

Relations importantes de thermochimie

1^{er} principe de la thermo (conservation de l'énergie)

$$\text{À } T \text{ et } P \text{ constants : } \Delta_r H^\circ(T) \xi_f = Q$$

$$\Delta_r H^\circ(T) < 0 \Rightarrow \text{exothermique}$$
$$\Delta_r H^\circ(T) > 0 \Rightarrow \text{endothermique}$$

2^{ème} principe de la thermo (évolution)

Postulat : toute transformation chimique est irréversible : $\delta S_c > 0$

$$\text{À } T \text{ et } P \text{ constants : } \Delta_r G(T, P, \xi) d\xi = -T \delta S_c < 0 \quad \text{Critère d'évolution spontanée}$$

Loi de Hess :
$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$$

Loi de Guldberg - Waage :
$$Q_r(\text{eq}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right)$$

Lois de Kirchhoff :

$$(1) \frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT} = \Delta_r C_p^\circ(T) \quad (2) \frac{d\Delta_r S^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T}$$

Loi de Van't Hoff thermodynamique :
$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

À l'équilibre chimique :
$$\Delta_r G(T, P, \xi) = 0 \Rightarrow Q_r(\text{eq}) = K^\circ(T)$$

Définition de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G(T, P, \xi) = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\circ(T, P, \xi) + RT \ln Q_r$$

Définition du potentiel chimique :
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

Cas idéaux

- GP pur : $\mu_k(T, P) = \mu_k^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)$
- Mélange de GP purs considéré idéal : $\mu_k(T, P) = \mu_k^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{P_k}{P^{\circ}}\right)$
 $= \mu_k^{\circ}(T) + RT \ln\left(\frac{\alpha_k P}{P^{\circ}}\right)$ Loi de Henry
 $= \underbrace{\mu_k^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)}_{\mu_k^*(T, P)} + RT \ln \alpha_k$
- Phases condensées idéales : $\mu_k(T, P) = \mu_k^*(T, P) + RT \ln \alpha_k$

Relation utile pour l'osmose :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{n} = V_m$$

Propriétés colligatives des solutions Lois de Raoult.

Loi de l'ébulliométrie : Pour un solvant s contenant un soluté σ , l'élévation de la température d'ébullition est proportionnelle à la fraction molaire du soluté (noté x_σ) :

$$\Delta T_{\text{vap}} = K_{\text{eb}} \cdot x_\sigma$$

ΔT_{vap} : élévation de la température d'ébullition du solvant (en K)

$$K_{\text{eb}} = \frac{R T_{\text{vap}}^2}{\Delta_{\text{vap}} H} \rightarrow \text{Constante ébullioscopique}$$

$\Delta_{\text{vap}} H$: enthalpie de vaporisation du solvant pur

Loi de la cryométrie : Pour un solvant s contenant un soluté σ , l'abaissement de la température de solidification est proportionnel à la fraction molaire du soluté.

$$\Delta T_{\text{fus}} = K_{\text{cry}} \cdot x_\sigma$$

ΔT_{fus} : abaissement de la température de fusion du solvant (en K)

$$K_{\text{cry}} = \frac{R T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H} \rightarrow \text{Constante cryoscopique}$$

$\Delta_{\text{fus}} H$: enthalpie de fusion du solvant pur

Loi de la tonométrie : Pour un solvant s contenant un soluté σ , l'abaissement relatif de la pression de vapeur saturante du solvant est égal à la fraction molaire de soluté.

$$\frac{\Delta p^{\text{sat}}}{p^{\text{sat}}} = x_\sigma$$

↓

Δp^{sat} : abaissement absolu de la pression de vapeur saturante du solvant pur

Abaissement relatif de la pression de vapeur saturante du solvant en présence de soluté

Remarque : loi valable pour une même température