

Formulaire

Outil mathématique

- Différentielle : $df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$
- Calcul différentiel : $d(\alpha f) = \alpha df$ $d(f + g) = df + dg$ $d(f \times g) = f dg + g df$
- Différentielle totale : $X dx + Y dy = d\psi$ si $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$ sinon $X dx + Y dy = \delta\psi$
- Sur un parcours fermé : $\oint d\phi = 0$ alors que $\oint \delta\psi \neq 0$

Premier principe pour un système fermé

- Variation d'énergie interne : $dU + d\mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_p = \delta Q + \delta W_{\text{dissipatives}} + \delta W_{\text{utile}} - P_{\text{ext}} dV$
- U est une fonction d'état : $\oint dU = 0$ mais $\oint \delta W \neq 0$
- Première loi de Joule : $dU = C_v dT$ pour un gaz parfait
- Enthalpie : $H = U + pV \Rightarrow dH = C_p dT$ pour un gaz parfait
- Relation de Mayer : $C_p - C_v = nR \Rightarrow C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$
- Pour une phase condensée : $dU = dH = C dT$
- Corps pur : $H^*(T, p, n_i) = n_i \times H_{mi}^*(T, p) \leftarrow$ enthalpie molaire du corps pur
- H est indépendant de p : $\frac{\partial H}{\partial p} \simeq 0 \Rightarrow H_{mi}^*(T, p) = H_{mi}^0(T)$ pour un état de référence.
- Capacité thermique massique : $dH_{mi}^* = C_{p mi}^* dT$

Deuxième principe pour un système fermé

- Définition de l'entropie : $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$
- Expression différentielle du deuxième principe : $dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_{\text{créée}}$ où $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$
- Inégalité de Clausius : $\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \geq 0$

Fonction enthalpie libre

- Définition : $G \triangleq H - TS \Rightarrow dG = V dp - S dT - T \delta S_{\text{irr}} + \delta W'$
- Identité thermodynamique : $dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$ ou encore : $dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$
- Identités fondamentales : $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ et $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- À température et pression constantes :
si $\delta W' = 0$: $dG = -T \delta S_{\text{irr}} \rightarrow$ évolution du système vers le minimum de G
si $\delta S_{\text{irr}} = 0$: $dG = \delta W'$ (exemple d'une pile)

Grandeurs molaires

- Notations et définitions de grandeurs molaires :
d'un corps pur : $\psi_{mi}^*(T) \triangleq \frac{\psi_i^*}{n_i}$ et dans un mélange : $\psi_{mi}(T, p, n_j) \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i}$
d'un corps pur : $\psi_{mi}^*(T) \triangleq \frac{\psi_i^*}{n_i}$ et dans un mélange : $\psi_{mi}(T, p, n_j) \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i}$
- Pour une grandeur extensive : $X(T, p, n_j) = \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_i \neq i} n_i = \sum_i X_{mi}(T, p, n_j) \times n_i$
- Un mélange idéal se comporte comme un ensemble de sous-systèmes sans interaction les uns avec les autres. Dans un tel mélange :

$$H_{mi}(T, p, n_j) \simeq H_{mi}^0(T) \quad U_{mi}(T, p, n_j) \simeq U_{mi}^0(T) \quad C_{pmi}(T, p, n_j) \simeq C_{pmi}^0$$

- Attention : $S_{mi}(T, p, n_j) \neq S_{mi}^*(T, p)$ et $G_{mi}(T, p, n_j) \neq G_{mi}^*(T, p)$
- Dans un mélange idéal :

$$H = \sum_{i=1}^N n_i H_{mi}^0(T)$$

$$U = \sum_{i=1}^N n_i U_{mi}^0(T)$$

$$C_p = \sum_{i=1}^N n_i C_{pmi}^0$$

$$S = \sum_{i=1}^N n_i S_{mi}(T, p, n_j)$$

$$G = \sum_{i=1}^N n_i G_{mi}(T, p, n_j) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i(T, p, n_j)$$

Potentiel chimique

- Définition : $\mu_i \triangleq G_{mi}(T, p, n_j)$
- Mélange idéal de liquides : $\mu_i = \mu_i^0(T) + V_{mi}^*(p - P_0) + RT \ln x_i \Rightarrow \mu_i \simeq \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$
- Mélange idéal de gaz : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{P_0}\right)$
- Dans un mélange idéal : $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$ où a_i est l'activité :
 - d'un gaz : $a_i = x_i \frac{p}{p_0} = \frac{n_i}{n_{\text{gaz total}}} \frac{p}{p_0}$ avec $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
 - d'un soluté : $a_i = \frac{C_i}{C_0}$ où $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - d'une phase condensée : $a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total dans la phase}}}$

Changements d'état

Les définitions sont fournies avec l'exemple de la fusion :



mais elles peuvent être généralisées aux autres changements d'état :



- Chaleur et entropie de changement d'état : $X_{\text{(sol)}} \rightarrow X_{\text{(liq)}} :$

$$\Delta H(T) = d\xi \times \Delta_{\text{fus}} H^0(T)$$

$$\Delta S(T) = d\xi \times \Delta_{\text{fus}} S^0(T) \leftarrow \text{(hors programme)}$$

- Relation entre enthalpie standard et entropie standard de fusion, à la température T_{fus} de fusion :

$$\Delta_{\text{fus}} S^0(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} \text{(hors programme)}$$

- À l'équilibre entre deux phases, les potentiels chimiques des deux phases sont égaux :

$$\mu(X_{\text{(sol)}}) = \mu(X_{\text{(liq)}}) \text{ si équilibre } X_{\text{(sol)}} \rightleftharpoons X_{\text{(liq)}}$$

- Chaleur latente :

$$dH_{\text{fus}} = \delta Q_p = \Delta_{\text{fus}} H^0 d\xi = L_{\text{fus}} dm$$

- Relation de Clapeyron (hors programme) : $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fus}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^0}{T_{\text{fus}} \times \Delta_{\text{fus}} V_m^*}$ où $\Delta_{\text{fus}} V_m^* = V_{m,\text{liq}}^* - V_{m,\text{sol}}^*$

Réactions chimiques

- Opérateur de Lewis : $\Delta_r \psi \triangleq \left(\frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right)_{T,p}$ et $\Delta_r \psi^0 \triangleq \left(\frac{\partial \psi^0}{\partial \xi}\right)_{T,p^0}$

- Grandeurs standard de réaction à $T_0 = 298 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(T_0) &= \sum_{i=1}^N \tau_i \Delta_{\text{formation}} H_i^0(T_0) \\ \Delta_r G^0(T_0) &= \sum_{i=1}^N \tau_i \Delta_{\text{formation}} G_i^0(T_0) \\ \Delta_r C_p^0 &= \sum_{i=1}^N \tau_i C_{p,i,\text{molaire}}^0 \\ \Delta_r S^0(T_0) &= \sum_{i=1}^N \tau_i S_i^0 \end{aligned}$$

- État standard de référence = état le plus stable dans lequel se trouve un corps pur, simple, à pression standard p_0 (par exemple : $\text{O}_{2(\text{gaz})}$ à 25°C mais pas $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$).
- Réaction de formation de X_i : équation d'une réaction où X_i est le seul produit (avec $\tau_i = 1$) à partir d'états standard de référence. Exemple : $\text{H}_{2(\text{gaz})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{liq})} = \text{H}_2\text{O}$
- Effets thermiques d'une réaction :

$$\delta Q_p = dH = \Delta_r H^0 d\xi + C_p^0 dT$$

$$\delta Q_V = dU = \Delta_r U^0 d\xi + C_V^0 dT \text{ où } \Delta_r U^0 = \Delta_r H^0 - RT \sum_{i,\text{gaz}} \tau_i \text{(hors programme)}$$

Grandeurs de réaction et température

- Enthalpie libre de réaction : $\Delta_r G = RT \ln \left[\frac{Q}{K^0(T)} \right]$

- Influence de la température : $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(T) - T \times \Delta_r S^0(T)$
- Approximation d'Ellingham :

$$\begin{cases} \Delta_r H^0 \simeq \text{cte} \\ \Delta_r S^0 \simeq \text{cte} \end{cases} \Rightarrow \Delta_r G^0(T) \simeq \Delta_r H^0(T_0) - T \times \Delta_r S^0(T_0)$$

Équilibres chimiques

- Équation de la réaction : $\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots + \nu_r X_r \xrightleftharpoons{2} \nu_{r+1} X_{r+1} + \dots + \nu_N X_N$
- Constante d'équilibre :

$$K^0(T) \triangleq \exp \left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right) \Leftrightarrow \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

- Quotient de réaction : $Q \triangleq \prod_{i=1}^N a_i^{\tau_i}$

- Si l'équilibre est établi : $K^0(T) = Q_{\text{équilibre}}$

- Relation de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$

- Combinaison linéaire de réactions :

$$R = a R_a + b R_b \Rightarrow K^0 = (K_a^0)^a \times (K_b^0)^b$$

- Le signe de $\Delta_r G$ donne le sens de la réaction :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= 0 \Rightarrow \text{équilibre établi} \\ \Delta_r G &< 0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens (1)} \\ \Delta_r G &> 0 \Rightarrow \text{évolution dans le sens (2)} \end{aligned}$$

- Loi de VAN'T HOFF :

$$\text{Un équilibre chimique se déplace spontanément dans le sens qui s'oppose à toute variation isobare de température.}$$

- Loi de LE CHÂTELIER :

$$\text{Un équilibre chimique se déplace spontanément dans le sens qui s'oppose à toute variation isotherme de pression.}$$

- Modification de la composition :

$$\text{Si } \frac{\partial \ln Q}{\partial n_i} > 0, \text{ un ajout de } n_i \text{ moles de l'espèce } X_i \text{ déplace l'équilibre dans le sens (2).}$$