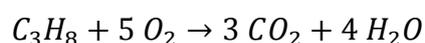


Equilibres chimiques- Potentiels chimiques

Nous allons nous intéresser ici aux systèmes fermés, c'est-à-dire aux systèmes n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, mais seulement du travail et de la chaleur.

I Réactions totales- réactions d'équilibre

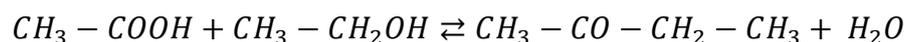
Une réaction totale est une réaction où il y a disparition totale d'au moins un des réactifs. Les réactions de combustion, qui sont très exothermiques, ont cette caractéristique. Ainsi, par exemple, la combustion du propane dans du dioxygène, d'équation chimique :



Si les réactifs sont apportés dans de bonnes proportions dites stoechiométriques, il y a disparition totale des réactifs.

Pour la réaction citée ci-dessus, les proportions stoechiométriques sont de 1 mole de butane pour 5 moles de dioxygène.

Une réaction d'équilibre est une réaction qui n'est pas totale. L'exemple type est la réaction d'estérification, par exemple celle de l'acide éthanoïque sur l'éthanol :



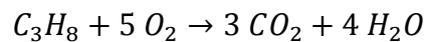
Dans des conditions normales de température et de pression, cette réaction, conduit, pour des réactifs en proportions stoechiométriques, 1 mole d'acide, 1 mole d'alcool par exemple, à un équilibre constitué par 2/3 mole d'ester, 2/3 mole d'eau, 1/3 mole d'acide, 1/3 mole d'alcool. Mais cela ne signifie pas que la réaction est stoppée. En fait la réaction se déroule également dans le sens inverse à tout instant, mais est plus active de la gauche vers la droite en début de réaction, jusqu'à ce qu'elle devienne aussi active de la droite vers la gauche. L'équilibre reste donc un processus dynamique, avec des réactions qui se font dans les deux sens avec une activité égale selon des processus aléatoires à l'échelle des molécules.

II Tableau d'avancement

Afin de décrire l'évolution d'une réaction, on utilise un tableau qualifié de tableau d'avancement. Le principe est simple, nous allons le présenter dans deux cas concrets, celui de la combustion citée précédemment, et celui de la réaction d'estérification.

1) Réaction de combustion

Reprenons la réaction de combustion du propane dans du dioxygène



Prenons pour origine des temps le début de réaction et adoptons les notations suivantes :

$n_{C_3H_8}(t)$ = nombre de mole de propane à l'instant t

$n^r_{C_3H_8}(t)$ = nombre de mole de propane ayant réagi de l'instant 0 à l'instant t

$n_{O_2}(t)$ = nombre de mole de dioxygène à l'instant t

$n^r_{O_2}(t)$ = nombre de mole de dioxygène ayant réagi de l'instant 0 à l'instant t

$n_{CO_2}(t)$ = nombre de mole de dioxyde de carbone à l'instant t

$n^p_{CO_2}(t)$ = nombre de mole de dioxyde de carbone ayant été produites de l'instant 0 à l'instant t

$n_{H_2O}(t)$ = nombre de mole d'eau à l'instant t

$n^p_{H_2O}(t)$ = nombre de mole d'eau ayant été produites de l'instant 0 à l'instant t

Mettons en relation les quantités ayant réagi dans un tableau de proportion :

Quantité de C_3H_8 ayant réagi (mol)	1	$n^r_{C_3H_8}(t)$
Quantité de O_2 ayant réagi (mol)	5	$n^r_{O_2}(t)$

Il en ressort la relation :

$$\frac{n^r_{C_3H_8}(t)}{1} = \frac{n^r_{O_2}(t)}{5}$$

Nous pouvons établir ainsi deux autres relations et poser :

$$x(t) = \frac{n_{C_3H_8}^r(t)}{1} = \frac{n_{O_2}^r(t)}{5} = \frac{n_{CO_2}^p(t)}{3} = \frac{n_{H_2O}^p(t)}{4}$$

Cette quantité est appelée degré d'avancement de la réaction à l'instant t . Elle s'exprime en mole et est une fonction croissante du temps qui tend vers une limite finie correspondant ici à la fin de réaction.

Le tableau d'avancement est alors un tableau donnant l'état du système chimique à trois stades de la réaction, l'état initial ($t = 0$), un état dit en cours de transformation ($t > 0$) et l'état final correspondant à un temps t_f pour lequel le degré d'avancement peut être considéré comme ayant atteint sa valeur limite qui est notée, dans le cas des réactions totales, x_{max}

Voici ce tableau :

		C_3H_8	$5 O_2$	\rightarrow	$3 CO_2$	$+ 4 H_2O$
Etat initial	0	$n_{C_3H_8}(0)$	$n_{O_2}(0)$		$n_{CO_2}(0)$	$n_{H_2O}(0)$
Etat en cours	$x(t)$	$n_{C_3H_8}(0) - x(t)$	$n_{O_2}(0) - 5 x(t)$		$n_{CO_2}(0) + 3 x(t)$	$n_{H_2O}(0) + 4 x(t)$
Etat final	x_{max}					

Voyons comment l'utiliser dans un exemple concret, celui de la combustion de 1 mole de propane dans 4 moles de dioxygène.

On détermine d'abord la valeur du degré d'avancement qui conduirait à l'épuisement du propane en résolvant :

$$n_{C_3H_8}(0) - x(t) = 0$$

$$x(t) = n_{C_3H_8}(0) = 1 \text{ mol}$$

On détermine ensuite la valeur du degré d'avancement qui conduirait à l'épuisement du dioxygène en résolvant :

$$n_{O_2}(0) - 5 x(t) = 0$$

$$x(t) = \frac{n_{O_2}(0)}{5} = \frac{4}{5} = 0,2 \text{ mol}$$

La plus faible des deux valeurs d'avancement est alors celle qui fixe le degré d'avancement final soit :

$$x_{max} = 0,2 \text{ mol}$$

C'est donc l'oxygène qui est épuisé en premier. On le qualifie de réactif limitant. Le tableau se remplit alors ainsi, en omettant la variable temps :

		C_3H_8	$5 O_2$	→	$3 CO_2$	$+ 4 H_2O$
Etat initial	0	1	4		0	0
Etat en cours	x	$1 - x$	$4 - 5x$		$3x$	$4x$
Etat final	0,2	0,8	0		0,6	0,8

L'intérêt de ce tableau est qu'il fait apparaître, sur sa dernière ligne, les quantités produites et les quantités de réactifs restant.

2) Réaction d'estérification

La logique du tableau est la même, seule va changer le remplissage de la dernière ligne pour laquelle il n'y a plus de réactif limitant, puisqu'aucun des réactifs ne disparaît. Il faut alors disposer d'une relation supplémentaire pour déterminer le degré d'avancement, c'est la constante d'équilibre, dont il va précisément être le sujet dans ce fichier.

Partons par exemple d'un mélange d'une mole d'acide éthanoïque et d'une mole d'éthanol à une température de 20°C et une pression normale de 1 atm (1013 h Pa)

		acide	alcool	→	ester	eau
Etat initial	0	1	1		0	0
Etat en cours	x	$1 - x$	$1 - x$		x	x
Etat final	x_f	$1 - x_f$	$1 - x_f$		x_f	x_f

Notons c_{acide} , c_{alcool} , c_{ester} , c_{eau} les concentrations des différents réactifs et produits à l'équilibre. L'expérience, doublée de la thermochimie, va nous montrer qu'il existe une relation entre ces grandeurs de la forme :

$$\frac{c_{ester} \times c_{eau}}{c_{acide} \times c_{alcool}} = K(P, T)$$

où $K(P, T)$ est une grandeur dépendant de la pression et de la température et appelée constante de réaction. Ainsi, en exprimant la relation avec les quantités molaires, nous avons à l'équilibre :

$$\frac{\frac{n_{ester}}{V} \times \frac{n_{eau}}{V}}{\frac{n_{acide}}{V} \times \frac{n_{alcool}}{V}} = K(P, T)$$

Soit, en notant que le volume disparaît de l'équation :

$$\frac{x_f \times x_f}{(1 - x_f) \times (1 - x_f)} = K(P, T)$$

D'où :

$$\left(\frac{x_f}{1 - x_f} \right)^2 = K(P, T)$$

$$\frac{x_f}{1 - x_f} = \sqrt{K(P, T)}$$

Cette relation permet donc de déduire le degré d'avancement final de la réaction connaissant $K(P, T)$ par voie expérimentale et théorique.

Dans l'exemple cité, $x_f = 2/3$

Or si la réaction avait été totale, le degré d'avancement final aurait été :

$$x_{max} = 1 \text{ mol}$$

On définit alors pour les réactions d'équilibre un taux de rendement :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$$

Ce taux de rendement s'établit à $\frac{2}{3} = 67\%$ dans le cas cité.

II Energie libre - Enthalpie libre

L'analyse des réactions chimiques conduisant à un équilibre fait apparaître la nécessité de disposer d'un outil pour prédire l'évolution de la réaction, et notamment l'état d'équilibre atteint. Pour cela, deux fonctions thermodynamiques vont s'avérer être les plus adaptées, selon que la transformation chimique s'effectue à pression ou à volume constant, ce sont **l'enthalpie libre** et **l'énergie libre**.

1) Transformation isobare – enthalpie libre

Considérons un système chimique quelconque subissant une transformation chimique isobare et isotherme supposée réversible. Alors nous avons, en notant W le travail autre que celui des forces de pression :

$$\Delta U = -P \Delta V + W + Q$$

avec :

$$Q = T \Delta S$$

Soit :

$$\Delta(U + P V - T S) = W$$

Considérons alors la même transformation mais exécutée de façon irréversible au contact d'une source de température T , alors :

$$\Delta U = -P \Delta V + W + Q$$

La source de température T en contact avec le système étudié échange la chaleur $-Q$ de façon isotherme. Son entropie varie donc de :

$$\Delta S^{source} = -\frac{Q}{T}$$

Au cours de la transformation, l'entropie totale, source et système réunis, est donc :

$$\Delta S + \Delta S^{source} = \Delta S - \frac{Q}{T}$$

Or l'entropie totale (système+sources en contact) ne pouvant qu'augmenter dans une transformation réelle, sa variation est strictement positive. On en déduit :

$$Q < T\Delta S$$

Soit :

$$\Delta(U + P V - T S) < W$$

Nous voyons ainsi apparaître une nouvelle fonction d'état :

$$G = U + P V - T S = H - T S$$

Dans le cas où le système chimique fournit du travail au milieu extérieur, on a $W < 0$, donc :

$$-W < -\Delta G$$

Soit :

$$|W| < |\Delta G|$$

La variation de cette fonction (qui est une diminution) représente donc en valeur absolue le travail maximal qui peut être retiré de la transformation

On appelle ainsi cette fonction enthalpie libre du système

1) Transformation isochore – énergie libre

Considérons un système chimique quelconque subissant une transformation chimique isochore et isotherme supposée réversible. Alors nous avons, en notant W le travail échangé par le système avec l'extérieur

$$\Delta U = W + Q$$

avec :

$$Q = T\Delta S$$

Soit :

$$\Delta(U - T S) = W$$

Considérons alors la même transformation mais exécutée de façon irréversible au contact d'une source isotherme de température T , alors :

$$\Delta U = W + Q$$

avec :

$$Q < T\Delta S$$

Soit :

$$\Delta(U - T S) < W$$

Nous voyons ainsi apparaître une nouvelle fonction d'état :

$$F = U - T S$$

Dans le cas où le système chimique fournit du travail au milieu extérieur, on a $W < 0$ et :

$$-W < -\Delta F$$

Soit :

$$|W| < |\Delta F|$$

La variation de cette fonction (qui est une diminution) représente donc en valeur absolue le travail maximal qui peut être retiré de la transformation.

On appelle ainsi cette fonction énergie libre du système.

III Critère d'évolution spontanée d'une réaction équilibrée

Nous allons nous intéresser aux réactions se produisant dans un environnement isotherme et conduisant à un état d'équilibre. Nous ferons l'hypothèse que ces réactions n'échangent aucun travail autre que celui des forces pressantes du milieu extérieur, et nous distinguerons trois types de réactions, les réactions chimiques isobares, les réactions chimiques isochores et les réactions physiques de changement d'état entre deux phases.

1) Réactions chimiques isobares

Si le système chimique évolue d'un état à un autre, alors nous aurons :

$$\Delta G < 0$$

Autrement dit, l'enthalpie libre du système diminue au cours de la transformation. A l'équilibre, elle sera minimale.

Or le système chimique peut être caractérisé par des variables d'état qui sont la pression P , la température T ainsi que des quantités de réactifs n_i et de produits n_j

Notons x_f la valeur du degré d'avancement à l'équilibre. Considérons alors le système dans l'état de quasi-équilibre au degré d'avancement $x = x_f + dx$. Le système évolue alors spontanément vers son équilibre. On en déduit, en voyant G comme fonction de x à P, T fixés :

$$G(x_f) - G(x_f + dx) < 0$$

Soit :

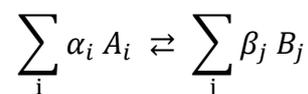
$$-dG(x_f) < 0$$

Soit, par un développement limité à l'ordre 1 et en revenant à la description de G comme fonction de P, T, n_i, n_j , sachant que les quantités molaires sont fonction du degré d'avancement x :

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i + \sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j} dn_j + dx \varepsilon(dx) > 0$$

où $\varepsilon(dx)$ tend vers 0 quand dx tend vers 0.

Ecrivons alors la réaction chimique de façon générale sous la forme :



les α_i étant les coefficients stoechiométriques associés aux réactifs A_i et les β_j ceux associés aux produits B_j . Nous avons alors :

$$dn_i = -\alpha_i dx \quad dn_j = \beta_j dx$$

d'où :

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} (-\alpha_i dx) + \sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j} (\beta_j dx) + dx \varepsilon(dx) > 0$$

Soit, en prenant $dx > 0$ et en le faisant tendre vers 0 :

$$-\sum_i \alpha_i \frac{\partial G}{\partial n_i} + \sum_j \beta_j \frac{\partial G}{\partial n_j} \geq 0$$

puis en faisant de même pour $dx < 0$:

$$-\sum_i \alpha_i \frac{\partial G}{\partial n_i} + \sum_j \beta_j \frac{\partial G}{\partial n_j} \leq 0$$

On en déduit :

$$-\sum_i \alpha_i \frac{\partial G}{\partial n_i} + \sum_j \beta_j \frac{\partial G}{\partial n_j} = 0$$

ce qui du point de vue mathématique, exprime que G est minimale à l'équilibre. Ceci n'est pas sans rappeler le caractère minimal de l'énergie potentielle de pesanteur pour un système mécanique à l'équilibre. De ce fait G est qualifiée de potentiel thermodynamique.

On pose alors :

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}$$

On qualifie cette grandeur de potentiel chimique du ième réactif du système.

De même pour les produits :

$$\mu_j = \frac{\partial G}{\partial n_j}$$

L'équation précédente devient :

$$-\sum_i \alpha_i \mu_i + \sum_j \beta_j \mu_j = 0$$

Cette relation, dans laquelle les potentiels chimiques sont des fonctions a priori des mêmes variables que G , caractérise le système chimique lorsqu'il a atteint son équilibre.

Voyons maintenant le système hors de l'état d'équilibre et supposons qu'il évolue de façon spontanée et non réversible à pression extérieure constante et en contact avec une source de température T . Alors, lorsque le degré d'avancement varie de $dx > 0$, l'enthalpie libre du système varie de :

$$dG = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i + \sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j} dn_j = \left(-\sum_i \alpha_i \mu_i + \sum_j \beta_j \mu_j \right) dx$$

avec la condition : $dG < 0$

On pose alors :

$$\Delta G_r = - \sum_i \alpha_i \mu_i + \sum_j \beta_j \mu_j$$

et on qualifie cette grandeur **d'enthalpie libre de réaction**.

Afin d'obtenir une formule plus compacte, on écrit :

$$\Delta G_r = \sum_k \nu_k \mu_k$$

avec ν_k coefficient stoechiométrique du kieme constituant de la réaction (réactif ou produit) affecté du signe moins si c'est un réactif et du signe plus si c'est un produit.

Exemple : On reprend la réaction d'estérification. On mélange 2 moles d'éthanol et 1 mole d'acide éthanoïque. La réaction produit un ester et de l'eau.

Avant réaction, nous avons, en notant $E I$ les paramètres de l'état initial et $E F$ ceux de l'état final (pression, température, nombres de moles de constituants) :

$$\Delta G_r(E I) = - \mu_{alcool}(E I) - \mu_{acide\ éthanoïque}(E I) < 0$$

A l'équilibre nous aurons :

$$\Delta G_r(E F) = - \mu_{alcool}(E F) - \mu_{acide\ éthanoïque}(E F) + \mu_{ester}(E F) + \mu_{eau}(E F) = 0$$

Dans la réaction d'estérification les coefficients ν_k sont égaux à 1 en valeur absolue.

Le critère d'évolution spontanée d'une réaction chimique isobare où le système est en contact avec une source isotherme et n'échange pas de travail avec l'extérieur est alors le suivant :

$$\text{en cours de réaction : } \Delta G_r < 0$$

$$\text{à l'équilibre : } \Delta G_r = 0$$

Reste alors à évaluer les potentiels chimiques pour pouvoir prédire ce type d'évolution spontanée.

2) Réactions chimiques isochores

Le même raisonnement que précédemment se fait en remplaçant G par F et les variables d'état P, T, n_i, n_j par V, T, n_i, n_j et en définissant l'énergie libre de réaction ΔF_r

Le critère d'évolution spontanée d'une réaction chimique isochoire où le système est en contact avec une source isotherme et n'échange pas de travail avec l'extérieur est alors le suivant :

$$\text{en cours de réaction : } \Delta F_r < 0$$

$$\text{à l'équilibre : } \Delta F_r = 0$$

3) Réactions physiques de changement d'état

Soit un constituant i pouvant se trouver sous deux phases φ et ψ , donc à une pression et une température fixée, par exemple une phase liquide et une phase vapeur ou bien une phase solide et une phase liquide. Notons μ_i^φ et μ_i^ψ les potentiels chimiques du constituant dans les deux phases. Alors, par un raisonnement analogue au précédent, à l'équilibre nous aurons :

$$dG = \mu_i^\varphi dn_i^\varphi + \mu_i^\psi dn_i^\psi = 0$$

pour une transformation telle que : $dn_i^\psi = -dn_i^\varphi$

donc :

$$\mu_i^\varphi = \mu_i^\psi$$

Dans un système en équilibre, chaque constituant a le même potentiel chimique dans toutes ses phases.

IV Fonctions de plusieurs variables homogènes de degré 1

Les grandeurs extensives comme U, H, S, G, F ont une propriété commune. Si on prend par exemple G décrite en variables P, T, n_i, n_j , nous avons pour tout $\lambda > 0$:

$$G(P, T, \lambda n_i, \lambda n_j) = \lambda G(P, T, n_i, n_j)$$

On dit que G est homogène de degré 1 par rapport aux variables n_i, n_j . Une conséquence est l'identité d'Euler, obtenue en dérivant par rapport à λ l'égalité ci-dessus et en faisant $\lambda = 1$:

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i + \sum_j \frac{\partial G}{\partial n_j} n_j = G$$

d'où :

$$G(P, T, n_i, n_j) = \sum_i \mu_i n_i + \sum_j \mu_j n_j$$

V Grandeurs molaires partielles

Reprenons la description d'un système physico-chimique en variables P, T, n_i , où n_i représente le nombre de moles d'un constituant (réactif ou produit) dans une phase donnée.

Soit X une grandeur extensive comme par exemple le volume ou l'énergie interne d'un système. On définit la grandeur partielle x_i relative à un constituant i par :

$$\bar{x}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_k \neq n_i}$$

VI Calcul des potentiels chimiques

Nous nous plaçons ici dans le cas où le potentiel électrostatique des différentes phases constituant le système chimique est nul.

1) Dépendance du potentiel chimique à la pression et à la température

Voyant l'enthalpie libre G d'un système comme une fonction de T, n_i , nous avons :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

Mais d'autre part, si nous considérons le système comme fermé (sans échange de matière avec l'extérieur) dans une évolution infinitésimale où il n'échange du travail que par les forces de pression, nous avons :

$$dG = d(U + P V - T S) = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

$$dU = T dS - p dV$$

donc :

$$dG = V dP - S dT$$

Il en résulte :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S$$

Sachant que le potentiel chimique du constituant i est :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{k \neq i}}$$

les relations de Schwarz (égalité des dérivées croisées) conduisent à :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T, n_{k \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{k \neq i}} = \bar{v}_i$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P, n_{k \neq i}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{k \neq i}} = -\bar{s}_i$$

Ce sont ces relations qui vont permettre de déterminer par intégration la forme du potentiel chimique.

2) Potentiel chimique d'un corps pur gazeux

Notons n le nombre de mole du gaz et voyons l'enthalpie libre G du système comme une fonction de P, T, n . Nous avons alors, en désignant par V_m le volume molaire :

$$V = n V_m$$

donc :

$$\bar{v} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{P, T} = V_m$$

Le volume partiel est donc le volume molaire. Donc :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

Cas d'un gaz parfait

Dans ce cas :

$$V_m = \frac{R T}{P}$$

Par intégration, on en déduit :

$$\mu(T, P) = R T \ln(P) + f(T)$$

Nous allons alors modifier cette formule en faisant référence à un état standard, état pour lequel le constituant est toujours gazeux avec un comportement de gaz parfait à une pression de référence qualifiée de pression standard et notée P^{std} qui sera dans la plupart des cas la pression atmosphérique normale ($P^{std} = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

Ainsi :

$$\mu(T, P^{std}) = R T \ln(P^{std}) + f(T)$$

Par différence membre à membre avec l'équation initiale, nous en déduisons :

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^{std}) + R T \ln\left(\frac{P}{P^{std}}\right)$$

Cas d'un gaz de Van der Waals

Dans ce cas :

3) Potentiel chimique d'un corps pur liquide ou solide

Le volume partiel est encore le volume molaire mais il peut être considéré comme constant dans la plupart des cas. Ainsi :

$$\mu = V_m P + f(T)$$

Or, le volume molaire pour un liquide ou un solide est généralement considéré comme négligeable devant sa valeur à l'état gazeux. Le terme $V_m P$ est alors négligé dans l'expression du potentiel chimique qui devient fonction de la température seulement.

4) Potentiel chimique d'un constituant gazeux dans un mélange idéal de gaz parfaits

Considérons un mélange de N gaz parfaits à la pression P et à la température T . Ce mélange comprenant n mole occupe un volume V . Nous allons déterminer son enthalpie libre en partant d'un système de même volume, température et pression, mais où chacun des gaz se trouve isolé dans un compartiment.

Notons pour le gaz d'indice i , isolé dans son compartiment à l'état initial :

n_i = nombre de mole

U_i = énergie interne

S_i = entropie

G_i = enthalpie libre

Enlevons les cloisons. Les différents gaz se mélangent alors pour occuper le volume V sous la même pression et la même température que dans l'état initial.

Or, dans cette transformation, il n'y a eu échange ni de travail, ni de chaleur avec le milieu extérieur, donc l'énergie interne n'a pas varié. Ainsi :

$$U = \sum_{i=1}^N U_i$$

En revanche, l'entropie du système a varié. Chaque gaz, passant d'un volume V_i au volume V voit son entropie augmenter et d'une quantité évaluable par une transformation isotherme réversible (donc au cours de laquelle $dU = 0$) :

$$\Delta S_i = \int \frac{\delta Q}{T} = \int \frac{dU + P dV}{T} = \int \frac{P dV}{T} = \int \frac{n_i R dV}{V} = n_i R \ln \left(\frac{V}{V_i} \right) = n_i R \ln \left(\frac{V}{V_i} \right)$$

Introduisons alors la pression partielle P_i du gaz i définie comme la pression qu'aurait ce gaz s'il occupait seul le volume V , autrement dit vérifiant, pour un gaz parfait :

$$P_i V = n_i R T$$

Nous en déduisons que :

$$P_i = \frac{n_i R T}{V} = \frac{n_i}{n} P$$

On définit alors la fraction molaire du gaz i dans le mélange par :

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

La pression partielle s'écrit alors :

$$P_i = x_i P$$

Une propriété immédiate s'en déduit :

$$\sum_{i=1}^N P_i = P$$

Nous avons en outre :

$$P_i V = n_i R T = P V_i$$

donc :

$$\frac{V}{V_i} = \frac{P}{P_i}$$

d'où :

$$\Delta S_i = -n_i R \ln \left(\frac{P_i}{P} \right) = -n_i R \ln (x_i)$$

Ainsi l'entropie du mélange est :

$$S = \sum_{i=1}^N (S_i + \Delta S_i)$$

L'enthalpie libre s'en déduit :

$$\begin{aligned} G &= U + P V - T S \\ &= \sum_{i=1}^N U_i + P \left(\sum_{i=1}^N V_i \right) - T \sum_{i=1}^N (S_i + \Delta S_i) \\ &= \sum_{i=1}^N (U_i + P V_i - T S_i) + R T \sum_{i=1}^N n_i \ln (x_i) \end{aligned}$$

Finalement :

$$G = \sum_{i=1}^N G_i + R T \sum_{i=1}^N n_i \ln(x_i)$$

Le potentiel chimique du constituant gazeux j dans le mélange peut alors être déterminé :

$$\begin{aligned} \mu_j &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} \\ &= \left(\frac{\partial G_j}{\partial n_j} \right)_{P, T} + R T \ln(x_j) + R T \sum_{i=1}^N n_i \times \frac{1}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial n_j} \\ &= \mu_j^{pur}(T, P^{std}) + R T \ln \frac{P}{P^{std}} + R T \ln(x_j) + n R T \sum_{i=1}^N \frac{\partial x_i}{\partial n_j} \end{aligned}$$

où $\mu_j^{pur}(T, P^{std})$ est le potentiel chimique du constituant gazeux i pur à la température T et à la pression de référence P^{std}

Or :

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1$$

donc :

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial x_i}{\partial n_j} = 0$$

d'où :

$$\begin{aligned} \mu_j(T, P, x_j) &= \mu_j^{pur}(T, P^{std}) + R T \ln \left(\frac{P}{P^{std}} \right) + R T \ln(x_j) \\ &= \mu_j^{pur}(T, P^{std}) + R T \ln \left(\frac{P_j}{P^{std}} \right) \end{aligned}$$

5) Potentiel chimique d'un constituant en phase liquide dans un mélange idéal

On appelle mélange idéal en phase liquide, un mélange de constituant tel que le potentiel chimique de chaque constituant j ait la même expression que celle d'un mélange de gaz parfaits, à savoir :

$$\mu_j(T, P, x_j) = \mu_j^{pur}(T, P) + R T \ln(x_j)$$

où $\mu_j^{pur}(T, P)$ est le potentiel chimique du constituant à l'état pur dans les mêmes conditions de température et de pression que le constituant dans le mélange.

On constate expérimentalement que c'est le cas lorsqu'un des constituants est le solvant et les autres les solutés en concentrations faibles (pour fixer les idées, inférieures à 1 mole par litre). Dans ce cas, le potentiel chimique d'un soluté j peut être exprimé à partir de sa concentration molaire c_j . En effet :

$$c_j = \frac{n_j}{V} = \frac{n x_j}{V}$$

Donc :

$$\mu_j(T, P, c_j) = \mu_j^{pur}(T, P) + R T \ln\left(\frac{V c_j}{n}\right)$$

Or, pour un liquide, V peut être considéré comme constant pour les transformations envisagées de même que n , les solutés étant en quantités négligeables devant le solvant. De plus, le potentiel chimique d'un liquide pur est très faiblement dépendant de la pression, si bien qu'on peut écrire :

$$\mu_j(T, c_j) \approx \mu_j^{pur}(T, P^{std}) + R T \ln\left(\frac{V}{n}\right) + R T \ln(c_j)$$

soit

$$\mu_j(T, c_j) = \mu_j(T, c^{std}) + R T \ln\left(\frac{c_j}{c^{std}}\right)$$

où c^{std} est généralement prise à 1 mole par litre.

6) Formulation générale du potentiel chimique

Les formules précédentes montrent que le potentiel chimique s'exprime sous une même forme, en faisant apparaître un terme a_i appelé activité du constituant i :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R T \ln(a_i)$$

avec :

- dans le cas d'un gaz parfait pur :

$$a_i = \frac{P}{p^{std}}$$

- dans le cas d'un mélange idéal de gaz parfaits

$$a_i = \frac{P_i}{p^{std}} = \frac{x_i P}{p^{std}}$$

- dans le cas d'un liquide ou d'un solide pur :

$$a_i = 1$$

- dans le cas d'un mélange idéal de liquides ou de solides :

$$a_i = x_i$$

- dans le cas d'un soluté dans un mélange idéal de liquides ou de solides

$$a_i = \frac{c_i}{c^{std}}$$

La formule générale reste alors valable dans les autres situations mais doit être corrigée en multipliant l'expression de l'activité obtenue dans les cas idéaux par un facteur γ_i .

VII Potentiels électro-chimiques

Nous nous plaçons ici dans le cas où des ions peuvent interagir au sein d'une même phase, ou bien en passant d'une phase à une autre, par exemple un ion métallique passant d'un électrolyte à l'électrode métallique baignant dans cet électrolyte.

Soit donc un système électro-chimique contenant un constituant ionique M^{z_i+} portant z_i charges élémentaires, par exemple, l'ion Zn^{2+} pour lequel $z_i = 2$

Si la phase dans laquelle se trouve l'ion M^{z_i+} est à l'équilibre thermodynamique et électrostatique, elle forme donc un volume équipotentiel de potentiel V_i .

Le potentiel V_i de la phase dans laquelle se trouvent les ions M^{z_i+} représente alors une variable d'état supplémentaire, qui doit être prise en compte dans l'évaluation de l'enthalpie libre et donc des potentiels chimiques. On parle alors de potentiels électrochimiques. Voyons comment les évaluer.

Supposons ainsi une transformation réversible ouverte, à température et pression constantes, dans laquelle la quantité d'ions M^{z_i+} varie de dn_i , tous les autres paramètres d'état restant fixés, alors la charge du milieu varie de :

$$dq_i = z_i dn_i F$$

où F est la charge électrique d'1 mole de charges élémentaire, appelée Faraday et valant :

$$F = 1,602 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} \approx 96\,500 \text{ C}$$

Décomposons la transformation en imaginant, toujours de façon isobare et isotherme, qu'on commence par faire passer la phase du potentiel V_i au potentiel nul sans variation de la quantité d'ions M^{z_i+} , puis on fait varier cette dernière à potentiel nul et enfin on fait passer la phase du potentiel nul à V_i . Toutes les transformations étant supposées réversibles, nous avons :

$$dG = \Delta G_1 + dG_2 + \Delta G_3$$

ΔG_1 est la variation d'enthalpie libre de la première transformation. Elle est égale au travail que le système, formé par la phase, échange avec l'extérieur pour passer du potentiel V_i au potentiel nul. Ce travail doit s'opposer au travail de la force électrostatique et vaut :

$$\Delta G_1 = -q_i (V_i - 0) = -q_i V_i$$

Le signe moins traduit que le système fournit du travail à l'extérieur.

dG_2 est la variation d'enthalpie libre en l'absence de potentiel et est calculée par les formules établies aux chapitres précédents, à savoir :

$$dG_2 = \left(\mu_i^0(T) + R T \ln(a_i) \right) dn_i$$

où a_i est l'activité chimique de l'ion M^{z_i+} dans sa phase (généralement égale à sa concentration molaire pour un ion en solution de faible concentration)

ΔG_3 est la variation d'enthalpie libre de la troisième transformation. Elle est égale au travail que le système formé par la phase échange avec l'extérieur pour passer du potentiel 0 au potentiel V_i . Ce travail doit s'opposer au travail de la force électrostatique et vaut :

$$\Delta G_3 = -(q_i + dq_i) (0 - V_i) = (q_i + dq_i) V_i$$

Le signe plus traduit que le système absorbe du travail à l'extérieur lors de cette transformation.

Ainsi :

$$dG = \left(\mu_i^0(T) + R T \ln(a_i) \right) dn_i + dq_i V_i$$

soit :

$$dG = \left(\mu_i^0(T) + R T \ln(a_i) \right) dn_i + z_i F V_i dn_i$$

D'où le potentiel électrochimique de l'ion M^{z_i+} dans sa phase :

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R T \ln(a_i) + z_i F V_i$$

Supposons alors que l'ion M^{z_i+} puisse être échangé entre deux phases, par exemple, en biologie, les deux phases liquides constituées par le milieu intra-cellulaire et le milieu extra-cellulaire.

Notons μ_i^1 et μ_i^2 les potentiels électrochimiques de l'ion dans les deux phases de potentiels électrostatiques respectifs V_i^1 et V_i^2 . Alors à l'équilibre, on a :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2$$

soit :

$$\mu_i^{1,0}(T) + R T \ln(a_i^1) + z_i F V_i^1 = \mu_i^{2,0}(T) + R T \ln(a_i^2) + z_i F V_i^2$$

Ainsi :

$$V_i^2 - V_i^1 = \frac{\mu_i^{1,0}(T) - \mu_i^{2,0}(T)}{z_i F} + \frac{R T}{z_i F} \ln\left(\frac{a_i^1}{a_i^2}\right)$$

Il apparaît donc une différence de potentiel entre les deux phases, appelée différence de potentiel interfaciale.

Si on note, les potentiels purement chimiques (c'est-à-dire en l'absence de potentiel électrostatique) :

$$\mu_i^{chim 1} = \mu_i^{1,0}(T) + R T \ln(a_i^1)$$

$$\mu_i^{chim 2} = \mu_i^{2,0}(T) + R T \ln(a_i^2)$$

Alors la différence de potentiel interfaciale s'écrit :

$$V_i^2 - V_i^1 = \frac{\mu_i^{chim 1} - \mu_i^{chim 2}}{z_i F}$$

Autrement dit, la différence de potentiel interfaciale n'apparaît que s'il y a une différence de potentiel chimique.

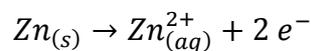
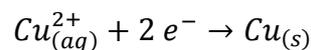
Un autre exemple où apparaît cette différence de potentiel interfaciale est l'électrode de verre qui est un des éléments composant un pH-mètre. Elle est constituée d'une fine membrane de verre séparant deux milieux de pH différents, pouvant échanger l'ion H^+ . Nous reviendrons sur son emploi dans le fichier consacré à l'oxydoréduction.

VII Potentiels de Nernst

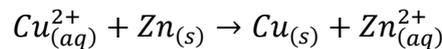
Considérons une réaction chimique où un échange d'électrons peut s'opérer d'un constituant à un autre, ce que l'on appelle une réaction d'oxydoréduction. Nous allons commencer par étudier celui d'une réaction simple comme celle se produisant dans une pile Daniell (voir fichier sur l'oxydo-réduction) avant de généraliser

1) Pile Daniell

Les réactions qui s'opèrent dans les deux demi-piles sont les suivantes :



Le bilan de ces équations est :



Considérons une évolution spontanée faisant évoluer, de manière irréversible, le degré d'avancement de $dx > 0$.

Nous avons une variation d'enthalpie libre, qui s'exprime d'une part par :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial n_{Cu_{(s)}}} dx + \frac{\partial G}{\partial n_{Zn_{(aq)}^{2+}}} dx - \frac{\partial G}{\partial n_{Cu_{(aq)}^{2+}}} dx - \frac{\partial G}{\partial n_{Zn_{(s)}}} dx$$

Soit, en faisant apparaître les potentiels électrochimiques des divers constituants :

$$dG = \mu_{Cu_{(s)}} dx + \mu_{Zn_{(aq)}^{2+}} dx - \mu_{Cu_{(aq)}^{2+}} dx - \mu_{Zn_{(s)}} dx$$

$$dG = \left(\mu_{Cu_{(s)}} + \mu_{Zn_{(aq)}^{2+}} - \mu_{Cu_{(aq)}^{2+}} - \mu_{Zn_{(s)}} \right) dx$$

Soit

$$dG = \Delta G_r dx$$

où :

$$\Delta G_r = \mu_{Cu(s)} + \mu_{Zn(aq)^{2+}} - \mu_{Cu(aq)^{2+}} - \mu_{Zn(s)}$$

est l'enthalpie libre électrochimique de réaction. Le critère d'évolution spontanée est conservée avec cette définition, sauf que la réaction peut cette fois-ci échanger du travail avec l'extérieur, ce qui est le principe d'une pile.

Or, en utilisant les formules établies pour les potentiels électro-chimiques, nous avons :

$$\mu_{Cu(s)} = \mu_{Cu(s)}^0(T) + R T \ln(a_{Cu(s)})$$

$$\mu_{Zn(aq)^{2+}} = \mu_{Zn(aq)^{2+}}^0(T) + R T \ln(a_{Zn(aq)^{2+}}) + 2 F V_{Zn(aq)^{2+}}$$

où $V_{Zn(aq)^{2+}}$ est le potentiel électrostatique de la solution où se trouve l'ion $Zn(aq)^{2+}$

$$\mu_{Cu(aq)^{2+}} = \mu_{Cu(aq)^{2+}}^0(T) + R T \ln(a_{Cu(aq)^{2+}}) + 2 F V_{Cu(aq)^{2+}}$$

où $V_{Cu(aq)^{2+}}$ est le potentiel électrostatique de la solution où se trouve l'ion $Cu(aq)^{2+}$

$$\mu_{Zn(s)} = \mu_{Zn(s)}^0(T) + R T \ln(a_{Zn(s)})$$

Si de plus, les deux solutions contenant les ions $Cu(aq)^{2+}$ et $Zn(aq)^{2+}$ sont en contact électrique (utilisation d'une paroi poreuse perméable aux ions ou création d'un pont salin) alors elles forment à l'équilibre un même volume équipotentiel et on a :

$$V_{Zn(aq)^{2+}} = V_{Cu(aq)^{2+}}$$

auquel cas, en posant :

$$\Delta G_r^0(T) = \mu_{Cu(s)}^0(T) + \mu_{Zn(aq)^{2+}}^0(T) - \mu_{Cu(aq)^{2+}}^0(T) - \mu_{Zn(s)}^0(T)$$

quantité appelée enthalpie libre électrochimique standard de réaction, nous avons :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0(T) + R T \ln\left(\frac{a_{Cu(s)} \times a_{Zn(aq)^{2+}}}{a_{Cu(aq)^{2+}} \times a_{Zn(s)}}\right)$$

On définit alors le quotient de réaction par :

$$Q = \frac{a_{Cu(s)} \times a_{Zn(aq)^{2+}}}{a_{Cu(aq)^{2+}} \times a_{Zn(s)}}$$

Evaluons d'autre part dG par une transformation imaginaire réversible. Pour ce faire, nous relierons à l'aide d'un conducteur les deux milieux métalliques formés par le cuivre et le zinc mais en imaginant un opérateur extérieur (ce pourrait être une pile branchée en opposition) qui exerce une force s'opposant aux forces intérieures, afin que les électrons se

déplacent d'une électrode à l'autre sans prendre d'énergie cinétique. Pour un degré d'avancement x , une des demi équation associé à l'équation bilan donne le nombre de moles d'électrons transférés :

$$dn_{e^-} = 2 dx$$

donc la charge transférée :

$$dq = F dn_{e^-} = - 2 F dx$$

et le travail des forces intérieures au système, pour faire passer cette charge du potentiel de l'électrode de zinc V_{Zn} au potentiel de l'électrode de cuivre V_{Cu}

$$\delta W^{int} = dq (V_{Zn} - V_{Cu}) = - 2 F (V_{Zn} - V_{Cu}) dx$$

D'où le travail de l'opérateur virtuel :

$$\delta W^{op} = -\delta W^{int} = - 2 F (V_{Cu} - V_{Zn}) dx$$

En faisant apparaitre la force électromotrice de la pile, par définition :

$$E = V_{Cu} - V_{Zn}$$

Cela s'écrit finalement :

$$\delta W^{op} = - 2 F E dx$$

Or l'opérateur virtuel ayant effectué un travail réversible, nous avons également :

$$dG = \delta W^{op}$$

d'où la relation :

$$\Delta G_r dx = - 2 F E dx$$

Soit :

$$E = - \frac{\Delta G_r}{2 F} = - \frac{\Delta G_r^0(T)}{2 F} + \frac{R T}{2 F} \ln(Q)$$

ce qui, pour des ions en faible concentrations, conduit à :

$$E = - \frac{\Delta G_r^0(T)}{2 F} + \frac{R T}{2 F} \ln \left(\frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \right)$$

L'équilibre est alors atteint lorsque $E = 0$. On a alors :

$\left(\frac{[Zn_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^{2+}]} \right)_{\text{équilibre}} = e^{-\frac{\Delta G_r^0(T)}{R T}}$
--

Reprenons l'expression de ΔG_r en séparant ce qui concerne les constituants intervenants dans les demi-équations

$$\Delta G_r = \left(\mu_{Cu(s)} - \mu_{Cu(aq)^{2+}} \right) - \left(\mu_{Zn(s)} - \mu_{Zn(aq)^{2+}} \right)$$

L'expression donnant la force électromotrice s'écrit alors :

$$E = \left(\frac{\mu_{Cu(s)} - \mu_{Cu(aq)^{2+}}}{2 F} \right) - \left(\frac{\mu_{Zn(s)} - \mu_{Zn(aq)^{2+}}}{2 F} \right)$$

Nernst a alors défini le potentiel d'électrode des couples $(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)})$ et $(Zn_{(aq)}^{2+}, Zn_{(s)})$ par :

$$E(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) = \frac{\mu_{Cu(s)} - \mu_{Cu(aq)^{2+}}}{2 F}$$

$$E(Zn_{(aq)}^{2+}, Zn_{(s)}) = \frac{\mu_{Zn(s)} - \mu_{Zn(aq)^{2+}}}{2 F}$$

La formule devient pour la force électromotrice :

$$E = E(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) - E(Zn_{(aq)}^{2+}, Zn_{(s)})$$

Nous retiendrons que la force électromotrice (soit la tension entre les deux électrodes métalliques) est égale à la différence de potentiel d'électrodes.

Nernst a également défini les potentiels standards d'électrode par :

$$E^0(Cu_{(aq)}^{2+}, Cu_{(s)}) = \frac{\mu_{Cu(s)}^0(T) - \mu_{Cu(aq)^{2+}}^0(T)}{2 F}$$

$$E^0(Zn_{(aq)}^{2+}, Zn_{(s)}) = \frac{\mu_{Zn(s)}^0(T) - \mu_{Zn(aq)^{2+}}^0(T)}{2 F}$$

Ils ne dépendent que de la température.

Les potentiels d'électrode deviennent :

$$E(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) = E^0(\text{Cu}_{(aq)}^{2+}, \text{Cu}_{(s)}) + \frac{R T}{2 F} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{Cu}_{(aq)}^{2+}}}{a_{\text{Cu}_{(s)}}} \right)$$

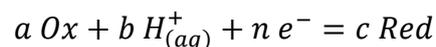
$$E(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) = E^0(\text{Zn}_{(aq)}^{2+}, \text{Zn}_{(s)}) + \frac{R T}{2 F} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{Zn}_{(aq)}^{2+}}}{a_{\text{Zn}_{(s)}}} \right)$$

Ce sont les formules de Nernst, qui vont se généraliser à des réactions électrochimiques quelconques.

2) Réactions électrochimique générale

Le raisonnement précédent s'étend sans difficulté à une réaction générale où il y a échange d'électrons entre constituants (réaction d'oxydo-réduction) sauf qu'il faut tenir compte des coefficients stoechiométriques et de l'éventuelle contribution d'autres constituants n'échangeant pas d'électrons mais intervenant dans les demi-réactions (comme $H_{(aq)}^+$ par exemple).

Les demi-réaction prennent alors des formes générales suivantes (avec éventuellement présence d'autres intervenant, voir l'exemple 2 décrit plus loin) :



Le potentiel de Nersnt est alors :

$$E(\text{Ox}, \text{Red}) = E_T^0(\text{Ox}, \text{Red}) + \frac{R T}{n F} \text{Ln} \left(\frac{a_{\text{Ox}}^a}{a_{\text{Red}}^c a_{H_{(aq)}^+}^b} \right)$$

Le potentiel standard $E_T^0(\text{Ox}, \text{Red})$ fait l'objet de mesures expérimentales, pour lesquelles la solution est à pH nul ($a_{H_{(aq)}^+} = [H_{(aq)}^+] = 1$)

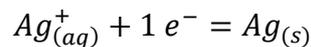
Traitons deux exemples, pour montrer la validité de la formule :

Exemple 1 : réaction électrochimique mettant en œuvre les couples $(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)})$ et $(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+})$ dans une pile.

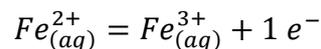
La pile est constituée d'une électrode dit de premier type, constituée d'une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant l'ion argent (du nitrate d'argent par exemple), et d'une électrode de troisième type, constituée par une électrode inoxydable (en platine généralement) plongeant dans une solution contenant l'ion ferreux $Fe_{(aq)}^{2+}$ et l'ion ferrique $Fe_{(aq)}^{3+}$

Les demi équations traduisant les réactions se produisant aux électrodes sont :

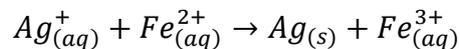
- à l'électrode d'argent (anode), une réduction:



- à l'électrode de platine (cathode), une oxydation



Le bilan réactionnel est :



Il s'agit bien d'une oxydoréduction car il y a échange d'électrons entre constituants de la pile.

La tension à vide E de cette pile (ou force électromotrice) est donnée, comme dans le cas de la pile Daniell, par la relation :

$$E = - \frac{\Delta G_r}{1 F}$$

avec, en rappelant la définition de l'enthalpie libre de réaction, en fonction des potentiels électrochimiques :

$$\Delta G_r = \mu_{Ag_{(s)}} + \left(\mu_{Fe_{(aq)}^{3+}} + 3 F V_{sol2} \right) - \left(\mu_{Ag_{(aq)}^+} + F V_{sol1} \right) - \left(\mu_{Fe_{(aq)}^{2+}} + 2 F V_{sol2} \right)$$

où V_{sol1} et V_{sol2} désignent respectivement les potentiels de la solution de nitrate d'argent et de la solution d'ions ferreux–ions ferriques, séparées par une paroi poreuse.

V_{sol1} étant généralement peu différent de V_{sol2} , la paroi poreuse permettant une migration d'ions assurant un équilibre électrique mettant les deux solutions au même potentiel à

l'équilibre, nous en déduisons que l'enthalpie de réaction ne dépend que des potentiels chimiques purs, soit :

$$\Delta G_r = \mu_{Ag(s)} + \mu_{Fe_{(aq)}^{3+}} - \mu_{Ag_{(aq)}^+} - \mu_{Fe_{(aq)}^{2+}}$$

D'où la force électromotrice :

$$E = \frac{\mu_{Ag_{(aq)}^+} - \mu_{Ag(s)}}{1 F} - \frac{\mu_{Fe_{(aq)}^{2+}} - \mu_{Fe_{(aq)}^{3+}}}{1 F}$$

Cette expression conduit à définir le potentiel de Nernst pour chaque couple :

$$E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = \frac{\mu_{Ag_{(aq)}^+} - \mu_{Ag(s)}}{1 F} = \frac{\mu_{Ag_{(aq)}^+}^0(T) - \mu_{Ag(s)}^0(T)}{1 F} + \frac{R T}{1 F} \ln \left(\frac{a_{Ag_{(aq)}^+}}{a_{Ag(s)}} \right)$$

Soit en définissant le potentiel standard :

$$E^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = \frac{\mu_{Ag_{(aq)}^+}^0(T) - \mu_{Ag(s)}^0(T)}{1 F}$$

$$E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = E^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) + \frac{R T}{1 F} \ln \left(\frac{a_{Ag_{(aq)}^+}}{a_{Ag(s)}} \right)$$

La solution de nitrate d'argent pouvant être généralement considérée comme idéale (le sel y est en soluté), l'activité de l'ion argent peut être prise à sa concentration. L'activité de l'argent dans la phase solide étant 1, il vient :

$$E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = E^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) + \frac{R T}{1 F} \ln([Ag_{(aq)}^+])$$

De même :

$$E(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+}) = E^0(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+}) + \frac{R T}{1 F} \ln \left(\frac{[Fe_{(aq)}^{3+}]}{[Fe_{(aq)}^{2+}]} \right)$$

Ainsi :

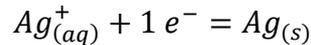
$$E = E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) - E(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+})$$

Exemple 2 :

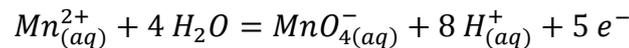
Réalisons une pile avec le couple $(Ag^+_{(aq)}, Ag_{(s)})$ et le couple (MnO_4^-, Mn^{2+})

Les demi équations traduisant les réactions se produisant aux électrodes sont :

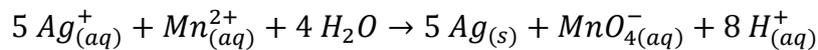
- à l'électrode d'argent (anode), une réduction :



- à l'électrode de platine (cathode), une oxydation



Le bilan réactionnel est :



Il s'agit bien d'une oxydoréduction car il y a échange d'électrons entre constituants de la pile.

La tension à vide E de cette pile (ou force électromotrice) est donnée, comme dans le cas de la pile Daniell, par la relation :

$$E = - \frac{\Delta G_r}{5 F}$$

avec, en rappelant la définition de l'enthalpie libre de réaction, en fonction des potentiels électrochimiques :

$$\begin{aligned} \Delta G_r = & 5 \mu_{Ag_{(s)}} + (\mu_{Mn^{2+}_{(aq)}} + 2 F V_{sol2}) + 4 \mu_{H_2O} - (5 \mu_{Ag^+_{(aq)}} + 5 F V_{sol1}) \\ & - (\mu_{MnO_4^-_{(aq)}} - F V_{sol2}) - 8 (\mu_{H^+_{(aq)}} + F V_{sol2}) \end{aligned}$$

où V_{sol1} et V_{sol2} désignent respectivement les potentiels de la solution de nitrate d'argent et de la solution d'ions permanganate-ions manganèse, séparées par une paroi poreuse.

En considérant $V_{sol1} = V_{sol2}$, l'enthalpie libre de réaction s'évalue à partir des potentiels purement chimiques :

$$\Delta G_r = 5 \mu_{Ag_{(s)}} + \mu_{Mn^{2+}_{(aq)}} + 4 \mu_{H_2O} - 5 \mu_{Ag^+_{(aq)}} - \mu_{MnO_4^-_{(aq)}} - 8 \mu_{H^+_{(aq)}}$$

Ainsi :

$$E = \frac{\mu_{Ag^+_{(aq)}} - \mu_{Ag_{(s)}}}{F} - \frac{\mu_{MnO_4^-_{(aq)}} + 8 \mu_{H^+_{(aq)}} - \mu_{Mn^{2+}_{(aq)}}}{5 F}$$

On définit là encore les potentiels de Nernst :

$$E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) = \frac{\mu_{Ag_{(aq)}^+} - \mu_{Ag_{(s)}}}{F} = E^0(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) + \frac{RT}{1F} \ln([Ag_{(aq)}^+])$$

$$E(MnO_{4(aq)}^-, Mn_{(aq)}^{2+}) = \frac{\mu_{MnO_{4(aq)}^-} + 8\mu_{H_{(aq)}^+} - \mu_{Mn_{(aq)}^{2+}}}{5F}$$

$$= E^0(MnO_{4(aq)}^-, Mn_{(aq)}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln\left(\frac{a_{MnO_{4(aq)}^-} \times (a_{H_{(aq)}^+})^8}{a_{Mn_{(aq)}^{2+}}}\right)$$

Soit, en remplaçant les activités par les concentrations pour des ions en solution (concentrations pas trop fortes)

$$E(MnO_{4(aq)}^-, Mn_{(aq)}^{2+}) = E^0(MnO_{4(aq)}^-, Mn_{(aq)}^{2+}) + \frac{RT}{5F} \ln\left(\frac{[MnO_{4(aq)}^-] \times [H_{(aq)}^+]^8}{[Mn_{(aq)}^{2+}]}\right)$$

La force électromotrice de la pile est alors :

$$E = E(Ag_{(aq)}^+, Ag_{(s)}) - E(MnO_{4(aq)}^-, Mn_{(aq)}^{2+})$$

Il est à noter qu'elle dépend de la concentration en ion $H_{(aq)}^+$ donc du pH de la solution d'ions permanganate-ions manganèse.