

## Le formulaire du thermochimiste distingué

Pour une réaction isotherme :  $H_f - H_i = \Delta_r H^\circ(T) \times \xi$

Pour une réaction isotherme isobare :  $Q = \Delta_r H^\circ(T) \times \xi$

Pour une réaction adiabatique isobare :  $\Delta_r H^\circ(T_{\text{init}}) \times \xi + \int_{T_{\text{init}}}^{T_{\text{final}}} C_{P, \text{final}} dT = 0$

$$G \triangleq H - TS \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right|_P = -\frac{H}{T^2} \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \triangleq C_P \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \frac{C_P}{T} \quad (5)$$

$$dG \triangleq -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$$

$$G = \sum n_i \mu_i$$

$$\mu_i \triangleq \mu_i^\circ(T) + RT \ln a_i$$

$$a_i = \frac{P_i}{P^\circ} \text{ (gaz parfait) ou } \frac{[A_i]}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \text{ (soluté très dilué)}$$

ou 1 (phase condensée pure ou solvant)

$$\Delta_r G \triangleq \left. \frac{\partial G}{\partial \xi} \right|_{T,P}$$

$$\Delta_r G^\circ(T) \triangleq \sum \nu_i \mu_i^\circ \text{ se généralise en } \Delta_r X^\circ(T) \triangleq \sum \nu_i X_{i,m}^\circ$$

$$\Delta_r X^\circ(T) = \sum \nu_i \Delta_f X^\circ$$

$$K^\circ(T) \triangleq \exp \left( -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

$$\frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \quad (\text{Van't Hoff})$$

$$Q_r \triangleq \prod a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G = \sum \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r = RT \ln \frac{Q_r}{K^\circ}$$

Les relations (1) à (5) sont utilisables pour les grandeurs standard molaires d'une espèce chimique ou pour les grandeurs standard de réaction : on y remplace  $(G, H, S, C_P)$  par  $(\mu^\circ, H_m^\circ, S_m^\circ, C_{P,m}^\circ)$  ou par  $(\Delta_r G^\circ, \Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ, \Delta_r C_P^\circ)$  et la dérivée partielle par rapport à  $T$  par une dérivée ordinaire.

Le symbole  $\triangleq$  est utilisé dans les formules servant de définition. Dans l'ordre :

- enthalpie libre  $G$  (1),
- capacité thermique à pression constante  $C_P$  (4),
- potentiel chimique  $\mu_i$ ,
- potentiel chimique standard  $\mu_i^\circ$  et activité  $a_i$ ,
- enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$ ,
- enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$  et plus généralement fonctions standard de réaction  $\Delta_r X^\circ$  avec  $X = H, C_P, S, \dots$ ,
- constante d'équilibre  $K^\circ(T)$ ,
- quotient réactionnel  $Q_r$ .