n} \nu_i \mu_i^\circ(T) - \sum_{i=gaz}^{n} \nu_i RT \ln\left(\frac{f_i}{P^\circ}\right) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \mu_i^\circ(T) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i RT\ln(a_i)$$

$$A = -\Delta_R G^\circ(T) - \sum_{i=gaz}^{n} \nu_i RT \ln\left(\frac{f_i}{P^\circ}\right) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i RT\ln(a_i)$$

En utilisant les propriétés du logarithme on obtient :

$$A = -\Delta_R G^\circ(T) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP - RT\left[\prod_{i=gaz}^{n}\left(\frac{f_i}{P^\circ}\right)^{\nu_i} \prod_{i=cd}^{n} a_i^{\nu_i}\right]$$

$$A = -\Delta_R G^\circ(T) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP - RT\ln(Q_R)$$

On pose $-\Delta_R G^\circ(T) = RT\ln(K^\circ(T))$

La condition d'équilibre s'écrit donc :

$$A_{éq} = 0 = RT\ln(K^\circ(T)) - \sum_{i=cd}^{n} \nu_i \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP - RT\ln(Q_R)_{éq}$$

Et donc :

$$(Q_R)_{éq} = K^\circ(T)\exp\left(\frac{-1}{RT}\sum_{i=cd}^{n} \nu_i \int_{P^\circ}^{P} Vm_i dP\right)$$

Le terme entre parenthèses s'appelle terme correctif de Poynting. Usuellement on néglige l'influence de la pression sur les phases condensées, on peut donc écrire simplement que la condition d'équilibre s'écrit :

$$(Q_R)_{éq} = K^\circ(T)$$