

Signification du signe de certaines grandeurs de réaction

	Signification physique	>>0	<<0	≈0
ΔrH°	Chaleur de réaction par unité d'avancement à T et P constantes			
ΔrS°	Désordre engendré par la réaction			
$\Delta rG =$	Sens d'évolution : $\Delta rG \frac{d\xi}{d\xi} \leq 0$			
ΔrG°	Caractérise l'équilibre			

	Signification physique	> 10^4	< 10^{-4}	≈1
K°	Caractérise l'équilibre			

• **Calcul de ΔrH° : Loi de Hess**

$$\Delta rH^\circ = \sum_i v_i \Delta_f H^\circ_i$$

Faire 1 cycle de Born Haber

• **Calcul de ΔrS° :**

$$\Delta rS^\circ = \sum_i v_i S_{mi}^\circ$$

• **Calcul de G : $G(T, P, ni) = \sum_i ni \times \mu_i$**

• **Calcul de dG (ou ΔG en intégrant)**

$$\text{Alors } dG = -SdT + VdP + \sum_{ni} \mu_i \times dni = -SdT + VdP + \sum_{ni} v_i \mu_i \times d\xi$$

Avec $\mu_i(T, P, nj) = \left(\frac{\partial G}{\partial ni} \right)_{T, P, nj \neq i} = G_{mi}$ le potentiel chimique i

• **Calcul de ΔrG :**

Définition $\Delta rG = -\frac{T \times \delta_c S}{d\xi} \Rightarrow \Delta rG d\xi = -T \times \delta_c S \leq 0$: principe d'évolution

Calcul : $\Delta rG = \sum_i v_i \mu_i = \Delta rG^\circ + RT \ln Q = RT \times \ln \left(\frac{Q(a_i)}{K^\circ(T)} \right)$ où $Q = \prod_i a_i^{v_i}$

• **Calcul de ΔrG° :**

$$\Delta rG^\circ = \Delta rH^\circ - T \Delta rS^\circ$$

$$\Delta rG^\circ = -RT \ln(K^\circ)$$

Ou en intégrant Gibbs Helmholtz : $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta rG^\circ}{T} \right)_{p, ni} = -\frac{\Delta rH^\circ}{T^2}$

$$\Delta rG^\circ = \sum_i v_i \mu_i^\circ$$

• **Calcul de K° :**

$$K^\circ = \exp \left(-\frac{\Delta rG^\circ(T)}{RT} \right) = \prod_i a_{i, eq}^{v_i}$$

Ou en intégrant la loi de Van't Hoff $\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta rH^\circ(T)}{RT^2}$

• **Déplacement d'équilibre**

Influence de T : loi de Van't Hoff

	Favorisée thermodynamiquement	Favorisée cinétiquement	Conséquence
Endothermique			
Exothermique			

Influence de P : loi de le Chatelier

	Favorisée thermodynamiquement	Favorisée cinétiquement	Conséquence
$\sum_i v_{igaz} < 0$			
$\sum_i v_{igaz} > 0$			

- Calcul des μ_i

	gaz	Cd,mélange	Cd,soluté
ES	<ul style="list-style-type: none"> • Pur $y_i=1$ • gaz parfait • à T • sous $P=P^0$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Pur $x_i=1$ • Dans le même état physique (L ou S) • à T • sous $P=P^0$ 	<ul style="list-style-type: none"> • Solution infiniment diluée • extrapolée à $C_i=C^{\circ}$ • à T • sous $P=P^0$
a_i	P_i/P°	x_i	C_i/C°
μ_i	$\mu_i^{\circ}(T, gp) + RT \times \ln\left(\frac{P_i}{P^{\circ}}\right)$	$\mu_i^*(T, P, cd) + RT \times \ln(x_i)$ $\mu_i^{\circ}(T, cd) + \int_{P^{\circ}}^P V_{m,i}^* dP + RT \times \ln(x_i)$	$\mu_i^{\circ}(T, P, cd) + RT \times \ln\left(\frac{C_i}{C^{\circ}}\right)$ $\mu_i^{\circ}(T, cd) + \int_{P^{\circ}}^P V_{m,i}^{\circ} dP + RT \times \ln\left(\frac{C_i}{C^{\circ}}\right)$
	$\mu_i^{\circ}(T, gp) + RT \times \ln(a_i)$	$\mu_i^*(T, P, cd) + RT \times \ln(a_i)$ $\mu_i^{\circ}(T, cd) + \int_{P^{\circ}}^P V_{m,i}^* dP + RT \times \ln(a_i)$	$\mu_i^{\circ}(T, P, cd) + RT \times \ln(a_i)$ $\mu_i^{\circ}(T, cd) + \int_{P^{\circ}}^P V_{m,i}^{\circ} dP + RT \times \ln(a_i)$
		$\mu_i^{\text{ref}}(T, P, cd) + RT \times \ln(a_i)$ $\mu_i^{\text{refo}}(T, cd) + \int_{P^{\circ}}^P V_{m,i}^{\text{ref}} dP + RT \times \ln(a_i)$ $\approx \mu_i^{\text{refo}}(T, cd) + RT \times \ln(a_i)$ ssi le terme integral est négligeable	
		$\mu_i \approx \mu_i^{\circ}(T) + RT \times \ln(a_i)$ ssi le terme integral est négligeable ES à bien définir	