

grandeurs thermodynamiques standard ($P_0 = 1 \text{ bar}$) $d\Delta X_{298}^0 / d\xi = \Delta_r X_{298}^0$

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298,i}^0 \quad d(\Delta_r H_T^0) = \Delta_r C_p^0 dT \quad \Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{m,298,i}^0 \quad d(\Delta_r S_T^0) = \Delta_r C_p^0 \frac{dT}{T} \quad \Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298,i}^0 \quad d(\Delta_r G_T^0) = -\Delta_r S^0 dT \quad \Delta_r G_T^0 = \Delta_r G_{298}^0 + \int_{298}^T -\Delta_r S^0 dT$$

relation avec la constante d'équilibre

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0 = -RT \ln(K_T^0)$$

Loi de Vant' Hoff $\frac{d \ln(K_T^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$

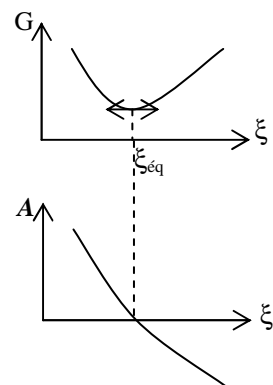
Loi de Gibbs - Helmholtz $\frac{d\left(\frac{\Delta_r G_T^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_T^0}{T^2}$

affinité chimique

$$\mathbf{A} = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{P,T} = -\Delta_r G_T^0 - RT \ln(Q_r) = RT \ln\left(\frac{K_T^0}{Q_r}\right)$$

avec $Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i}$ quotient réactionnel ou fonction des activités
(quelquefois noté Π_r)

lois de déplacement des équilibres chimiques :
pour une évolution spontanée : $dG \leq 0$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{si } A > 0, d\xi > 0, \text{ donc évolution dans le sens } \rightarrow \text{ et } Q_r < K_T^0 & 1 \\ \text{si } A < 0, d\xi < 0, \text{ donc évolution dans le sens } \leftarrow \text{ et } Q_r > K_T^0 & 2 \\ \text{si } A = 0, d\xi = 0, \text{ équilibre chimique} & Q_r = K_T^0 \end{cases}$$


enthalpie libre et potentiel chimique

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i G_{i,m} \quad \mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

$$G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i(T, P) \quad dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dG = -S dT + V dP - T d\sigma$$

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

relation de Gibbs-Duheim : $\sum_i n_i d\mu_i = -S dT + V dP$ $\sum_i \mu_i dn_i = -T d\sigma$

variation du potentiel chimique avec la pression et la température :

$$\mu(P, T_0) - \mu(P_0, T_0) = \int_{P_0}^P V_m dP$$

$$\mu(P_0, T) - \mu(P_0, T_0) = - \int_{T_0}^T S_m^0(T) dT$$

tableau des potentiels chimiques et des activités :

cas envisagé :	potentiel chimique	activité
mélange idéal de gaz parfaits	$\mu_{T,i} = \mu_{T,i}^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)$	$a_i = \frac{P_i}{P_0}$
gaz réel	$\mu_{T,i} = \mu_{T,i}^0 + RT \ln \left(\gamma_i \frac{P_i}{P_0} \right)$	$a_i = \gamma_i \frac{P_i}{P_0}$
soluté très dilué ($c < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)	$\mu_{T,i} = \mu_{T,i}^0 + RT \ln \left(\frac{C_i}{C_0} \right)$	$a_i = \frac{C_i}{C_0}$
soluté concentré	$\mu_{T,i} = \mu_{T,i}^0 + RT \ln \left(\gamma_i \frac{C_i}{C_0} \right)$	$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0}$
mélange	$\mu_{T,i} = \mu_{T,i}^0 + RT \ln(x_i)$	$a_i = x_i$
solvants	$\mu_T = \mu_T^0$	$a_i = 1$
solides (pressions voisines de P_0)	$\mu_T = \mu_T^0$	$a_i = 1$
solides (pressions $\gg P_0$)	$\mu(P, T_0) = \mu^0(T_0) + \int_{P_0}^P V_m dP$	$a_i \neq 1$

l'équilibre chimique

affinité chimique (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $A = -\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,P} = -\Delta_r G_T^P$

relation entre affinité et création d'entropie : $dG_{T,P} = -Td\sigma = -Ad\xi$ $A = T\left(\frac{d\sigma}{d\xi}\right)_{T,P}$

quotient réactionnel $Q_r^0 = K_T^0$ définie par $\Delta_r G_T^0 = -RTLnK_T^0$

l'affinité s'écrit $A = -\Delta_r G_T^0 - RTLnQ_r^0$ soit $A = RTLn\frac{K_T^0}{Q_r^0}$

évolution d'un système chimique hors équilibre: la relation $A = RTLn\frac{K_T^0}{Q_r^0}$ permet d'écrire :

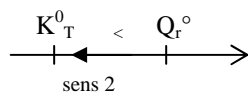
si $Q_r^0 < K_T^0$, l'affinité est positive or $A = T\left(\frac{d\sigma}{d\xi}\right)_{T,P}$ donc $d\xi > 0$, réaction dans le sens $\xrightarrow{1}$

si $Q_r^0 > K_T^0$, l'affinité est négative or $A = T\left(\frac{d\sigma}{d\xi}\right)_{T,P}$ donc $d\xi < 0$, réaction dans le sens $\xleftarrow{2}$

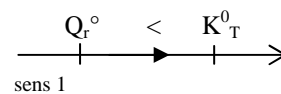
si $Q_r^0 = K_T^0$, l'affinité est nulle donc $d\xi = 0$, cette fois on est à l'équilibre chimique

lois de déplacement des équilibres chimiques

$$dG \leq 0 \Rightarrow \begin{cases} \text{si } A > 0, d\xi > 0, \text{ donc évolution dans le sens } \xrightarrow{1} \\ \text{si } A < 0, d\xi < 0, \text{ donc évolution dans le sens } \xleftarrow{2} \\ \text{si } A = 0, d\xi = 0, \text{ équilibre chimique } \quad Q_r^0 = K_T^0 \end{cases}$$



et



loi de Van'tHoff: une augmentation de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique (qui en absorbant de la chaleur, tend à s'opposer à l'élévation de température), et réciproquement.

loi de Lechatelier : lors d'une augmentation de pression à température constante, la réaction s'effectue dans le sens qui conduit à une diminution du nombre de moles, jusqu'à un nouvel état d'équilibre. (et réciproquement).

en solution aqueuse: l'addition d'un constituant en faible quantité, conduit généralement à la réaction qui consomme ce constituant.