

Signification du signe de certaines grandeurs de réaction

	Signification physique	>>0	<<0	≈0
$\Delta_r H^\circ$	Chaleur de réaction par unité d'avancement à T et P constantes			
$\Delta_r S^\circ$	Désordre engendré par la réaction			
$\Delta_r G =$	Sens d'évolution : $\Delta_r G d\xi \leq 0$			
$\Delta_r G^\circ$	Caractérise l'équilibre			

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

• **Calcul de $\Delta_r H^\circ$: Loi de Hess**

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ_i$$

Faire 1 cycle de Born Haber

• **Calcul de $\Delta_r S^\circ$:**

$$\Delta_r S^\circ = \sum_i \nu_i S_{mi}^\circ$$

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

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

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

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

• **Calcul de $\Delta_r G$:**

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

$$\text{Calcul : } \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = RT \times \ln \left(\frac{Q(a_i)}{K^\circ(T)} \right) \text{ où } Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

• **Calcul de $\Delta_r G^\circ$:**

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = - RT \ln(K^\circ)$$

$$\text{Ou en intégrant Gibbs Helmholtz : } \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right)_{p, ni} = \frac{-\Delta_r H^\circ}{T^2}$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

• **Calcul de K° :**

$$K^\circ = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT} \right) = \prod_i a_{i,eq}^{\nu_i}$$

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

• **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
$\sum_i \nu_{igaz} < 0$			
$\sum_i \nu_{igaz} > 0$			

• 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	$\mu_i^\circ(T,gp) + RT \times \ln\left(\frac{P_i}{P^\circ}\right)$	$\mu_i^*(T,\mathbf{P},cd) + RT \times \ln(x_i)$ $\mu_i^\circ(T,cd)+\int_{P^\circ}^P V_{m,i}^* dP + RT \times \ln(x_i)$	$\mu_i^\infty(T,\mathbf{P},cd)+RT \times \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)$ $\mu_i^{\infty\circ}(T,cd)+\int_{P^\circ}^P V_{m,i}^\infty dP + RT \times \ln\left(\frac{C_i}{C^\circ}\right)$
	$\mu_i^\circ(T,gp) + RT \times \ln(a_i)$	$\mu_i^*(T,\mathbf{P},cd) + RT \times \ln(a_i)$ $\mu_i^\circ(T,cd)+\int_{P^\circ}^P V_{m,i}^* dP + RT \times \ln(a_i)$	$\mu_i^\infty(T,\mathbf{P},cd) + RT \times \ln(a_i)$ $\mu_i^{\infty\circ}(T,cd)+\int_{P^\circ}^P V_{m,i}^\infty dP + RT \times \ln(a_i)$
		$\mu_i^{ref}(T,\mathbf{P},cd) + RT \times \ln(a_i)$ $\mu_i^{ref\circ}(T,cd)+\int_{P^\circ}^P V_{m,i}^{ref} dP + RT \times \ln(a_i)$ $\approx \mu_i^{ref\circ}(T,cd) + RT \times \ln(a_i)$ 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		