

## Formulaire : chimie

3 avril 2013

## 1 Le potentiel chimique

□ DÉFINITION – Le potentiel chimique  $\mu_i$  d'une espèce  $i$  d'un système thermodynamique à l'équilibre est défini par

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.1)$$

□ PROPRIÉTÉ DU POTENTIEL – Pour une enceinte adiabatique contenant deux compartiments  $\alpha$  et  $\beta$  séparés par une paroi  $i$ -perméable, on a à l'équilibre

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} \quad (1.2)$$

□ VARIATION AVEC  $P$  – Le lemme de SCHWARZ appliqué à la différentielle de l'enthalpie libre donne pour un corps pur

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,n_i} = V_m \quad (1.3)$$

□ VARIATION AVEC  $T$  – De la même façon, pour un corps pur

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -S_m \quad (1.4)$$

□ AUTRE EXPRESSION – La variation de  $\mu$  avec  $T$  peut aussi s'écrire en fonction de l'enthalpie

$$\frac{\partial \left( \frac{\mu}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{H_m}{T^2} \quad (1.5)$$

□ THÉORÈME D'EULER – Dans une solution quelconque

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (1.6)$$

□ RELATION DE GIBBS-DUHEM – Elle introduit une nouvelle relation de dépendance dans le système :

$$\sum n_i d\mu_i = -SdT + VdP \quad (1.7)$$

□ POTENTIEL CHIMIQUE D'UN GAZ PARFAIT – Si  $\mu^0(T)$  est le potentiel du corps pur dans l'état standard ( $P = P^0$ ), alors

$$\mu(T,P) = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{P}{P^0} \right) \quad (1.8)$$

□ POTENTIEL CHIMIQUE D'UN MÉLANGE IDÉAL DE GAZ PARFAITS – Pour une espèce  $i$  de pression partielle  $P_i$  dans un mélange idéal de gaz parfaits,

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \left( \frac{P_i}{P^0} \right) \quad (1.9)$$

□ ACTIVITÉ – Après simplifications, la potentiel chimique d'une espèce s'exprime uniquement en fonction de la température et de son activité  $a_i$ . Plus précisément,

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i) \text{ avec } a_i = \begin{cases} \frac{P_i}{P^0} & \text{si } i \text{ est un gaz} \\ 1 & \text{si } i \text{ est une phase condensée pure} \\ x_i & \text{si } i \text{ est un dans un mélange de phases condensées} \\ 1 & \text{si } i \text{ est le solvant} \\ \frac{c_i}{c^0} & \text{si } i \text{ est un soluté} \end{cases} \quad (1.10)$$

## 2 Application ds principes de la thermodynamique à l'étude des réactions chimiques

□ CONSERVATION DE LA MATIÈRE DANS UNE RÉACTION – Tous les  $dn_i$  s'expriment en fonction de leur coefficient stœchiométrique algébrique  $\nu_i$  et de l'avancement  $\xi$  de la réaction

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (2.1)$$

□ GRANDEUR DE RÉACTION – À une grandeur extensive  $X$  on associe la grandeur  $X$  de réaction  $\Delta_r X$  définie par

$$\Delta_r X = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P} \quad (2.2)$$

□ EXPRESSION EN FONCTION DES GRANDEURS MOLAIRES PARTIELLES – On peut exprimer  $\Delta_r X$  plus commodément :

$$\Delta_r X = \sum \nu_i X_i \text{ avec } X_i = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (2.3)$$

□ RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTES GRANDEURS UTILES À L'ÉTUDE DES RÉACTIONS CHIMIQUES – Sont ici données les relations entre  $G$ ,  $H$ ,  $S$  et  $C_p$ . Les mêmes relations sont valables pour les familles des  $X_i$ ,  $X_i^0$ ,  $\Delta_r X_i$  et  $\Delta_r X^0$  :

$$G = H - TS, \frac{\partial G}{\partial T} = -S, \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}, \frac{\partial H}{\partial T} = C_p \text{ et } \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_p}{T} \quad (2.4)$$

□ ENTHALPIE DE RÉACTION – Avec les hypothèses simplificatrices, on a pour toutes les réactions

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0 \quad (2.5)$$

□ VARIATION ÉLÉMENTAIRE D'ENTHALPIE – Avec les hypothèses,  $H$  ne dépend pas de  $P$  et

$$dH = C_p dT + \Delta_r H^0(T) d\xi \quad (2.6)$$

□ ENTHALPIE DE CHANGEMENT D'ÉTAT D'UN CORPS PUR – On utilisera pour le changement de phase le formalisme d'une réaction chimique. L'enthalpie de réaction associée est la l'enthalpie de changement de phase ou chaleur latente :

$$\Delta_r H^0 = L(T) \quad (2.7)$$

□ RÉACTION MONOBARE – Pour une réaction monobare,  $\Delta H = Q$ . De plus, si  $T_i = T_f$ , alors

$$Q = \Delta_r H^0 \Delta \xi \quad (2.8)$$

□ RÉACTION ISOCHORE – Pour une réaction à volume constane, si on note  $n_g$  la quantité de gaz du système subissant la réaction,

$$Q = \Delta H - \Delta(n_g RT) \quad (2.9)$$

□ AFFINITÉ – L'affinité  $A$  d'un système dans lequel se produit une unique réaction entre les composants  $i$  est donnée par

$$A = - \sum \nu_i \mu_i \quad (2.10)$$

□ ENTROPIE CRÉE – Sous les mêmes hypothèses que (2.10), le terme de source d'entropie est

$$\frac{\delta S_i}{dt} = \frac{A}{T} \dot{\xi} \quad (2.11)$$

□ CRITÈRE D'ÉVOLUTION SPONTANÉE – L'évolution spontanée d'un système est telle que

$$A \dot{\xi} \geq 0 \quad (2.12)$$

□ ÉQUILIBRE CHIMIQUE – Il est atteint si et seulement si

$$A = 0 \quad (2.13)$$

□ EXPRESSION DE  $\Delta_r G$  – Si  $Q$  est le quotient de réaction, alors

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln(Q) \quad (2.14)$$

□ ENTHALPIES DE FORMATION – Si  $\Delta_f H_i^0$  est l'enthalpie standard de formation du composé dans son état standard à la température considérée, on a

$$\Delta_r H^0 = \sum \nu_i \Delta_f H_i^0 \quad (2.15)$$

□ CONSÉQUENCE DU PRINCIPE DE NERNST – Pour tout constituant  $i$  dans n'importe quelle phase,

$$S_i^0(T) > 0 \quad (2.16)$$

### 3 Équilibre chimique

□ LOI D'ACTION DE MASSE – À l'équilibre chimique tel qu'il a été défini (équilibre normal dans lequel il reste un peu de tous les réactants), on a

$$Q_e = K^0(T) \text{ où } K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) \quad (3.1)$$

□ EXPRESSION DE  $\Delta_r G$  – On tire de (2.14) et de (3.1) la formule

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K^0}\right) \quad (3.2)$$

□ RELATION DE VAN T'HOFF – La variation de  $K^0$  avec  $T$  est telle que

$$\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (3.3)$$

### 4 Équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires

□ CONDITION D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE – Elle vient du fait que, à l'équilibre,

$$\mu_{\text{liquide}}(T, P) = \mu_{\text{vapeur}}(T, P) \quad (4.1)$$

□ ENTROPIE MOLAIRE DE CHANGEMENT DE PHASE – Elle est, pour un corps pur changeant de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  :

$$\Delta S_{m, \alpha \rightarrow \beta} = \frac{L}{T} \quad (4.2)$$

□ RELATION DE CLAPEYRON – Elle s'écrit pour le changement de phase d'un corps pur :

$$L_{\alpha \rightarrow \beta} = T(V_{m, \beta} - V_{m, \alpha}) \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} \quad (4.3)$$

□ LOI DE RAOULT – Pour un mélange binaire de deux constituants totalement miscibles en phase liquide,

$$P_i = P_{\text{sat}, i}(T) x_{i, \ell} \quad (4.4)$$

### 5 Oxydoréduction

□ FORCE ÉLECTROMOTRICE – La force électromotrice algébrique d'une pile  $AB$  écrite dans ce sens (l'électrode  $A$  est à gauche) est

$$E = e_{AB} \quad (5.1)$$

□ RÉACTION ASSOCIÉE – La réaction associée à une pile  $AB$  écrite dans ce sens est



□ RELATION ÉLECTROTHERMODYNAMIQUE – Si  $n$  est le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (5.2) et  $\Delta_r G$  l'enthalpie libre de réaction associée, alors on a

$$E = -\frac{\Delta_r G}{n\mathcal{F}} \quad \text{avec} \quad \mathcal{F} = 96500 \text{ C mol}^{-1} \quad (5.3)$$

□ POTENTIELS STANDARD – Les deux seuls potentiels standard à connaître sont

$$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \quad E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \quad (5.4)$$

Bon courage pour apprendre ces 37 formules !