

$$\mu_i = G_{m,i} = (\partial G / \partial n_i)_{T,P,n_{j \neq i}}$$

$$G = \sum n_i \cdot \mu_i$$

(Euler)

potentiel chimique  $\mu_i$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$(\partial G / \partial \xi)_{T,P}$$

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \Delta_r G \cdot d\xi$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \cdot \ln Q_r$$

$$Q_r = \prod a_i^{v_i}$$

quotient réactionnel

$$\Delta_r G = RT \cdot \ln(Q_r / K^\circ)$$

$$\Delta_r G = \sum v_i \cdot \mu_i$$

**ENTHALPIE LIBRE G**

**ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION  $\Delta_r G$**

**2<sup>ème</sup> PRINCIPE**  
Système siège de réaction(s) chimique(s)

**CONDITION ÉQUILIBRE**

$$\Delta_r G = 0$$

Loi d'Action des Masses (LAM)

$$Q_{eq} = \prod a_{i,eq}^{v_i} = K^\circ(T)$$

constante d'équilibre

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

enthalpie libre standard de réaction

renseigne sur position équilibre

$K^\circ \gg 1$  ;  $\Delta_r G^\circ < 0$  en faveur sens direct

$K^\circ \ll 1$  ;  $\Delta_r G^\circ > 0$  en faveur sens indirect

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

renseigne sur désordre

$\Delta_r S^\circ > 0$  augmentation désordre

$\Delta_r S^\circ < 0$  augmentation ordre

hypothèse Ellingham  
 $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  indép. de T

$$\Delta_r S^\circ(298) = \sum v_i \cdot S^\circ_{m,i}$$

entropie standard de réaction

renseigne sur transfert thermique Q

$\Delta_r H^\circ > 0$  endothermique

$\Delta_r H^\circ < 0$  exothermique

$\Delta_r H^\circ \approx 0$  athermique

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum v_i \cdot \Delta_f H^\circ_i$$

enthalpie standard de réaction

**CONDITION ÉVOLUTION SPONTANÉE**

conséquence du 2<sup>ème</sup> principe

$$\Delta_r G \cdot d\xi < 0$$

$\Delta_r G < 0 \rightarrow d\xi > 0 \rightarrow$  évolution sens direct

$\Delta_r G > 0 \rightarrow d\xi < 0 \rightarrow$  évolution sens indirect

influence de P négligée  
phase condensée prise en compte de P

- $a_i$  : activité de l'espèce i
- $a_i = P_i / P^\circ$  (gaz)
- $a_i = [A_i] / c^\circ$  (soluté)
- $a_i = x_i$  (solution idéale)
- $a_i = 1$  (solvant, phase condensée pure)

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^\circ(T) + V_{m,i} \cdot (P - P^\circ) + RT \cdot \ln x_i$$